

**КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА**

**Інститут високих технологій**

Затверджую  
Проректор з наукової роботи Київського  
національного університету імені Тараса  
Шевченка



Ганна ТОЛСТАНОВА

«15» 00 2021

**ПРОГРАМА**

Додаткового вступного іспиту до аспірантури зі спеціальності

**102 Хімія**

**ОНП "Молекулярний дизайн та синтез"**

Київ – 2021

Упорядники: 02.00.03 - І.В. Комаров, О.М.Шиванюк;

## ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА

Програма вступного іспиту для підготовки аспірантів складена відповідно до освітньо-наукової програми підготовки докторів філософії за спеціальністю «Хімія» і відображає основні компоненти дисциплін, що входять до загального курсу підготовки. Метою вступного іспиту є визначення рівня теоретичної та практичної підготовки абітурієнта, визначення відповідності знань, умінь і навичок вимогам навчання в аспірантурі за обраним напрямом підготовки, їх готовності освоїти вибрану програму підготовки, виявити наукові інтереси і потенційні можливості у сфері науково-дослідної роботи. Завдання програми - дати уявлення вступникам до аспірантури про необхідний об'єм і зміст розділів і тем, які необхідні для вивчення і підготовки.

Вступний іспит до аспірантури складається з 2-х етапів. 1-й етап проводиться в письмово-усній формі. Вступнику пропонується 4 запитання в межах наведеної нижче програми, на які він/вона дає письмові відповіді, і потім усно захищає ці відповіді у співбесіді з екзаменаційною комісією. Максимальна кількість балів за 1-й етап - 80. Критерії оцінювання:

**0-39 балів («незадовільно»):** Вступник допускає грубі помилки у володінні навчальним матеріалом, має фрагментарні знання без системного розуміння вивченого, не в змозі робити узагальнення, висновки, адекватно застосовувати теоретичні знання при розв'язанні задач.

**40-60 балів («задовільно»):** Вступник в цілому володіє основним змістом навчального матеріалу, може застосовувати теоретичні знання при розв'язанні задач, але без глибокого всебічного аналізу, обґрунтування та аргументації, допускаючи при цьому суттєві неточності та помилки; має ускладнення під час виділення суттєвих ознак вивченого, виявлення причинно-наслідкових зв'язків і формулювання узагальнень та висновків. Практичні/розрахункові завдання більш як наполовину вирішені.

**60-70 балів («добре»):** Вступник достатньо повно володіє навчальним матеріалом, обґрунтовано його викладає під час усних виступів та письмових відповідей, в основному розкриває зміст теоретичних питань та практичних завдань, але при аналізі складних питань не вистачає достатньої глибини та аргументації, допускаються окремі несуттєві неточності та незначні помилки. Практичні/розрахункові завдання вирішені

більш як на 75 відсотків. Вступник здатен виділяти суттєві ознаки вивченого, виявляти причинно-наслідкові зв'язки, формувати висновки і узагальнення, вільно оперувати фактами та відомостями, але може допускати окремі несуттєві помилки.

**70-80 балів («відмінно»):** Вступник в повному обсязі володіє навчальним матеріалом, вільно самостійно та аргументовано його викладає під час усних виступів та письмових відповідей, глибоко та всебічно розкриває зміст теоретичних питань та практичних/розрахункових завдань, здатен виділяти суттєві ознаки вивченого, виявляти причинно-наслідкові зв'язки, формувати висновки і узагальнення, вільно оперувати фактами та відомостями. Правильно вирішені усі розрахункові/практичні завдання.

2-й етап - презентація дослідницької пропозиції, яка оцінюється до 20 балів.

Дослідницька пропозиція – це авторський текст обсягом 4-5 стор., у якому викладено бажану тематику індивідуального дисертаційного дослідження вступника в аспірантуру, обґрунтовується його актуальність, коротко описується стан розробки у вітчизняній та зарубіжній науці; можливі шляхи розв'язання поставлених задач тощо. Дослідницька пропозиція оцінюватиметься за критеріями наукової новизни і оригінальності (60%), суспільно-економічної важливості або перспективності (20%), обґрунтованості та реальності її виконання за наявної матеріально-технічної бази (20%).

