### МИНОБРНАУКИ РОССИИ Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова

Институт фундаментальной и прикладной химии

**УТВЕРЖДАЮ** 

Декан факультета биологии и экологии

О.А. Маракаев «19» мая 2023 г.

Рабочая программа «Свободные радикалы в химии и биологии: строение, реакционная способность и методы исследования»

Направление подготовки 04.04.01 Химия

Направленность (профиль) «Физико-органическая и фармацевтическая химия»

Форма обучения очная

Программа одобрена на заседании института протокол № 7 от «17» апреля 2023 года

Программа одобрена НМК факультета биологии и экологии

протокол № 8 от «28» апреля 2023 года

#### 1. Цели освоения дисциплины

Целью освоения дисциплины является формирование у обучающихся представлений о строении и свойствах свободных радикалов, методах исследования химических процессов с их участием, а также роли гомолитических процессов, в частности, перекисного окисления, в жизнедеятельности организма.

### 2. Место дисциплины в структуре образовательной программы

Дисциплина относится к части, формируемой участниками образовательных отношений блока 1, является дисциплиной по выбору (Б1.В.ДВ.02.01). По содержанию и методически дисциплина связана с дисциплинами «Термодинамика и кинетика химических и биохимических процессов», «Компьютерное моделирование химических и биохимических процессов» и «Методы аналитических исследований».

Требования к входящим знаниям:

- знание основ физической химии, кинетики химических процессов;
- владение современными физико-химическими методами исследования.

Знания, полученные при изучении дисциплины, используются при подготовке магистерской диссертации и в дальнейшей научно-исследовательской работе.

## 3. Планируемые результаты обучения по дисциплине, соотнесенные опланируемыми результатами освоения образовательной программы

Процесс изучения дисциплины направлен на формирование следующих элементов компетенций в соответствии с ФГОС ВО, ОП ВО и приобретения следующих знаний, умений, навыков и (или) опыта деятельности:

Формируемая компетенция	Индикатор достижения компетенции	Перечень планируемых результатов обучения
(код и формулировка)	(код и формулировка)	ooy lemmi
	Профессиональные ко	мпетенции
ПК-5-н	ПК-5-н.3	Знать:
Способен выдвигать	Применяет методы	<ul> <li>механизмы химических и</li> </ul>
концепции	математической химии	биохимических процессов с участием
направленной	(компьютерное	свободных радикалов.
структурной	молекулярное	Уметь:
модификации	моделирование и QSAR)	<ul> <li>проводить кинетический анализ</li> </ul>
соединения-лидера в	для решения задач,	процессов окисления липидов в
зависимости от наличия	связанных с	присутствии антиоксидантов.
информации о его	прогнозированием	Владеть:
молекулярной мишени	возможности	<ul> <li>навыками проведения кинетического</li> </ul>
действия в организме.	взаимодействия	компьютерного моделирования
	химических соединений с	радикальных биохимических процессов
	биологической мишенью.	и анализа его результатов.
ПК-7-н	ПК-7-н.1	Знать:
Способен использовать	Выбирает методы	<ul> <li>основные методы исследования</li> </ul>
теоретические	исследования	свободных радикалов.
представления химии	закономерностей и	Уметь:
для анализа механизмов	механизмов химических	– анализировать литературные данные
химических реакций и	процессов,	с целью подбора оптимальных методов
реакционной	интерпретирует и	исследования свободных радикалов;
способности	анализирует полученные	<ul> <li>применять стабильные радикалы для</li> </ul>
органических	результаты.	исследования кинетики и механизма
соединений.		цепных процессов.

	Владеть: - кинетическими приемами и методами
	исследования элементарных реакций
	свободных радикалов;
	<ul> <li>навыками использования косвенных</li> </ul>
	методов определения свободных
	радикалов.
ПК-7-н.2	Знать:
Проводит анализ связи	– взаимосвязь структуры и свойств
строения с реакционной	свободных радикалов.
способностью	Уметь:
органических	<ul> <li>проводить кинетический анализ</li> </ul>
соединений, выявляет	химических процессов с участием
корреляции «структура –	свободных радикалов;
реакционная	<ul> <li>проводить корреляционный анализ</li> </ul>
способность».	реакционной способности радикалов и
	антиоксидантов.
	Владеть навыками:
	<ul> <li>– анализа реакционной способности</li> </ul>
	свободных радикалов.

**4. Объем, структура и содержание дисциплины** Общая трудоемкость дисциплины составляет 5 зачетных единиц, 180 акад. ч.

№ п/п	Темы (разделы) дисциплины, их содержание	стр	вк (1	_	я сам боту с х тру, цемич	юстоя студен цоемн нески	ятель нтов, кость х час	ную	Формы текущего контроля успеваемости Форма промежуточной аттестации (по семестрам) Формы ЭО и ДОТ (при наличии)	
		Семестр	лекции	практические	лабораторные	консультации	аттестационные испытания	самостоятельная работа		
1	Строение и свойства свободных радикалов.	2	4	6				25	Решение задач	
2	Реакции генерирования свободных радикалов.	2	2	4				15	Решение задач	
3	Стабильные радикалы.	2	4	4		1		25	Опрос	
4	Методы исследования свободных радикалов.	2	4	6				30	Опрос, контрольная работа	
5	Свободные радикалы в жизнедеятельности организма. Окислительный стресс.	2	4	6		1		30	Опрос, защита реферата	
		_		·			0,3	8,7	Зачет	
	ИТОГО		18	26		2	0,3	133,7		

### 4.1 Информация о реализации дисциплины в форме практической подготовки

### Информация о разделах дисциплины и видах учебных занятий, реализуемых в форме практической подготовки

<b>№</b> п/п	Темы (разделы) дисциплины, их содержание	ŢŢ	ВК (1	люча раб и и в акад	я сам боту с х тру	остоя тудеі цоемі іески	кость х час	ную	Место проведения занятий в форме практической подготовки
		Семестр	лекции	практические	лабораторные	консультации	аттестационные писпытания	самостоятельная работа	
1	Строение и свойства свободных радикалов.	2		6					Факультет биологии и экологии ЯрГУ
2	Реакции генерирования свободных радикалов.	2		4					Факультет биологии и экологии ЯрГУ
3	Стабильные радикалы.	2		4					Факультет биологии и экологии ЯрГУ
4	Методы исследования свободных радикалов.	2		6					Факультет биологии и экологии ЯрГУ
5	Свободные радикалы в жизнедеятельности организма. Окислительный стресс	2		6					Факультет биологии и экологии ЯрГУ
	итого			26					

#### Содержание разделов дисциплины

#### 1. Строение и свойства свободных радикалов

- 1.1. Введение. Открытие свободных радикалов.
- 1.2. Пространственная структура радикалов. Энергии диссоциации связей и энтальпии образования радикалов. Магнитные свойства свободных радикалов.
- 1.3. Специфика жидкофазных радикальных реакций. Диффузионно-контролируемые реакции. Рекомбинация и диспропорционирование радикалов.
- 1.4. Мономолекулярные реакции свободных радикалов (изомеризация, распад).
- 1.5. Реакции радикального отрыва. Реакции замещения. Реакции бирадикалов. Реакции радикального присоединения.
- 1.6. Линейные корреляции в радикальной химии. Параболическая модель бимолекулярной радикальной реакции. Триплетное отталкивание. Стерический и полярный фактор. Мультидипольное взаимодействие.

