

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова

Кафедра общей и физической химии

УТВЕРЖДАЮ

Декан факультета биологии и экологии



О.А.Маракаев

« 20 » мая 2021 г.

**Рабочая программа дисциплины  
«Химия свободных радикалов»**

Направление подготовки  
04.06.01 Химические науки

Направленность (профиль)  
«Физическая химия»

Прием 2021 г.

Форма обучения очная

Программа рассмотрена  
на заседании кафедры общей и физической химии  
от 14 мая 2021 г., протокол № 8

Зав. кафедрой  Е.М. Плисс

Ярославль

### 1. Цели освоения дисциплины

Целями освоения дисциплины «Химия свободных радикалов» являются формирование у аспирантов представлений о строении и свойствах свободных радикалов, а также основных закономерностей химических процессов с участием свободных радикалов.

### 2. Место дисциплины в структуре программы аспирантуры

Дисциплина «Химия свободных радикалов» относится к разделу «Вариативная часть» и является дисциплиной по выбору (Б1.В.ДВ.3.2).

Дисциплина представляет собой изучение взаимосвязи структуры и химической активности свободных радикалов, а также их роли в протекании химических процессов.

Для изучения данной дисциплины необходимы «входные» знания, умения, полученные в процессе обучения по программам специалитета или бакалавриата–магистратуры:

- знание основ химической кинетики, органической химии, квантовой химии;
- владение современными физико-химическими методами исследования.

Дисциплина является предшествующей для выполнения диссертационной работы.

### 3. Планируемые результаты обучения по дисциплине – знания, умения, навыки и (или) опыт деятельности, характеризующие этапы формирования компетенций и обеспечивающие достижение планируемых результатов освоения программы аспирантуры, и критерии их оценивания

Процесс изучения дисциплины направлен на формирование следующих компетенций:

#### Профессиональные компетенции:

- способностью творчески использовать в научной и производственно технологической деятельности фундаментальные знания по физической химии, применять методические навыки исследования механизмов химических реакций с использованием современной аппаратуры и вычислительных средств (ПК-1).

Код компетенции	Планируемые результаты обучения	Критерии оценивания результатов обучения		
		Пороговый уровень	Продвину-тый уровень	Высокий уровень
ПК-1	<b>Знать:</b> – взаимосвязь структуры и свойств свободных радикалов; – механизмы химических процессов с участием свободных радикалов. <b>Уметь:</b> – идентифицировать свободные радикалы; – проводить кинетический анализ химических процессов с участием свободных радикалов. <b>Владеть:</b> – кинетическими приемами и методами исследования элементарных реакций свободных радикалов.	1. Знает основные классы свободных радикалов, их свойства и типовые реакции, в которых принимают участие данные радикалы. 2. Имеет общее представление о механизмах некоторых радикальных процессов (полимеризация, галогенирование, окисление). 3. Умеет идентифицировать основные классы свободных радикалов с применением современных физико-химических методов исследования. 4. Умеет проводить кинетический анализ простейших радикальных процессов. 5. Владеет основами метода ЭПР, а также простейшими кинетическими приемами исследования радикальных процессов, способен планировать эксперимент.	–	–

#### 4. Объем, структура и содержание дисциплины

Общая трудоемкость дисциплины составляет 3 зач. ед., 108 акад.ч.

№ п/п	Темы (разделы) дисциплины, их содержание	Семестр	Виды учебных занятий и их трудоемкость (в академических часах)					Формы текущего контроля успеваемости Форма промежуточной аттестации (по семестрам)
			лекции	практические	лабораторные	консультации	самостоятельная работа	
1.	Введение. Современные представления химии радикалов.	2	1				20	Собеседование, реферат
2.	Пространственная структура и физические свойства свободных радикалов.	2	2			1	20	Собеседование, реферат
3.	Реакции атомов и свободных радикалов в газовой фазе и растворе.	2	2			1	40	Собеседование, реферат
4.	Свободные радикалы как катализаторы. Реакции свободных радикалов с металлами.	2	1				20	Собеседование, контрольная работа, реферат
	<b>Всего</b>		<b>6</b>			<b>2</b>	<b>100</b>	<b>Зачет</b>

#### Содержание разделов дисциплины

##### 1. Введение. Современные представления химии радикалов.

- 1.1. Введение. История открытия свободных радикалов.
- 1.2. Открытие атомарного водорода. Открытие алкильных радикалов.
- 1.3. Современные представления химии радикалов.
- 1.4. Общие методы получения радикалов.