Максимальна сумарна кількість балів за вступний іспит (1 та 2 етап) становить **100 балів**.

### **Загальні відомості.**

Матерія та її характеристики. Електромагнітні хвилі та їх характеристики. Хімія як розділ сучасного природознавства. Спільні риси та відмінності хімії та фізики. Поняття енергії та її зв'язок з масою матеріальних об'єктів та з частотою електромагнітних хвиль.

Будова атома та періодичний закон.

Ядерно-електронні уявлення про будову матерії. Властивості протона, електрона та нейтрона.

Сильні та електромагнітні взаємодії, структура атомного ядра, ізотопи. Моделі атома Томсона та Резерфорда – експериментальне підґрунтя та недоліки. Теорія атома Бора,

її передбачення (спектральні серії, розміри орбіт, енергії іонізації) та обмеження. Ідея де Бройля та рівняння Шредінгера. Фізичний сенс хвильової функції (статистична інтерпретація). Одноелектронне рівняння Шредінгера, одноелектронні хвильові функції та їх граничні поверхні (атомні орбіталі). Основні властивості одноцентрових ядерно-електронних систем – енергія іонізації, енергія спорідненості до електрону, електронегативність (за Полінгом та Малікеном) ковалентні та ван дер Ваальсові радіуси. Основна проблема вирішення рівнянь Шредінгера для багатоелектронних систем. Багатоелектронні спін-орбіталі, детермінанти Слейтера, Принцип роботи ітераційного метода самоузгодженого поля (метод Хартрі та Хартрі-Фока). Сучасне формулювання періодичного закону, побудова електронних конфігурацій багатоелектронних атомів: принцип найменшої енергії, принцип Паулі, правило Гунда, правило Клечковського, електронні перескоки. Інтерпретація періодичної таблиці з точки зору квантової теорії.

Хімічний зв'язок.

Типи та основні властивості хімічного зв'язку (довжина, енергія, дипольний момент). Ковалентний зв'язок: Рівняння Шредінгера для багатоцентрових ядерно-електронних систем (молекул) і наближення Борна-Опенгеймера. Метод Релея-Рітца та метод МО ЛКАО. Електронна структура молекул  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $F_2$ ,  $CO$ ,  $NO$ ,  $CH_4$ ,  $H_2O$  з точки зору МО ЛКАО. Багатоцентрові ковалентні зв'язки. Метод молекулярних орбіталей Хюкеля. Правило Хюкеля та ароматичність. Метод валентних схем та теорія резонансу Полінга (гібридизація, делокалізація і т.ін.) та їх недоліки. Види методів розрахунку молекулярних структур та їх фізичне підґрунтя, переваги і недоліки.

Координаційний зв'язок. Теорія кристалічного поля. Спектрохімічний ряд, барвність та магнітні властивості комплексних сполук.

Нековалентні зв'язки. Класифікація та енергія нековалентних взаємодій. Водневий зв'язок: визначення, енергія та роль у функціонуванні біологічних молекул. Первинна, вторинна, третинна і четвертинна структура білка та роль нековалентних зв'язків у їх стабілізації. Спіралізація та суперспіралізація ДНК. Молекулярне розпізнавання – моделі ключ-замок та індукована відповідність. Молекулярне самоскладання. Структура та функція міоглобіну та гемоглобіну, алостеричне зв'язування.

Хімічна термодинаміка. Тепло, температура і теплоємність. Модель ідеального газу. Зв'язок внутрішньої енергії ідеального газу з температурою. Перший закон термодинаміки. Поняття ентропії. Внутрішня енергія, ентальпія, вільна енергія та термодинамічний потенціал, питомі величини та хімічний потенціал. Другий закон термодинаміки. Умови теплової, механічної та хімічної рівноваги замкненої системи.