### 2. Реакции генерирования свободных радикалов

- 2.1. Инициаторы свободно-радикальных реакций. Механизмы распада инициаторов. Клеточный эффект.
- 2.2. Влияние внешних условий на мономолекулярный распад инициаторов. Кинетика распада. Цепной распад инициаторов.
- 2.3. Бимолекулярные реакции генерирования радикалов. Реакции углеводородов с озоном, диоксидом азота, молекулярным хлором. Генерирование радикалов при автоокислении углеводородов.

- 2.4. Окислительно-восстановительные реакции генерирования радикалов. Распад пероксида водорода и гидропероксидов на радикалы под действием ионов металлов переменной валентности. Реакции ионов переменной валентности с окисляемым соединением.
- 2.5. Фотохимическое разложение молекул. Фотосенсибилизация. Радиационно-химическое инициирование. Генерирование атомов и радикалов электроразрядом.

### 3. Стабильные радикалы

- 3.1. Понятие стабильных радикалов. Открытие стабильных радикалов.
- 3.2. Основные классы стабильных радикалов. Углеводородные, феноксильные, нитроксильные радикалы.
- 3.3. Реакционная способность стабильных радикалов. Парамагнитный катализ цис-трансизомеризации стабильными радикалами. Присоединение стабильных радикалов к двойной связи. Реакции замещения с участием стабильных радикалов.
- 3.4. Свойства нитроксильных радикалов. Кислотно-основные, химические свойства нитроксильных радикалов. Окислительно-восстановительные процессы в триаде гидроксиламин нитроксильный радикал оксоаммониевый катион. Биологическая активность: супероксиддисмутазная и противоопухолевая активность.
- 3.5. Применение нитроксильных радикалов. Нитроксильные радикалы как ингибиторы процессов полимеризации и окисления. Механизмы регенерации нитроксильных радикалов. Методы спиновых меток, спиновых зондов и спиновых ловушек. Практическое применение нитроксильных радикалов: усилители контраста в МРТ, источники тока, применение в органическом синтезе. Живая полимеризация.

#### 4. Методы исследования свободных радикалов

- 4.1. Исследование структуры и свойств свободных радикалов методом спектроскопии ЭПР. Параметры спектров ЭПР. Форма и ширина линий спектров ЭПР. Сверхтонкое взаимодействие. Спиновая плотность в радикалах. Обнаружение свободных радикалов методом спиновых ловушек.
- 4.2. Спектроскопия ЯМР как метод исследования свободных радикалов. Парамагнитные сдвиги в спектрах ЯМР и ядерная релаксация в радикалах и их комплексах. ЯМР в стабильных радикалах. ЯМР в парамагнитных комплексах радикалов.
- 4.3. Прочие методы исследования свободных радикалов. Хемилюминесценция как метод исследования кинетики реакций пероксидных радикалов. УФ-спектры поглощения свободных радикалов. ИК-спектроскопия свободных радикалов. Масс-спектрометрия свободных радикалов. Потенциалы ионизации свободных радикалов.
- 4.4. Методы исследования реакций с участием радикалов. Струевые методы. Постоянная, ускоренная и остановленная струи. Применение струевых методов. Импульсный фотолиз и импульсный радиолиз.

### 5. Свободные радикалы в жизнедеятельности организма. Окислительный стресс

- 5.1. Перекисное окисление липидов и окислительный стресс. Цепной механизм перекисного окисления. Продукты неферментативного окисления ненасыщенных жирных кислот. Роль соединений железа в перекисном окислении липидов.
- 5.2. Ингибирование перекисного окисления липидов антиоксидантами. Механизм действия фенольных антиоксидантов. Действие антиоксидантов на кинетику перекисного окисления и хемилюминесценцию. Ингибирование неразветвленного и вырожденоразветвленного перекисного окисления.
- 5.3. Образование перекисей липидов в биологических системах. Механизм реакций перекисного окисления ненасыщенных жирных кислот в микросомах. Действие перекисей ненасыщенных жирных кислот на биологические мембраны и белки. Перекиси липидов в патологических и физиологических процессах. Роль перекисного окисления липидов в физиологических процессах клетки
- 5.4 Модельные системы для исследования перекисного окисления липидов. Эфиры ненасыщенных жирных кислот как модели биологических липидов. Окисление в

микрогетерогенных системах (мицеллах, липосомах) как модель перекисного окисления в липидных мембранах.

## 5. Образовательные технологии, в том числе технологии электронного обучения и дистанционные образовательные технологии, используемые при осуществлении образовательного процесса по дисциплине

В процессе обучения используются следующие образовательные технологии:

Вводная лекция – дает первое целостное представление о дисциплине и ориентирует студента в системе изучения данной дисциплины. Студенты знакомятся с назначением и задачами курса, его ролью и местом в системе учебных дисциплин и в системе подготовки в целом. Дается краткий обзор курса, история развития науки и практики, достижения в этой сфере, имена известных ученых, излагаются перспективные направления исследований. На этой лекции высказываются методические и организационные особенности работы в рамках данной дисциплины, а также дается анализ рекомендуемой учебно-методической литературы.

Академическая лекция (или лекция общего курса) – последовательное изложение материала, осуществляемое преимущественно в виде монолога преподавателя с применением мультимедийных презентаций. Требования к академической лекции: современный научный уровень и насыщенная информативность, убедительная аргументация, доступная и понятная речь, четкая структура и логика, наличие ярких примеров, научных доказательств, обоснований, фактов.

**Практическое занятие** — занятие, посвященное освоению конкретных умений и навыков и закреплению полученных на лекции знаний.

**Консультации** — групповые занятия, являющиеся одной из форм контроля самостоятельной работы студентов.

Для организации самостоятельной работы студентов и проведения текущего контроля успеваемости (в форме тестов и заданий) используются дистанционные технологии в виде электронного учебного курса (ЭУК) в системе Moodle ЯрГУ. В ЭУК сохраняются оценки, полученные учащимися в процессе изучения курса.

## 6. Перечень лицензионного и (или) свободно распространяемого программного обеспечения, используемого при осуществлении образовательного процесса по дисциплине

При осуществлении образовательного процесса используются для формирования материалов для текущего контроля успеваемости и проведения промежуточной аттестации, для формирования методических материалов по дисциплине:

- операционные системы семейства Microsoft Windows;
- программы Microsoft Office;
- программа Adobe Acrobat Reader;
- браузеры Mozilla Firefox, Google Chrome.

