

**Донецький національний університет імені Василя Стуса**  
**Факультет хімії, біології і біотехнологій**  
**Кафедра біофізичної хімії, фізики і педагогіки**  
**СИЛАБУС**  
**навчальної дисципліни «Нітроксильні радикали»**

|                            |  |
|----------------------------|--|
| Кількість кредитів ЕКТС    | 5  |
| Період викладання          | 3 семестр  |
| Рівень вищої освіти        | Третій   |
| Спеціальність              | «Хімія»  |
| Освітньо-наукова програма  | «Хімія»  |
| Викладачі                  | Куш О. В., д-р хім. наук, професор кафедри біофізичної хімії, фізики і педагогіки; Шендрик О.М., д-р хім. наук, професор, декан факультету хімії, біології і біотехнологій.  |
| Науковий профіль викладача | Куш О.В.<br>Scopus: <a href="https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorid=8559084400">https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorid=8559084400</a> ;<br>Google Scholar: <a href="https://scholar.google.com.ua/citations?user=YVputEwAAAAJ&amp;hl=ru">https://scholar.google.com.ua/citations?user=YVputEwAAAAJ&amp;hl=ru</a><br>Шендрик О.М.<br>Scopus: <a href="https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorid=6603500198">https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorid=6603500198</a> ;<br>Google Scholar: <a href="https://scholar.google.com.ua/citations?user=jQ9B0cAAAAJ&amp;hl=ru">https://scholar.google.com.ua/citations?user=jQ9B0cAAAAJ&amp;hl=ru</a> ; |
| Доступ до матеріалів курсу | Портал спеціальності 102 «Хімія»   |
| Контактна інформація       | <a href="mailto:o.shendrik@donnu.edu.ua">o.shendrik@donnu.edu.ua</a><br><a href="mailto:kusch.o@donnu.edu.ua">kusch.o@donnu.edu.ua</a>   |

### **Анотація**

Дисципліна «Нітроксильні радикали», розроблена відповідно до профілю освітньо-наукової програми підготовки аспірантів спеціальності 102 «Хімія» галузі знань 10 «Природничі науки». Вона формує знання про утворення, будову і реакційну здатність нітроксильних радикалів. У дисципліні висвітлено проблеми генерування і ідентифікації радикалів, які пов'язані з методологією науково-дослідницької діяльності. Дисципліна допоможе здобувачам у повній мірі оволодіти методиками утворення нітроксильних радикалів, глибше зрозуміти процеси за їх участі та значення у радикальній хімії.

### **Мета вивчення навчальної дисципліни**

Метою вивчення навчальної дисципліни є набуття здобувачами системи умінь і відповідних компетентностей для вирішення актуальних хімічних проблем, вміння обґрунтувати методи виконання наукового дослідження, орієнтуватися у методах генерування та детектування нітроксильних радикалів.

У результаті вивчення навчальної дисципліни аспірант повинен набути таких програмних результатів навчання, а саме:

- 1) Глибоко розуміти основні факти, концепції, принципи і теорії хімічної науки, використовувати їх для розв'язання складних задач, проведення досліджень і при здійсненні викладацької діяльності (ПРН01).
- 2) Знати принципи, процедури, методологію та фізико-хімічні методи дослідження, що використовуються при аналізі та вивченні структури і властивостей хімічних об'єктів, встановлювати зв'язок між структурою та властивостями досліджуваних об'єктів (ПРН02).
- 3) Інтерпретувати експериментально отримані дані та співвідносити їх з відповідними теоріями в хімії (ПРН07).
- 4) Оцінювати ризики, пов'язані з використанням хімічних речовин та лабораторних процедур, дотримуватись загальноприйнятих етичних норм і стандартів професійної етики (ПРН10).

Вивчення навчальної дисципліни передбачає формування та розвиток у студентів компетентностей та програмних результатів навчання відповідно до освітньої програми спеціальності 102 «Хімія».

#### **Загальні компетентності (ЗК):**

- 1) Здатність до абстрактного мислення, аналізу та синтезу (ЗК01).
- 2) Здатність формувати системний науковий світогляд, генерувати нові ідеї (креативність), продукувати і приймати обгрунтовані рішення (ЗК02).
- 3) Здатність до пошуку, критичного аналізу та обробки інформації з різних джерел (ЗК03).
- 4) Здатність застосовувати знання у практичних ситуаціях (ЗК04).
- 5) Уміння спілкуватися, включаючи усну та письмову комунікацію англійською мовою, а також мовою рідної країни (ЗК05).
- 6) Здатність дотримуватись етичних стандартів досліджень і професійної діяльності (академічна доброчесність, ризики для людей і довкілля тощо) (ЗК06).