##### 2. Пространственная структура и физические свойства свободных радикалов.

- 2.1. Алкильные и циклоалкильные радикалы.
- 2.2. Бициклоалкильные и мостиковые радикалы.
- 2.3. Аллильные и винильные радикалы.
- 2.4. Гетерорадикалы: силильные, азотсодержащие и фосфорсодержащие.
- 2.5. Атомный магнетизм и магнитная восприимчивость свободных радикалов.

##### 3. Реакции атомов и свободных радикалов в газовой фазе и растворе.

- 3.1. Реакции атомарного водорода и кислорода.
- 3.2. Реакции атомарных галогенов. Галогенирование углеводородов.
- 3.3. Реакции атомарного натрия.
- 3.4. Реакции рекомбинации и диспропорционирования алкильных радикалов.
- 3.5. Реакции присоединения алкильных радикалов.
- 3.6. Реакции отщепления алкильными радикалами.
- 3.7. Радикальные реакции окисления и восстановления.

3.8. Реакции свободных арильных радикалов.

3.9. Реакции гетерорадикалов.

*4. Свободные радикалы как катализаторы. Реакции свободных радикалов с металлами.*

4.1. Реакции, инициируемые атомами галогенов.

4.2. Перекиси как катализаторы.

4.3. Реакции радикалов на поверхности металлов.

4.4. Электродные реакции с участием радикалов.

## **5. Образовательные технологии, используемые при осуществлении образовательного процесса по дисциплине**

В процессе обучения используются следующие образовательные технологии:

**Академическая лекция** (или лекция общего курса) – последовательное изложение материала, осуществляемое преимущественно в виде монолога преподавателя. 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.

## **6. Перечень информационных технологий, используемых при осуществлении образовательного процесса по дисциплине, включая перечень лицензионного программного обеспечения и информационных справочных систем (при необходимости).**

В процессе осуществления образовательного процесса используются:

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

## **7. Перечень основной и дополнительной учебной литературы, необходимых для освоения дисциплины**

### **а) основная литература**

1. Плисс Е. М. Кинетика гомолитических жидкофазных реакций: 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. 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>

### **б) дополнительная литература**

1. Уотерс У. Химия свободных радикалов. – М: Изд-во иностр. лит., 1948. – 317 с. ISBN: 978-5-4458-4686-4.

### **в) ресурсы сети «Интернет»**

1. Научная библиотека ЯрГУ им. П.Г. Демидова (доступ к лицензионным современным библиографическим, реферативным и полнотекстовым профессиональным базам данных, в том числе международным реферативным базам данных научных изданий, 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](http://www.lib.uniyar.ac.ru/content/resource/net_res.php)

## **8. 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 групповых и индивидуальных консультаций;
- учебные аудитории для проведения текущего контроля и промежуточной аттестации;
- помещения для самостоятельной работы;
- помещения для хранения и профилактического обслуживания оборудования.

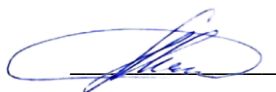
Специальные помещения укомплектованы средствами обучения, служащими для представления учебной информации большой аудитории (ноутбук и/или персональный компьютер, мультимедиа-проектор, настенный проекционный экран).

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 обучающихся.

Автор:

Профессор, зав. кафедрой  
общей и физической химии, д.х.н.



Плисс Е.М.

**Приложение № 1 к рабочей программе дисциплины  
«Химия свободных радикалов»**

**Оценочные средства для проведения текущей и/или промежуточной аттестации  
аспирантов по дисциплине**

**1. Типовые контрольные задания или иные материалы,  
необходимые для оценки знаний, умений, навыков и (или) опыта деятельности,  
характеризующих этапы формирования компетенций**