# 7. Перечень современных профессиональных баз данных и информационных справочных систем, используемых при осуществлении образовательного процесса по дисциплине (при необходимости)

- 1. NIST Chemical Kinetics Database. <a href="https://kinetics.nist.gov/kinetics/">https://kinetics.nist.gov/kinetics/</a>. База данных содержит информацию о константах скорости и энергиях активации элементарных реакций, протекающих в газовой фазе.
- 2. NIST Solution Kinetics Database. <a href="https://kinetics.nist.gov/solution/">https://kinetics.nist.gov/solution/</a>. База данных содержит информацию о константах скорости и энергиях активации элементарных реакций, протекающих в жидкой фазе.
- 3. Автоматизированная библиотечно-информационная система «БУКИ-NEXT» http://www.lib.uniyar.ac.ru/opac/bk\_cat\_find.php

## 8. Перечень основной и дополнительной учебной литературы, ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет» (при необходимости), рекомендуемых для освоения дисциплины

#### а) основная литература

- 1. Плисс Е.М. Кинетика гомолитических жидкофазных реакций [Электронный ресурс]: учеб. пособие для студентов, обучающихся по направлению Химия. / Е.М. Плисс, Е.Т. Денисов; Яросл. гос. ун-т им. П.Г. Демидова, Науч.-метод. совет ун-та; Учебно-методическое объединение по классическому университетскому образованию Ярославль: ЯрГУ, 2015. 310 с. http://www.lib.uniyar.ac.ru/edocs/iuni/20150304.pdf
- 2. Плисс Е.М. Применение спектральных методов для исследования механизма химических реакций [Электронный ресурс]: метод. указания для студентов, обучающихся по направлению Химия. / Е.М. Плисс, И.В. Тихонов, А.И. Русаков; Яросл. гос. ун-т им. П.Г. Демидова, Науч.-метод. совет ун-та Ярославль: ЯрГУ, 2013. 74 с. http://www.lib.uniyar.ac.ru/edocs/iuni/20130303.pdf

### б) дополнительная литература

1. Физико-химические методы анализа: учебное пособие для вузов / В.Н. Казин [и др.]; под редакцией Е.М. Плисса. — Москва: Издательство Юрайт, 2021. — 201 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-14964-7. — Текст: электронный // Образовательная платформа Юрайт [сайт]. — URL: https://urait.ru/bcode/485733

### в) ресурсы сети «Интернет»

- 1. Денисов Е.Т. Радикальные реакции в химии, технологии и живом организме: лекции. <a href="http://lion.icp.ac.ru/e-learn/denisov/">http://lion.icp.ac.ru/e-learn/denisov/</a>
- 2. Электронная библиотека учебных материалов ЯрГУ (<a href="http://www.lib.uniyar.ac.ru/opac/bk\_cat\_find.php">http://www.lib.uniyar.ac.ru/opac/bk\_cat\_find.php</a>).
- 3. Научная библиотека ЯрГУ им. П.Г. Демидова (доступ к лицензионным современным библиографическим, реферативным и полнотекстовым профессиональным базам данных и информационным справочным системам: реферативные базы данных Web of Science, Scopus; научная электронная библиотека eLIBRARY.RU; электронно-библиотечные системы Юрайт, Проспект, издательства «ЛАНЬ»; базы данных Polpred.com, «Диссертации РГБ (авторефераты)», ProQuest Dissertations and Theses Global; электронные коллекции Springer; издательство Elsevier на платформе ScienceDirect; журналы Science (The American Association for the Advancement of Science (AAAS), Nature Publishing Group, Американского химического общества Core Package Web Edition (American Chemical Society ACS) и др.) http://www.lib.uniyar.ac.ru/content/resource/net res.php
- 4. Информационная система "Единое окно доступа к образовательным ресурсам" (http://window.edu.ru/library).

### 9. Материально-техническая база, необходимая для осуществления образовательного процесса по дисциплине

Материально-техническая база, необходимая для осуществления образовательного процесса по дисциплине включает в свой состав специальные помещения:

- учебные аудитории для проведения занятий лекционного типа;
- учебные аудитории для проведения практических занятий (семинаров);
- учебные аудитории для проведения групповых и индивидуальных консультаций;
- учебные аудитории для проведения текущего контроля и промежуточной аттестации;
- помещения для самостоятельной работы;
- помещения для хранения и профилактического обслуживания технических средств обучения.

Специальные помещения укомплектованы средствами обучения, служащими для представления учебной информации большой аудитории (ноутбук и/или персональный компьютер, мультимедиа-проектор, настенный проекционный экран).

проведения занятий лекционного типа предлагаются демонстрационного оборудования и учебно-наглядных пособий, хранящиеся на электронных носителях и обеспечивающие тематические иллюстрации, соответствующие рабочей программе дисциплины.

Помещения для самостоятельной работы обучающихся оснащены компьютерной техникой с возможностью подключения к сети «Интернет» и обеспечением доступа в электронную информационно-образовательную среду организации.

Число посадочных мест в лекционной аудитории больше либо равно списочному составу потока, а в аудитории для практических занятий – списочному составу группы обучающихся.

### Авторы:

Директор института фундаментальной и прикладной химии, д.х.н., профессор

Доцент института фундаментальной и прикладной химии, к.х.н.

Е.М. Плисс

Пим И.В. Тихонов

## Приложение №1 к рабочей программе дисциплины «Свободные радикалы в химии и биологии: строение, реакционная способность и методы исследования»

## Фонд оценочных средств для проведения текущего контроля успеваемости и промежуточной аттестации студентов по дисциплине

## 1. Типовые контрольные задания и иные материалы, используемые в процессе текущего контроля успеваемости

### Задания для самостоятельной работы

Проверка выполнения осуществляется путем опроса и решения задач у доски в процессе практических занятий.

### Задания по теме № 1 «Строение и свойства свободных радикалов»

- 1. Вычислить энтальпии образования следующих радикалов (в стандартных условиях: 298 К, 1 атм):  $Me^{\bullet}$ ,  $Et^{\bullet}$ ,  $Me_2C^{\bullet}H$ ,  $Me_3C^{\bullet}$ ,  $PhC^{\bullet}H_2$  и  $H_2C=C^{\bullet}H$ , если  $\Delta H(CH_4) = -74.8$  кДж/моль,  $\Delta H(C_2H_6) = -84.7$ ,  $\Delta H(CH_3CH_2CH_3) = -103.8$ ,  $\Delta H(Me_3CH) = -134.5$ ,  $\Delta H(PhCH_3) = 50.0$ ,  $\Delta H(CH_2=CH_2) = 52.3$  и D(H-H) = 436.0 кДж/моль, а D(R-H) равны (кДж/моль): 440 ( $CH_4$ ), 422 ( $C_2H_6$ ), 412 ( $CH_3CH_2CH_3$ ), 400 ( $CH_3CH_3$ ), 475 ( $CH_3CH_3$ ), 464 ( $CH_2=CH_2$ ).
- 2. Оценить по аддитивной схеме энтальпию образования каждого из трех пентильных радикалов:  $CH_3(CH_2)_3C^{\bullet}H_2$ ;  $(CH_3)_2CHC^{\bullet}HCH_3$  и  $(CH_3)_2C^{\bullet}CH_2CH_3$ . Энтальпии образования групп (в кДж/моль) равны  $\Delta H(C-(C)(H)_3) = -42,2$ ,  $\Delta H(C-(C)_2(H)_2) = -20,7$ ,  $\Delta H(C-(C)_3(H)) = -7,9$ ,  $\Delta H(C^{\bullet}-(C)(H)_2) = 160,7$ ,  $\Delta H(C^{\bullet}-(C)_2(H)) = 171,5$ ,  $\Delta H(C^{\bullet}-(C)_3) = 171,5$ .
- 3. Оценить частоту столкновений молекул  $CCl_4$  в жидком состоянии при 300 К. Амплитуда колебаний молекулы  $a=\nu_{\rm f}^{1/3}$ . Теплота испарения  $CCl_4$  30 кДж/моль. Отношение скорости звука в  $CCl_4$  и газе  $u_{\rm w}/u_{\rm f}=4$ .
- 4. Рекомбинация бензильных радикалов в бензоле при 293 К происходит с константой скорости  $2k_t = 8.82 \cdot 10^9$  л/(моль·с). Вязкость растворителя равна 0,65 сп. Какова будет константа скорости рекомбинации этих радикалов в следующих растворителях (293К):