#### **Фахові компетентності (СК):**

- 1) Здатність використовувати закони, теорії та концепції хімії у поєднанні із відповідними математичними інструментами для опису природних явищ (СК01).
- 2) Володіння загальною методологією здійснення наукового дослідження, здатність формулювати нові гіпотези та наукові задачі в галузі хімії, обрати належні напрями та відповідні методи для їх розв'язання (СК02).
- 3) Здатність організовувати, планувати та реалізовувати хімічний експеримент, обчислювати та обробляти отримані дані (СК03).
- 4) Здатність здобувати нові знання в галузі хімії та інтегрувати їх із уже наявними (СК04).
- 5) Здатність інтерпретувати, об'єктивно оцінювати і презентувати та обговорювати результати свого дослідження у письмовій та усній формі українською та англійською мовами, глибоке розуміння іншомовних наукових текстів за напрямом досліджень (СК05).
- 6) Володіння практичними навичками, що передбачають розуміння ризиків та дозволяють безпечно працювати, виконуючи професійні обов'язки (СК06).

**Організація та оцінювання навчання** визначена «Порядком оцінювання знань здобувачів вищої освіти у Донецькому національному університеті імені Василя Стуса» та «Положенням про організацію освітньої діяльності у Донецькому національному університеті імені Василя Стуса». Форми поточних і підсумкових контролів: виконання оформлення, захист практичних робіт, колоквиуми, письмові контрольні роботи.

**Організація навчання за дисципліною відбувається в наступних форматах:** 1) аудиторні заняття (лекції, практичні заняття); 2) самостійна робота аспірантів.

Аудиторні заняття реалізуються відповідно до наступного календарного плану викладання дисципліни, конкретні дати відповідають розкладу занять і графіку навчального процесу:

**Календарний план викладання дисципліни «Нітрокисільні радикали»**

| Тиждень /дата/, години | Тема   | Форма проведення заняття  | Завдання, години   | Терміни виконання (дата і час) | Мак кількість балів |
|------------------------|--|---------------------------|--|--------------------------------|---------------------|
| 1-й тиждень, 4 години  | Будова і хімічні властивості попередників нітрокисільних радикалів - гідроксиламінів та оксимів.       | Лекція 1. Пр. робота №1   | Залежність хімічних властивостей гідроксиламінів від їх будови                       | 1-й тиждень                    | 10                  |
| 2-й тиждень, 2 години  | Методи генерування нітрокисільних радикалів: використання неорганічних, органічних окисників, ензимів. | Лекція 2.                 |  | 2-й тиждень                    |                     |
| 3-й тиждень, 4 години  | Генерування нітрокисільних радикалів за допомогою ферментів: методи і практичне застосування.          | Лекція 3. Пр. робота №2   | Генерування фталімід-N-окисільних радикалів. Ідентифікація за допомогою УФ-спектрів. | 3-й тиждень                    | 10                  |
| 4-й тиждень, 2 години  | Фізико-хімічні властивості нітрокисільних радикалів. УФ-спектри радикалів.                             | Лекція 4.                 |  | 4-й тиждень                    |                     |
| 5-й тиждень, 4 години  | Електронна структура нітрокисільних радикалів. ЕПР-спектри.  | Лекція 5. Пр. робота № 3. | Розрахунок спінової густини (на O та N атомах) у фталімід-N-окисільному радикалі.    | 5-й тиждень                    | 10                  |
| 6-й тиждень 2 години   | Використання квантово-хімічних методів для вивчення електронної  | Лекція 6.                 |  | 6-й тиждень                    |                     |

|                           |  |                                |  |              |    |
|---------------------------|--|--------------------------------|--|--------------|----|
|                           | будови нітроксильних радикалів. Розподіл спінової густини в радикалах.                                       |                                |  |              |    |
| 7-й тиждень,<br>4 години  | Реакції переносу атома Гідрогену за участю нітроксильних радикалів..   | Лекція 7.<br>Пр. робота № 4.   | Дослідження реакцій переносу атома Гідрогену за участю нітроксильних радикалів | 7-й тиждень  | 10 |
| 8-й тиждень,<br>2 години  | Механізм аеробного окиснення органічних сполук у присутності нітроксильних радикалів                         | Лекція 8.                      |  | 8-й тиждень  |    |
| 9-й тиждень,<br>4 години  | Фільність нітроксильних радикалів у реакціях відриву Н-атома..   | Лекція 9.<br>Пр. робота № 5.   | Використання квантово-хімічних методів для визначення фільності радикалів.     | 9-й тиждень  | 10 |
| 10-й тиждень,<br>2 години | Використання фталімід-N-оксильних радикалів як медіаторів у процесах аеробного окиснення.                    | Лекція 10.                     |  | 10-й тиждень |    |
| 11-й тиждень,<br>4 години | Особливості реакцій відриву бензильного атома Гідрогену фталімід-N-оксильним радикалом                       | Лекція 11.<br>Пр. робота № 6.  | Індивідуальна робота 1   | 11-й тиждень | 30 |
| 12-й тиждень,<br>2 години | Вплив будови N-оксильних радикалів на їхню каталітичну активність.   | Лекція 12.                     |  | 12-й тиждень |    |
| 13-й тиждень,<br>4 години | Дія N-оксильних радикалів на стереорегулярність ланцюга в радикальній полімеризації.                         | Лекція 13.<br>Пр. робота № 13. | Індивідуальна робота 2   | 13-й тиждень | 20 |
| 14-й тиждень,<br>2 години | Кінетика та механізм реакцій приєднання фталімід-N-оксильного радикала за подвійним зв'язком вільних сполук. | Лекція 14.                     |  | 14-й тиждень |    |