Правило фаз Гіббса. Константа хімічної рівноваги та її зв'язок з хімічним потенціалом. Залежність константи хімічної рівноваги від температури (рівняння Гіббса-Гельмгольца). Принцип ле Шательє. Розчини, їх характеристики та властивості (концентрації, підвищення температури кипіння, пониження температури плавлення, осмотичний тиск). Типи розчинників та їх властивості. Розчини електролітів. Теорія електродисоціації Ареніуса та Дебая-Хюккеля. Кислоти і основи (теорії Бренстеда, Льюїса та ЖМКО). Надкислоти.

Хімічна Кінетика.

Швидкість хімічної реакції та її залежність від концентрації реагентів. Молекулярність та порядок реакції. Кінетичні рівняння першого і другого порядку. Кінетика багатостадійних процесів, принцип Боденштайна та рівняння Міхаеліса-Ментен для ензиматичного каталізу. Залежність швидкості реакції від температури – теорія зіткнень (рівняння Ареніуса) та теорія перехідного стану (рівняння Айрінга). Кінетична умова хімічної рівноваги та закон дії мас. Гомогенний та гетерогенний каталіз.

Фотохімія.

Діаграма Яблонського. Приклади фотохімічних реакцій.

Стереохімія.

Поняття про ізомерію хімічних сполук. Оптична ізомерія. R,S-номенклатура Кана Інгольда Прелога. Енантіомери та діастереомери. Геометрична ізомерія. Цис-транс та Z/E номенклатура геометричних ізомерів. Конформаційний аналіз – етан, пропан, бутан, циклопентан, циклогексан. Використання молекулярної механіки для проведення конформаційного аналізу. Атропоізомерія на прикладі амідів та похідних дифенілметану.

Фізико-хімічні методи дослідження.

Спектроскопічні, дифракційні методи дослідження, та методи, що базуються на перетворенні речовин, що досліджуються, в йони. Діапазони частот (довжин хвиль) для різних спектроскопічних методів дослідження (гама-резонансної спектроскопії, рентгенівській, фотоелектронній, електронній, коливальній, обертальній спектроскопії, методах ЕПР, ЯМР та ЯКР).

Основні принципи мас-спектрометрії. (Одиниці виміру і форми представлення мас-спектрів. Принципова блок-схема мас-спектрометра. Визначення бруutto-формули, виходячи з даних мас-спектрометрії: за допомогою точного значення маси молекулярного йону. Основні правила розшифрування мас-спектрів (азотне правило, правила фрагментації йонів). Характеристичні йони та характерні фрагментації (на прикладі основних класів органічних сполук – вуглеводнів, галогенпохідних вуглеводнів, спиртів.)

Фізичні принципи спектроскопії ЯМР та блок схема ЯМР спектрометра. Резонансна частота, хімічний зсув, спін-граткова та спін-спінова релаксація, константа спін-спінової взаємодії та фактори, що їх визначають. Ефект Оверхаузера, практичне застосування. Поняття про двовимірну спектроскопію ЯМР. Типи двовимірних спектрів. Типи задач у хімії і біології, що можуть бути розв'язані за допомогою двовимірних кореляційних спектрів. Обробка та аналіз спектрів за допомогою програмного забезпечення.

Детермінація поняття електронна спектроскопія. Електромагнітний спектр поглинання та його області. Зв'язок з іншими видами спектроскопії, зокрема з ІЧ спектроскопією. Енергія та частота електромагнітного випромінювання. Електронна, коливальна та обертальна складові енергії. Використання електронної спектроскопії для ідентифікації хімічних речовин та аналізу сумішей.

Теорія ІЧ-поглинання. Інтенсивність та характеристичність смуг ІЧ поглинання.

Основні принципи електронного парамагнітного резонансу. Інтерпретація ізотропних спектрів ЕПР. Спінові мітки в біомолекулах.

Хімія сполук вуглецю.

Карбокатиони, карбаніони, карбени, нітрени та вільні радикали. Властивості, структура, методи отримання. Таутомерія приклади та закономірності.