Растворитель	Гексан	Гептан	Октан	Декан	Додекан	Тетралин
Вязкость, сп	0,32	0,41	0,54	0,77	1,26	2,02

5. Термолиз дикумилпероксида (ROOR) проводили при температуре 413 К в серии реагентов (RH) и анализировали количества образовавшихся ацетофенона и метилфенилкарбинола. Получены следующие результаты:

RH	PhCH <sub>3</sub>	PhCH <sub>2</sub> Me	PhCHMe <sub>2</sub>	Ph <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	Тетралин
[ROH]/[MeCOPh]	0,681	0,816	0,695	0,550	5,35

Вычислить константы скорости реакций кумилоксильного радикала с наиболее активной С-H-связью RH, если распад кумилоксильного радикала на ацетофенон и метильный радикал протекает с константой скорости  $2.5 \cdot 10^{12} \exp(-46000/\text{RT}) \text{ c}^{-1}$ .

6. Реакция трифторметильных радикалов с олефинами изучалась в растворе изооктана. Радикалы генерировались путем фотолиза гексафторметана. Олефин вводился в концентрации 0,06 моль/л. Концентрация изооктана равна 6 моль/л. Температура опыта 338 К. Измерялось количество образовавшегося трифторметана в отсутствие и в присутствии олефина при стандартном проведении опыта. Ниже приведены результаты эксперимента,  $[CF_3H]_0$  – концентрация  $CF_3H$ , образовавшегося в изооктане в отсутствие олефина, а  $[CF_3H]$  – его концентрация, образовавшаяся в присутствии олефина,

 $\Delta[CF_3H] = [CF_3H]_0 - [CF_3H]$ . Получены следующие результаты

Олефин	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> =CHMe	CH <sub>2</sub> =CMe <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> =CHCMe <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> =C=CH <sub>2</sub>
$\Delta [CF_3H]/[CF_3H]_0$	4,51	6,32	17,2	7,04	2,90

Вычислить на основании этих данных константы скорости реакции  $CF_3$  радикалов с олефинами, если  $CF_3$  отрывает атом H от изооктана с константой скорости  $k = 1,04 \cdot 10^6$  л/(моль·с) при 338 К.

7. При фотолизе ацетона в газовой фазе параллельно протекают следующие реакции с участием метильных радикалов:

$$CH_3COCH_3 + hv \rightarrow CH_3C^{\bullet}O + C^{\bullet}H_3$$

$$C^{\bullet}H_3 + CH_3COCH_3 \rightarrow CH_4 + CH_3COC^{\bullet}H_2(k)$$

$$C^{\bullet}H_3 + C^{\bullet}H_3 \rightarrow C_2H_6(2k_t)$$

Как определить константу скорости реакции метильных радикалов с ацетоном, если экспериментально измерены количества метана и этана, образовавшихся в результате фотолиза ацетона, и известна константа скорости рекомбинации метильных радикалов  $(2k_1)$ ?

8. Функция Гаммета для пара-заместителей X и константа скорости реакции RO<sub>2</sub> с каждым из стерически затрудненных фенолов соответственно равны:

X	Н	NO <sub>2</sub>	Me <sub>3</sub> C	Me	Me <sub>3</sub> CO	MeO
$k \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с	1,1	0,16	3,3	3,7	12,0	23,0
σ	0	0,778	-0,197	-0,170	-0,32	0,268

Выполняется ли линейная корреляция Гаммета для этой серии реакций?

9. Вычислить энергии активации реакций  $RO_2^{\bullet} + R_i H \rightarrow ROOH + R_i^{\bullet} (RO_2^{\bullet} -$ вторичный алкилпероксильный радикал) для следующих алкилароматических углеводородов.

RH	PhCH <sub>3</sub>	PhCH <sub>2</sub> Me	PhCHMe <sub>2</sub>	Ph <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	Тетралин
$D_{ m R-H}$ , кДж/моль	375,0	364,1	354,7	356,8	345,6

Параметры, необходимые для расчета, равны:  $\alpha = 0.814$ ,  $br_e = 14.74$  (кДж/моль)<sup>0,5</sup>,  $0.5hL(v_i - v_f) = -3.8$  кДж/моль, D(ROO-H) = 365.5 кДж/моль.

10. Оценить вклад энтальпии реакции в энергию активации для реакций класса  $H^{\bullet}+R_{i}H\to H_{2}+R_{i}^{\bullet}$  при разных  $\Delta H_{e}$ . Параметры этого класса реакций:  $\alpha=0,904,$   $br_{e}=15,12$  (кДж/моль)<sup>0,5</sup>.

11. Присоединение атома водорода к непредельным соединениям CH<sub>2</sub>=CHX характеризуется следующими значениями энтальпии и энергии активации (кДж/моль):

CH <sub>2</sub> =CHX	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> =CHMe	$CH_2=CMe_2$	цикло- $C_5H_8$	CH <sub>2</sub> =CHCl
$-\Delta H$	154,6	157,8	161,4	150,8	172,0
Е	13,9	11,6	9,3	16,5	11,1
$\Delta E$	0,0	-2,3	-4,6	2,6	-2,8
ΔΔΗ	0,0	-3,2	-6,8	3,8	-17,4

Определить коэффициент α' в уравнении Эванса-Семенова для этой группы соединений.

12. Атом водорода присоединяется к этилену с константой скорости  $3,85\cdot10^8$  л/(моль·с) в газовой фазе при 298 К. Определить параметры  $br_{\rm e}$  и  $E_{\rm e}$  для этой реакции. Необходимые для расчета параметры приведены в таблице. Энтальпия реакции равна минус 154,6 кДж/моль.