**1.1 Список вопросов и (или) заданий для проведения промежуточной аттестации**

**Вопросы к зачету**

1. Современные представления химии радикалов.
2. Методы идентификации свободных радикалов.
3. Пространственная структура свободных радикалов.
4. Идентификация свободных алкильных радикалов.
5. Общие методы получения свободных радикалов.
6. Физические свойства свободных радикалов.
7. Атомный магнетизм.
8. Магнитная восприимчивость.
9. Стабильность свободных радикалов.
10. Характеристика реакций, идущих через свободные нейтральные радикалы.
11. Диссоциация в электрическом разряде и спектральный анализ.
12. Атомарный водород. Реакции атомарного водорода.
13. Атомарный кислород. Реакции атомарного кислорода.
14. Атомарный хлор. Реакции атомарного хлора.
15. Реакции атомарного натрия.
16. Фотохимическое разложение. Общая теория. Фотосенсибилизация.
17. Газовые реакции свободных алкильных радикалов.
18. Катализ и отрицательный катализ при термическом разложении.
19. Реакции свободных алкильных радикалов в растворе.
20. Разложение азо- и diaзосоединений.
21. Реакция Зандмейера.
22. Разложение металлоорганических соединений.
23. Другие реакции термического разложения.
24. Получение арильных радикалов при электролизе.
25. Реакции, инициируемые атомами галогенов.
26. Перекиси как катализаторы.
27. Цепная полимеризация олефинов.
28. Реакции щелочных металлов.
29. Каталитическое действие поверхности металлов.
30. Электродные реакции радикалов.

**Правила выставления оценки на зачете**

Устный ответ на зачете оценивается по двухбалльной системе.

Отметка «зачтено» ставится, если:

- знания отличаются глубиной и содержательностью, дается полный исчерпывающий ответ, как на основные вопросы к зачету, так и на дополнительные;
- аспирант свободно владеет научной терминологией;

- ответ аспиранта структурирован, содержит анализ существующих теорий, научных школ, направлений и их авторов по вопросу билета;
- логично и доказательно раскрывает проблему, предложенную для решения;
- ответ характеризуется глубиной, полнотой и не содержит фактических ошибок;
- ответ иллюстрируется примерами, в том числе из собственной практики;
- аспирант демонстрирует умение аргументировано вести диалог и научную дискуссию.

Отметка «не зачтено» ставится, если:

- обнаружено незнание или непонимание аспирантом сущностной части дисциплины;
- содержание вопросов билета не раскрыто, допускаются существенные фактические ошибки, которые аспирант не может исправить самостоятельно;
- на большую часть дополнительных вопросов по содержанию экзамена аспирант затрудняется дать ответ или не дает верных ответов.

## **1.2 Контрольные задания и иные материалы, используемые в процессе текущей аттестации**

Текущий контроль осуществляется путем собеседования (проводится в соответствии с перечнем вопросов к зачету) и контрольной работы. Также для самостоятельной работы аспирантам предлагается написание реферата по одной из тем.

### **Темы рефератов**

1. Открытие атомарного водорода
2. Открытие свободных алкильных радикалов
3. Семихиноны: образование и реакции в растворе.
4. Свободнорадикальное замещение в органической химии.
5. Анион-радикалы: методы получения и свойства.
6. Реакции атомов галогенов.
7. Процессы перегруппировки и изомеризации свободных радикалов.
8. Реакции рекомбинации и диспропорционирования свободных радикалов.
9. Реакции гетерорадикалов.
10. Процессы фрагментации свободных радикалов.
11. Процессы циклизации свободных радикалов.
12. Электрохимические процессы с участием свободных радикалов.

### **Примеры вопросов к контрольным работам**

1. Какие радикалы образуются при отрыве атома водорода от олеиновой и линолевой кислот (в процессе перекисного окисления)? Какие процессы приводят в последнем случае к образованию диеновых конъюгатов?

2. Напишите механизм реакции хлорирования пропана. Выведите кинетическое уравнение для данного процесса. Как можно определить соотношение констант скорости отрыва атома водорода от первичного и вторичного атомов углерода из соотношения концентраций продуктов реакции?

### **Правила выставления оценки по результатам собеседования**

- *Отлично* выставляется, если продемонстрированы знание вопроса и самостоятельность мышления, ответ соответствует требованиям правильности, полноты и аргументированности.
- *Хорошо* выставляется при неполном, недостаточно четком и убедительном, но в целом правильном ответе.
- *Удовлетворительно* выставляется, если обучающийся отвечает неконкретно, слабо аргументировано и не убедительно, хотя и имеется какое-то представление о вопросе.