Механізми реакцій нуклеофільного заміщення біля тетракоординованого атома вуглецю. SN1, SN2, SNi. Приклади, кінетичні та стереохімічні докази, йонні пари в реакціях нуклеофільного заміщення. Поняття нуклеофільності та нуклеофугності.

Механізми реакцій електрофільного заміщення біля тетракоординованого атома вуглецю. SE1, SE2, SEi. Приклади, кінетичні та стереохімічні докази.

Механізми реакцій приєднання та циклоприєднання до подвійного зв'язку C=C. Правило Марковнікова та його сучасна інтерпретація.

Механізми реакцій відщеплення з утворенням подвійного зв'язку C=C. Правила Зайцева та Гофмана і їх сучасна інтерпретація.

Механізми реакцій електрофільного заміщення в ароматичних сполуках. Вплив замісників на орієнтацію електрофільного заміщення в бензольному кільці та його квантово-механічна інтерпретація. Електрофільне заміщення в нафталіні та гетероциклах (пірол, тіофен, фуран).

Кількісна оцінка електронних ефектів замісників. Рівняння Гамета і Тафта.

Механізми реакцій нуклеофільного заміщення в ароматичних сполуках. Вплив замісників на напрямок перебігу нуклеофільного заміщення в бензольному кільці та його квантово-механічна інтерпретація. Електрофільне заміщення в похідних піридину та хіноліну.

Механізми реакцій приєднання до кратних зв'язків вуглець-гетероатом (альдегіди, кетони, нітрили).

Реакції похідних карбонових кислот та їх механізми.

Механізми реакцій конденсації. Альдольна, кротонова конденсації, реакції Кньюенагеля, Манніха, фенол-формальдегідна конденсація.

Механізми електроциклічних реакцій та правила Вудварда-Гофмана. Термічні та фотохімічні процеси.

Перегрупування Гофмана, Лосеня, Курціуса, Арндта-Айстерта та Бекмана. Приклади та механізми.

Нобелівські реакції 1. Реакції Дільса-Альдера, Віттіга, Грін'єра.

Нобелівські реакції 2. Стереоселективний синтез: Окислення (реакція Шарплеса) та гідрогенування (реакція Нойорі).

Нобелівські реакції 3. Реакції Сузукі, Хека, Негіші, реакція метатезису олефінів.

Синтез складних молекул та ретросинтетичний підхід до планування органічного синтезу.

### СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Третьяков Ю.Д., Мартиненко Л.Н., Григорьев А.Н., Цивадзе А.Ю. Неорганическая химия, т 1,2 – М. Химия, 2001, 2006.
2. Шрайвер Д. , Эткилс, Неорганическая химия т. 1,2 – М. Мир 2004.
3. О.М. Степаненко, Л.Г. Рейтер, В.М Ледовских, С.В. Иванов «Загальна та неорганічна хімія» в 2ч. Київ: «Педагогічна преса» 2000.
4. Основы аналитической химии. Под ред. Ю.А. Золотова. В 2 кн. Общие вопросы. Методы разделения. Серия "Классический университетский учебник". Кн.1. М.: Высшая школа, 2004. - 360 с. Основы аналитической химии, Под ред. Ю.А. Золотова. В 2 кн. Методы химического анализа. Серия "Классический университетский учебник". Кн.2. М.: Высшая школа, 2004. - 504 с.
5. Марч Дж. Органическая химия: В 4 т. – М.: Мир, 1987-1988.
6. Чирва В. Я., Ярмолюк С. М., Толкачова Н. В., Земляков О. Є. Органічна хімія. Львів: БаК, 2009.
7. Ковтуненко В.О. Загальна стереохімія (2-е видання, перероблене). Підручник для студентів вищих навчальних закладів. К., Кондор, 2005.
8. Clayden J., Greeves N., Warren S., Wothers P. Organic Chemistry, 1st ed., OxfordUniversity Press, New York, 2001.
9. Яцимирський В.К. Фізична хімія.- К., Перун, 2005. 500с.
10. Гетьманчук Ю.П. Полімерна хімія. (ч. 1. Радикальна полімеризація).- К., 1999.
11. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения.- М., 1992.