Реакция	α	$b \cdot 10^{-11}$ ,	0,5hLv,	$\Delta \Delta H_{\rm e}$ ,	$A \cdot 10^{-10}$ ,
		(кДж/моль) <sup>0,5</sup> /м	кДж/моль	кДж/моль	л/(моль·с)

$H^{\bullet} + CH_2 = CHR$ 1,4	5,389	9,9	-7,5	10
--------------------------------	-------	-----	------	----

### Задания по теме № 2 «Реакции генерирования свободных радикалов»

- 1. За расходованием распада азоизобутиронитрила следят волюмометрически по выделению газообразного азота  $N_2$ . Какому кинетическому закону подчиняется кинетика выделения азота? Как долго следует вести эксперимент при  $100^{\circ}$ C до полного распада этого инициатора? Каков объем  $N_2$  (при 298 К и 1 атм), который выделится из  $[RN_2R]_0 = 0.05$  моль/л при объеме раствора, где идет распад,  $10 \text{ см}^3$ ?
- 2. Рассчитать энтальпию реакции озона с наиболее слабой с С–H-связью следующих углеводородов: толуола ( $D_{\text{C-H}} = 375,0$ ), этилбензола ( $D_{\text{C-H}} = 364,1$ ), кумола ( $D_{\text{C-H}} = 354,7$ ), тетралина ( $D_{\text{C-H}} = 349,6$ ) и трифенилметана ( $D_{\text{C-H}} = 346,0$ ); прочность О-H-связи в радикале  $\text{HO}_3^{\bullet}$   $D_{\text{O-H}} = 350,4$  кДж/моль.
- 3. Какова этальпии реакций  $PhCH_3 + X_2 \rightarrow PhC^{\bullet}H_2 + HX + X^{\bullet}$  для различных молекул галоидов? В метильной группе толуола  $D_{C-H} = 375$  кДж/моль,  $D_{X-X} = 158,7$  для  $F_2$ , 242,6 для  $Cl_2$ , 192,8 для  $Br_2$ . Прочность связи  $D_{F-H} = 570,3$  кДж/моль,  $D_{Cl-H} = 431,6$  и  $D_{Br-H} = 366,6$  кДж/моль.
- 4. Рассчитать этальпию реакций ретродиспропорционирования между стиролом и рядом RH (те же, что в задаче 5), если энтальпии  $\Delta H(\text{PhCH=CH}_2) = 147,4$  кДж/моль и  $\Delta H(\text{PhC}^{\bullet}\text{HCH}_3) = 175,9$  кДж/моль.
- 5. При распаде азоизобутиронитрила в бензоле при 333К вероятность выхода радикалов в объем из клетки составляет 0,50. Вязкость растворителя равна 0,39 сп. Какова будет вероятность выхода радикалов в объем из клетки при распаде азоизобутиронитрила в следующих растворителях (333К):

Растворитель	Диэтиловый эфир	Гептан	Октан	Додекан	CCl <sub>4</sub>
Вязкость, сп	0,17	0,29	0,54	0,72	0,58

### Задания по теме № 3 «Стабильные радикалы»

- 1. Каковы причины устойчивости трифенилметильного радикала? Расположите радикалы в ряд по возрастанию устойчивости:  $(C_6H_5)_3C^{\bullet}$ ,  $C_6H_5C^{\bullet}H_2$ ,  $(C_6H_5)_2C^{\bullet}H$ ,  $(C_6Cl_5)_3C^{\bullet}$ .
- 2. Какие из феноксильных радикалов являются наиболее устойчивыми и почему: пара-метилфеноксил, три-трет-бутилфеноксил, гальвиноксил?
- 3. Чем обусловлена стабильность алифатических циклических нитроксильных радикалов и ароматических нитроксильных радикалов?
- 4. Какой из гидразильных радикалов имеет наибольшее применение в химии? Назовите области его применения.
- 5. Напишите механизм цис-транс-изомеризации под действием стабильных радикалов. Укажите лимитирующую стадию процесса. Как связаны энергия активации с тепловым эффектом комплексообразования?
- 6. Оцените температуру, при которой реакция присоединения нитроксильных радикалов к двойной связи стирола будет вносить вклад в зарождение цепей.
- 7. Предложите схему определения прочности ОН-связей в фенолах с использованием их реакции с гальвиноксилом.
- 8. Какой из нитроксильных радикалов обладает наибольшими основными свойствами? Почему донорные и акцепторные заместители оказывают одинаковое влияние на основность нитроксильных радикалов?
- 9. Рассмотрите механизм супероксиддисмутазного действия 2,2,6,6- тетраметилпиперидин-1-оксила. Рассчитайте эффективную константу скорости взаимодействия >NO $^{\bullet}$  с супероксидом при рН 7 и 5.
  - 10. Какие эндогенные антиоксиданты способны восстанавливать >NO до >NOH?
  - 11. Рассмотрите классический механизм ингибированного нитроксильными

радикалами окислении углеводородов. Выведите кинетическое уравнение процесса. Какой порядок имеет данный процесс по субстрату, инициатору, кислороду, >NO<sup>•</sup>?

- 12. Рассмотрите механизм ингибированного нитроксильными радикалами окисления стирола. Как можно определить константы скорости взаимодействия >NO $^{\bullet}$  с R $^{\bullet}$  и RO $_{2}^{\bullet}$  из зависимости скорости окисления от концентрации кислорода?
- 13. Рассмотрите механизм живой полимеризации. Определите лимитирующую стадию и выведите кинетическое уравнение для данного процесса.

### Задания по теме № 4 «Методы исследования свободных радикалов»

- 1. Назовите условия возникновения электронного парамагнитного резонанса. Какова чувствительность метода ЭПР?
- 2. В какой форме регистрируется спектр ЭПР? Как определить концентрацию парамагнитных центров в образце?
- 3. Какие способы активации используются для получения радикалов в резонаторе ЭПР спектрометра?
- 4. Какие факторы влияют на интенсивность и ширину линий в ЭПР спектрах? При каких температурах записывают спектры ЭПР для получения максимума информации о структуре радикалов?
- 5. Какие взаимодействия приводят к сверхтонкой структуре ЭПР спектров? Приведите схему образования СТС спектров ЭПР в радикалах: 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил,  $C_2H_5^{\bullet}$ ,  $CH_3CH^{\bullet}OH$ .
- 6. Какую информацию несет g-фактор радикала? Какова природа влияния спиновой плотности в радикалах на форму ЭПР спектров?
- 7. Как влияют заместители в пара-положении на распределение спиновой плотности в феноксильных радикалах? Как проявляются внутримолекулярные движения на ЭПР-спектрах феноксильных радикалов?
- 8. Какие соединения можно использовать в качестве спиновых ловушек для идентификации структуры короткоживущих радикалов?
- 9. Какую информацию можно получить из анализа параметров ЯМР спектров радикалов: парамагнитный сдвиг, константы СТВ, магнитная восприимчивость? Какие особенности имеют спектры ЯМР бирадикалов?
- 10. Какова природа влияния парамагнитных частиц на параметры ЯМР спектров диамагнитных частиц? В чем состоит явление динамической поляризации ядер?
- 11. Какая из стадий окисления органических соединений молекулярным кислородом сопровождается хемилюминесценцией? Как связана интенсивность хемилюминесценции с концентрацией активных центров?
- 12. Выведите уравнение, позволяющее определять константу скорости взаимодействия ингибитора с пероксидным радикалом по зависимости интенсивности хемилюминесценции от концентрации ингибитора.
- 13. Какие полосы поглощения имеются в УФ-спектрах феноксильных и аминильных радикалов? Каким образом можно определить количественное содержание привитых на макромолекулу нитроксильных групп с использованием метода УФ-спектроскопии?
- 14. Каким образом на основании данных ИК-спектроскопии можно определить пространственную структуру галогенметильных радикалов? Какие типы колебаний проявляются в ИК-спектрах карбонилсодержащих радикалов?
- 15. Какие процессы происходят при взаимодействии радикалов с электронами? Какие закономерности прослеживаются в изменении потенциалов ионизации в органических радикалах при появлении различных заместителей? В чем состоят сложности при определении абсолютных концентраций радикалов масс-спектрометрическим методом.
  - 16. В чем суть струевых методов? Для исследования каких процессов могут

использоваться струевые методы? В чем различия между методами непрерывной, ускоренной и остановленной струи?