- *Неудовлетворительно* выставляется, если обучающийся отвечает неправильно, нечетко и неубедительно, дает неверные формулировки, в ответе отсутствует какое-либо представление о вопросе.

#### **Правила выставления оценки за контрольную работу**

- *Отлично* выставляется, если обучающийся выполнил работу (общий 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.

#### **Правила оценивания реферата**

- *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.



## Приложение № 2 к рабочей программе дисциплины «Химия свободных радикалов»

### Методические указания для аспирантов по освоению дисциплины

Основной формой работы аспирантов по освоению дисциплины «Химия свободных радикалов» является самостоятельная работа. Это связано с ограниченностью времени, отводимого на аудиторные занятия.

Базовые понятия и положения дисциплины излагаются преподавателем на лекциях с применением электронных презентаций. Это связано с тем, что изучаемый курс содержит большое количество теоретической информации, рисунков и схем.

Лекционный курс предоставляется аспиранту в электронном виде. Этот материал необходимо самостоятельно прорабатывать и дополнять информацией из рекомендуемой учебной литературы и интернет-ресурсов.

Практические и лабораторные занятия в рамках данного курса не предусмотрены, поэтому разбор изучаемого материала происходит в рамках лекций и консультаций. При этом происходит закрепление лекционного материала путем применения его к конкретным задачам дисциплины. Основная цель рассмотрения практических примеров – помочь усвоить способы обработки результатов кинетического эксперимента по исследованию реакционной способности радикалов.

Для проверки и контроля усвоения теоретического материала и приобретенных практических навыков в течение обучения проводятся мероприятия текущей аттестации в виде контрольной работы и защиты реферата. Также проводятся консультации (при необходимости) по разъяснению материала, который вызвал затруднения при самостоятельном изучении. В конце семестра аспиранты сдают зачет, который выставляется по результатам устного собеседования при условии успешного прохождения мероприятий текущей аттестации.

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

В качестве учебно-методического обеспечения рекомендуется использовать литературу, указанную в разделе № 7 данной рабочей программы.

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 (<http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/phys.html>). Данный сайт содержит учебные пособия и методические указания, из которых наиболее полезными в рамках данного курса являются:

Пергушов В.И. Анализ сверхтонкой структуры изотропных жидкофазных спектров ЭПР (<http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/epr/welcome.html>)

Разделы сборника «Экспериментальные методы химической кинетики» (<http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/kinetics-exp/>)

Мельников М.Я., Иванов В.Л. Экспериментальные методы химической кинетики. Фотохимия (<http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/photochem/welcome.html>)

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

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

Портал издательства RSC Publishing (<http://pubs.rsc.org/>)

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

Портал Wiley Online Library (<http://onlinelibrary.wiley.com/>)

Портал Scencedirect (<http://www.sciencedirect.com/>)

Портал издательства Annual Reviews (<http://www.annualreviews.org/>)

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

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

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

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

База данных ВИНТИ РАН

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

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

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

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

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) Черкасов В.К., Курский Ю.А., Кожанов К.А., Бубнов М.П., Куропатов В.А. Методы ЭПР и ЯМР в органической и элементоорганической химии. Электронное учебное пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2010. – 53 с. <http://window.edu.ru/resource/052/74052>** (в учебном пособии рассматриваются физические основы методов электронного парамагнитного и ядерного магнитного резонанса. Описаны возможности данных методов для идентификации и установления строения органических и элементоорганических соединений. Электронное учебное пособие предназначено для студентов ННГУ, обучающихся по направлению подготовки 02010 "Химия" и специальностям 020101 "Химия", 020801 "Экология", 240306 "Химическая технология монокристаллов, материалов и изделий электронной техники", изучающих курс "Радиохимия и радиоэкология".)

Для самостоятельного подбора литературы в библиотеке ЯрГУ рекомендуется использовать:

**1. Личный кабинет ([http://lib.uniyar.ac.ru/opac/bk\\_login.php](http://lib.uniyar.ac.ru/opac/bk_login.php))** дает возможность 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 ([http://www.lib.uniyar.ac.ru/opac/bk\\_cat\\_find.php](http://www.lib.uniyar.ac.ru/opac/bk_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» ([http://www.lib.uniyar.ac.ru/opac/bk\\_bookreq\\_find.php](http://www.lib.uniyar.ac.ru/opac/bk_bookreq_find.php))** 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.