- 17. Какие источники импульсов света используют в импульсном фотолизе? Назовите области применения импульсной спектроскопии. Назовите преимущества лазерного импульсного фотолиза.
- 18. Какие элементарные процессы происходят при взаимодействии высокоэнергетических электронов с молекулами? В какие элементарные реакции вступает гидратированный электрон в воде? Для исследования каких радикальных процессов применяют импульсный радиолиз?

### Задания по теме № 5 «Свободные радикалы в жизнедеятельности организма. Окислительный стресс»

- В качестве самостоятельной работы магистрантам предлагается написание реферата по одной из тем:
- 1. Перекисная теория старения.
- 2. Анти- и прооксидантное действие аскорбиновой кислоты в организме.
- 3. Продукты питания как источники биоантиоксидантов.
- 4. Флавоноиды как важнейший класс биоантиоксидантов.
- 5. Антиоксидантное действие витаминов в организме.
- 6. Методы исследования окисления биологических образцов in vitro.
- 7. Реакция окисления метиллинолеата как модель биологического перекисного окисления.
- 8. Работы В.П. Скулачева по исследованию возможности отмены «генетической программы старения».
- 9. Роль процессов перекисного окисления в развитии патологических заболеваний.
- 10. Антиоксидантное действие цистеина в организме.

### Пример варианта контрольной работы

**1.** Вторичные пероксильные радикалы реагируют со стерически затрудненными фенолами 2,6-СМе<sub>3</sub>-4-X-С<sub>6</sub>H<sub>2</sub>OH (ArOH) по реакции:  $RO_2^{\bullet}$  + HOAr  $\rightarrow$  ROOH + ArO $^{\bullet}$ . Прочность О– H-связи в феноле и константа скорости, в зависимости от пара-заместителя X при 333 К в углеводородном растворе, соответственно, равны:

X	Н	$NO_2$	$Me_3C$	Me	Me <sub>3</sub> CO	MeO
D, кДж/моль	346,4	358,0	339,7	339,0	331,3	327,0
$k \cdot 10^{-4}$ , л/(моль·с)	1,1	0,16	3,3	3,7	12,0	23,0

Определите параметр α в уравнении Поляни-Семенова.

2. По данным иодометрического анализа концентрация дибензоилпероксида в бензоле при 100°C меняется во времени следующим образом:

<i>t</i> , мин	0	3	5			35	
$[(C_6H_5CO_2)_2]\cdot 10^2$ , моль/л	2	1,79	1,64	1,36	0,93	0,49	0,19

Определить константу скорости реакции распада дибензоилпероксида.

- **3.** При анализе модифицированного хитозана методом УФ-спектроскопии было обнаружено, что абсорбция образца с массовой концентрацией 0,400 мг/мл на длине волны 250 нм составила 0,894, абсорбция немодифицированного образца составила 0,040. Известно, что средняя молекулярная масса образца олигохитозана составляет 1000 г/моль. Определите среднее число нитроксильных групп, «пришитых» на одну молекулу олигохитозана. Коэффициент экстинкции соответствующего нитроксильного радивала составляет  $\epsilon_{250} = 2200 \,\mathrm{M}^{-1}\cdot\mathrm{cm}^{-1}$ .
- **4.** При ингибированном 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксилом окислении стирола было обнаружено, что период индукции составляет 83 мин при  $[>NO^{\bullet}] = 1 \cdot 10^{-5}$  моль/л и  $W_i = 10^{-5}$  моль/л и  $W_i = 1 \cdot 10^{-5}$  моль/л и  $W_i = 1 \cdot 10^{-5}$

 $1\cdot 10^{-8}$  моль/(л·с). При [>NO•] =  $1\cdot 10^{-4}$  моль/л скорость ингибированного окисления составляет  $1,2\cdot 10^{-6}$  моль/(л·с) при парциальном давлении кислорода 20 кПа и  $2,3\cdot 10^{-6}$  моль/(л·с) при 100 кПа. Рассчитайте коэффициент ингибирования. Предложите механизм, объясняющий обнаруженные экспериментальные результаты.

Критерии оценивания результатов текущего контроля успеваемости

Форма текущего	Правила выставления оценки
контроля	Tipabilia bile tabiletinin eqelikli
успеваемости	
Опрос	- <i>Отпично</i> выставляется за полный ответ на поставленный вопрос с включением в содержание ответа рассказа (лекции) преподавателя, материалов учебников, дополнительной литературы без наводящих
	вопросов Хорошо выставляется за полный ответ на поставленный вопрос в
	объеме рассказа (лекции) преподавателя с включением в содержание ответа материалов учебников с четкими положительными ответами на наводящие вопросы преподавателя.
	- Удовлетворительно выставляется за ответ, в котором озвучено более половины требуемого материала, с положительным ответом на
	большую часть наводящих вопросов Неудовлетворительно выставляется за ответ, в котором озвучено
	менее половины требуемого материала или не озвучено главное в содержании вопроса с отрицательными ответами на наводящие
	вопросы, или обучающийся отказался от ответа без предварительного объяснения уважительных причин.
Решение задач	- Отлично выставляется, если задание выполнено полностью Хорошо выставляется, если задание выполнено полностью с
	незначительными ошибками.
	- Удовлетворительно выставляется, если обучающийся приступил к выполнению задания, наметил алгоритм решения, но допустил
	серьезные ошибки на этапах решения Неудовлетворительно выставляется, если обучающийся не
	приступал к выполнению задания или не смог выработать алгоритм его решения.
Контрольная	- Отлично выставляется, если обучающийся выполнил работу (общий
работа	процент выполнения заданий не менее 90%), демонстрирует знания
	теоретического и практического материала по теме работы, даёт правильный алгоритм решения.
	- Хорошо выставляется, если обучающийся выполнил работу с
	небольшими недочетами (общий процент выполнения заданий не менее 70%), демонстрирует знания теоретического и практического
	материала по теме работы, допуская незначительные неточности при их применении и выборе алгоритма решения.
	- Удовлетворительно выставляется, если обучающийся в целом
	выполнил работу (общий процент выполнения заданий не менее 50%), допуская существенные недочеты, в том числе при выборе алгоритма
	решения.
	- Неудовлетворительно выставляется, если обучающийся не справился с выполнением задания (общий процент выполнения
	заданий менее 50%), не смог выбрать алгоритм его решения, продемонстрировав существенные пробелы в знаниях основного
	учебного материала.

### Реферат - Отлично выставляется, если реферат оформлен с учётом всех требований, подготовлен кратко, научно, логично, в дискуссии по реферату обучающийся может ответить на все вопросы оппонентов. - Хорошо выставляется, если реферат оформлен с учётом всех требований, имеются замечания по подготовке доклада к реферату, в дискуссии по реферату обучающийся ответил на часть вопросов оппонентов. - Удовлетворительно выставляется, если реферат оформлен с замечаниями по требованиям, имеются замечания по подготовке доклада к реферату, в дискуссии по реферату обучающийся не ответил на вопросы оппонентов. - Неудовлетворительно выставляется, если реферат оформлен с замечаниями по требованиям, имеются замечания по подготовке доклада к реферату, либо доклад отсутствует, в дискуссии по реферату обучающийся не ответил на вопросы оппонентов, либо отказался участвовать в дискуссии, реферат отсутствует.

Фонды оценочных средств по дисциплине предусматривают проверку индикаторов достижения компетенций.

### 2. Список вопросов и (или) заданий для проведения промежуточной аттестации

### Список вопросов к зачету

- 1. Пространственная структура радикалов. Магнитные свойства свободных радикалов.
- 2. Энергии диссоциации связей и энтальпии образования радикалов.
- 3. Специфика жидкофазных радикальных реакций. Диффузионно-контролируемые реакции.
- 4. Рекомбинация и диспропорционирование радикалов.
- 5. Мономолекулярные реакции свободных радикалов (изомеризация, распад).
- 6. Реакции радикального отрыва. Реакции замещения.
- 7. Реакции радикального присоединения.
- 8. Линейные корреляции в радикальной химии. Параболическая модель бимолекулярной радикальной реакции. Триплетное отталкивание. Стерический и полярный фактор. Мультидипольное взаимодействие.
- 9. Инициаторы свободно-радикальных реакций. Механизмы распада инициаторов. Клеточный эффект.
- 10. Влияние внешних условий на мономолекулярный распад инициаторов. Кинетика распада. Цепной распад инициаторов.
- 11. Бимолекулярные реакции генерирования радикалов. Реакции углеводородов с озоном, диоксидом азота, молекулярным хлором. Генерирование радикалов при автоокислении углеводородов.
- 12. Окислительно-восстановительные реакции генерирования радикалов. Распад пероксида водорода и гидропероксидов на радикалы под действием ионов металлов переменной валентности. Реакции ионов переменной валентности с окисляемым соединением.
- 13. Фотохимическое разложение молекул. Фотосенсибилизация. Радиационно-химическое инициирование. Генерирование атомов и радикалов электроразрядом.
- 14. Основные классы стабильных радикалов. Углеводородные, феноксильные, нитроксильные радикалы.
- 15. Реакционная способность стабильных радикалов. Парамагнитный катализ цис-трансизомеризации стабильными радикалами.

- 16. Присоединение стабильных радикалов к двойной связи. Реакции замещения с участием стабильных радикалов.
- 17. Кислотно-основные, химические свойства нитроксильных радикалов. Окислительновосстановительные процессы в триаде гидроксиламин нитроксильный радикал оксоаммониевый катион. Биологическая активность: супероксиддисмутазная и противоопухолевая активность.
- 18. Нитроксильные радикалы как ингибиторы процессов полимеризации и окисления. Механизмы регенерации нитроксильных радикалов.
- 19. Методы спиновых меток, спиновых зондов и спиновых ловушек. Живая полимеризация.
- 20. Практическое применение нитроксильных радикалов: усилители контраста в МРТ, источники тока, применение в органическом синтезе.
- 21. Исследование структуры и свойств свободных радикалов методом спектроскопии ЭПР. Параметры спектров ЭПР. Сверхтонкое взаимодействие.
- 22. Спектроскопия ЯМР как метод исследования свободных радикалов. Парамагнитные сдвиги в спектрах ЯМР и ядерная релаксация в радикалах и их комплексах. ЯМР в стабильных радикалах.
- 23. Хемилюминесценция как метод исследования кинетики реакций пероксидных радикалов.
- 24. УФ-спектры поглощения свободных радикалов. ИК-спектроскопия свободных радикалов. Масс-спектрометрия свободных радикалов. Потенциалы ионизации свободных радикалов.
- 25. Струевые методы. Постоянная, ускоренная и остановленная струи. Применение струевых методов.
- 26. Импульсный фотолиз и импульсный радиолиз.
- 27. Перекисное окисление липидов и окислительный стресс. Цепной механизм перекисного окисления.
- 28. Продукты неферментативного окисления ненасыщенных жирных кислот. Роль соединений железа в перекисном окислении липидов.
- 29. Ингибирование перекисного окисления липидов антиоксидантами. Механизм действия фенольных антиоксидантов.
- 30. Образование перекисей липидов в биологических системах. Механизм реакций перекисного окисления ненасыщенных жирных кислот в микросомах. Роль перекисного окисления липидов в физиологических процессах клетки.
- 31. Эфиры ненасыщенных жирных кислот как модели биологических липидов. Окисление в микрогетерогенных системах (мицеллах, липосомах) как модель перекисного окисления в липидных мембранах.

#### Правила выставления оценки на зачете:

Устный ответ студента на зачете оценивается по 2-х балльной системе. Отметка «зачтено» ставится, если:

- знания отличаются глубиной и содержательностью, дается полный исчерпывающий ответ, как на основные вопросы к зачету, так и на дополнительные;
- студент свободно владеет научной терминологией;
- ответ студента структурирован, содержит анализ существующих теорий, научных школ, направлений и их авторов;
- ответ студента логично и доказательно раскрывает проблему, предложенную для решения;
- ответ студента характеризуется глубиной, полнотой и не содержит фактических ошибок;
- ответ студента иллюстрируется примерами, в том числе из собственной научно-

исследовательской деятельности;

- студент демонстрирует умение аргументировано вести диалог и научную дискуссию;
- студент демонстрирует навыки поиска и обработки научной информации и экспериментальных данных.

#### Отметка «незачтено» ставится, если:

- ответ студента обнаружил незнание или непонимание сущностной части дисциплины;
- содержание вопросов не раскрыто, допускаются существенные фактические ошибки, которые студент не может исправить самостоятельно;
- на большую часть дополнительных вопросов по содержанию зачета студент затрудняется дать ответ или не дает верных ответов;
- студент не демонстрирует навыки поиска и обработки научной информации и экспериментальных данных.

## Приложение №2 к рабочей программе дисциплины «Свободные радикалы в химии и биологии: строение, реакционная способность и методы исследования»

### Методические указания для студентов по освоению дисциплины

Основной формой изложения учебного материала по дисциплине «Свободные радикалы в химии и биологии: строение, реакционная способность и методы исследования» являются лекции с применением презентаций. Это связано с тем, что изучаемый курс содержит большое количество теоретической информации, рисунков и схем. Лекционный курс предоставляется студенту в электронном виде. Вместе с тем необходимо учитывать, что в ходе лекции многие примеры разбираются и иллюстрируются преподавателем на доске. Без конспектирования данных записей невозможно освоить курс в полном объеме.

Полученные на лекциях теоретические знания закрепляются и применяются на практике на практических занятиях. При решении задач происходит закрепление лекционного материала путем применения его к конкретным задачам дисциплины. Основная цель решения задач — помочь усвоить способы обработки результатов эксперимента. В процессе изучения дисциплины рекомендуется регулярное повторение пройденного лекционного материала. Материал, законспектированный на лекциях, необходимо дома еще раз прорабатывать и при необходимости дополнять информацией, полученной на консультациях, практических занятиях или из учебной литературы. Большое внимание должно быть уделено выполнению домашней работы. В качестве заданий для самостоятельной работы дома студентам предлагаются вопросы, аналогичные разобранным на лекциях или немного более сложные, которые являются результатом объединения нескольких базовых задач. Освоить вопросы, излагаемые в процессе изучения дисциплины самостоятельно студенту крайне сложно, поэтому посещение всех аудиторных занятий является совершенно необходимым.

Для проверки и контроля усвоения теоретического материала и приобретенных практических навыков в течение обучения проводятся мероприятия текущей аттестации в виде контрольной работы. Проводятся консультации (при необходимости) по разбору заданий для самостоятельной работы, которые вызвали затруднения. Также для самостоятельной работы студентам предлагается написание реферата с его последующей защитой. В конце семестра студенты сдают зачет, который выставляется по результатам устного собеседования со студентом при условии успешного прохождения всех мероприятий текущей аттестации.

### Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы студентов по дисциплине

В качестве учебно-методического обеспечения рекомендуется использовать литературу, указанную в разделе 8 данной рабочей программы.

Также в процессе изучения дисциплины рекомендуется использовать широкий спектр интернет-ресурсов:

- 1. Денисов Е.Т. Радикальные реакции в химии, технологии и живом организме: лекции (http://lion.icp.ac.ru/e-learn/denisov/).
- 2. Учебные материалы по физической химии электронной библиотеки химического факультета МГУ (<a href="http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/phys.html">http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/phys.html</a>). Данный сайт содержит учебные пособия и методические указания, из которых наиболее полезными в рамках данного курса являются:

Еремин В.В., Каргов С.И., Кузьменко Н.Е. Задачи по физической химии. Часть II.

Химическая кинетика. Электрохимия

(http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/eremin/welcome.html)

Кубасов А.А. Химическая кинетика и катализ

(<a href="http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/kubasov/welcome.html">http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/kubasov/welcome.html</a>)

### 3. Сайты издательств научных журналов и базы данных:

eLibrary.ru — Электронная научная библиотека (<u>http://elibrary.ru/</u>)

Портал издательства RSC Publishing (<a href="http://pubs.rsc.org/">http://pubs.rsc.org/</a>)

Портал издательства ACS Publications (http://pubs.acs.org/)

Портал Wiley Online Library (<a href="http://onlinelibrary.wiley.com/">http://onlinelibrary.wiley.com/</a>)

Портал Sciencedirect (http://www.sciencedirect.com/)

Портал издательства Annual Reviews (<a href="http://www.annualreviews.org/">http://www.annualreviews.org/</a>)

Портал SpringerLink (<a href="http://springerlink.com/chemistry-and-materials-science/journals/">http://springerlink.com/chemistry-and-materials-science/journals/</a>)

Портал издательства Taylor & Francis Group (<a href="http://www.informaworld.com/">http://www.informaworld.com/</a>)

Портал издательства Science (http://www.sciencemag.org/journals/)

Портал издательства Nature (<a href="http://www.nature.com/nature/index.html">http://www.nature.com/nature/index.html</a>)

База данных ВИНИТИ РАН

(http://www2.viniti.ru/index.php?option=com\_content&task=view&id=23&Itemid=100)

База данных NIST Chemistry WebBook (<a href="http://webbook.nist.gov/chemistry/">http://webbook.nist.gov/chemistry/</a>)

База данных ChemSpider (http://chemspider.com)

## 4. Информационная система "Единое окно доступа к образовательным ресурсам" (<a href="http://window.edu.ru/library">http://window.edu.ru/library</a>).

Целью создания информационной системы "Единое окно доступа к образовательным ресурсам" (ИС "Единое окно ") является обеспечение свободного доступа к интегральному каталогу образовательных интернет-ресурсов и к электронной библиотеке учебно-методических материалов для общего и профессионального образования.

Полезными для самостоятельной работы являются следующие издания, представленные в библиотеке этого сайта:

## 1. Преображенский С.А. Определение кинетических параметров радикальной полимеризации: Учебно-методическое пособие. — Воронеж: Изд-во ВГУ, 2005. — 31 с. http://window.edu.ru/resource/089/27089

посвященное определению (Пособие, кинетических параметров радикальной полимеризации, подготовлено на кафедре высокомолекулярных соединений и коллоидов химического факультета Воронежского государственного университета. Рекомендовано для студентов химического факультета, изучающих курс "Высокомолекулярные соединения", И студентов, выполняющих дипломную работу на кафедре высокомолекулярных соединений и коллоидов.)

## 2. Теория горения и взрыва: методические указания к выполнению лабораторных работ / сост.: А.Н. Лопанов, Ю.В. Хомченко. – Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2010. – 46 с. http://window.edu.ru/resource/431/77431

(Представлены указания к выполнению лабораторных работ по дисциплине "Теория горения и взрыва". В издании рассмотрены методы расчета и моделирования основных процессов горения и взрыва. Методические указания предназначены для студентов специальности 280102 — "Безопасность технологических процессов и производств" заочной формы обучения.)

Для самостоятельного подбора литературы в библиотеке ЯрГУ рекомендуется использовать:

**1.** Личный кабинет (<a href="http://lib.uniyar.ac.ru/opac/bk\_login.php">http://lib.uniyar.ac.ru/opac/bk\_login.php</a>) дает возможность получения on-line доступа к списку выданной в автоматизированном режиме литературы, просмотра и копирования электронных версий изданий сотрудников университета (учеб. и

метод. пособия, тексты лекций и т.д.) Для работы в «Личном кабинете» необходимо зайти на сайт Научной библиотеки ЯрГУ с любой точки, имеющей доступ в Internet, в пункт меню «Электронный каталог»; пройти процедуру авторизации, выбрав вкладку «Авторизация», и заполнить представленные поля информации.

- **2.** Электронная библиотека учебных материалов ЯрГУ (<a href="http://www.lib.uniyar.ac.ru/opac/bk">http://www.lib.uniyar.ac.ru/opac/bk</a> cat find.php) содержит более 2500 полных текстов учебных и учебно-методических материалов по основным изучаемым дисциплинам, изданных в университете. Доступ в сети университета, либо по логину/паролю.
- 3. Электронная картотека «Книгообеспеченность» (<a href="http://www.lib.uniyar.ac.ru/opac/bk\_bookreq\_find.php">http://www.lib.uniyar.ac.ru/opac/bk\_bookreq\_find.php</a>) раскрывает учебный фонд научной библиотеки ЯрГУ, предоставляет оперативную информацию о состоянии книгообеспеченности дисциплин основной и дополнительной литературой, а также цикла дисциплин и специальностей. Электронная картотека «Книгообеспеченность» доступна в сети университета и через Личный кабинет.