#### Форми оцінювання результатів навчання:

- виконання й оформлення практичних та робіт;
- залік.

Загальна підсумкова оцінка з навчальної дисципліни виставляється відповідно до методики накопичення балів за результатами поточного контролю,

**Система оцінювання результатів навчальних досягнень :**

| За 100-бальною шкалою | За шкалою ECTS | За національною шкалою |
|-----------------------|----------------|------------------------|
| 90-100                | A              | зараховано             |
| 82-89                 | B              |                        |
| 75-81                 | C              |                        |
| 67-74                 | D              |                        |
| 60-66                 | E              |                        |
| 0-59                  | FX             | не зараховано          |

**Критерії оцінювання практичних завдань і індивідуальних робіт з аналізу отриманих у розрахунках результатів.**

| Σ балів  | 100  | 85  | 75  | 65   | 0                                       |
|--|--|---|---|--|---|
| Загалом 50 балів<br>Квантово-хімічні розрахунки DFT з оптимізації геометрії N-оксильних радикалів.   | 50 балів макс.<br>Рівноважна геометрія встановлена. Гессіан розраховано. Кількість коливальних мод правильна. Від'ємні частоти в ІЧ спектрі відсутні. Поступальні і обертальні моди відповідають критеріям за енергіями. | 45 балів макс.<br>Рівноважна геометрія встановлена. Гессіан розраховано. Кількість коливальних мод правильна. Від'ємні частоти в ІЧ спектрі відсутні. Поступальні і обертальні моди не відповідають критеріям за енергіями. | 40 балів макс.<br>Рівноважна геометрія встановлена. Гессіан розраховано. В ІЧ спектрі наявні від'ємні частоти   | 35 балів макс.<br>Розрахунок завершено, але рівноважна геометрія не знайдена.  | 0 балів<br>Розрахунки не виконано.      |
| Загалом 50 балів<br>Аналіз впливу структури N-оксильного радикала на його реактивність за отриманими результатами з оптимізації геометрії. | 50 балів макс.<br>В заключному аналізі чітко відстежено і обгрунтовано тенденцію впливу електрондонорних та електроноакцепторних властивостей замісників на реакційну  | 40 балів макс.<br>В заключному аналізі чітко відстежено, але недостатньо твердо обгрунтовано тенденцію впливу електрондонорних та електроноакцепторних  | 35 балів макс.<br>В заключному аналізі виявлено вплив електрондонорних та електроноакцепторних властивостей замісників на реакційну здатність радикала, але | 30 балів макс.<br>Заклучний аналіз має описовий характер і не містить будь-яких гіпотез стосовно можливих тенденцій зв'язку структури радикала з його реакційною | 0 балів<br>Заклучний аналіз не виконано |

|  |                     |  |                                   |            |  |
|--|---------------------|--|-----------------------------------|------------|--|
|  | здатність радикала. | властивостей замісників на реакційну здатність радикала. | пояснень цьому факту не наведено. | здатністю. |  |
|--|---------------------|--|-----------------------------------|------------|--|

**Список рекомендованих джерел**

- 1) Rappoport, Z., Liebman, J. F. (2008). *The Chemistry of Hydroxylamines, Oximes and Hydroxamic Acids, Volume 1*. John Wiley & Sons. 1040 p. DOI:10.1002/9780470741962.
- 2) Krylov, I. B., Kompanets, M. O., Novikova, K. V., Opeida, I. O., Kushch, O. V., Shelimov, B. N., Terent'ev, A. O. (2016). Well-known mediators of selective oxidation with unknown electronic structure: metal-free generation and EPR study of imide-N-oxyl radicals. *The Journal of Physical Chemistry A*, 120(1), 68-73. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b10722>
- 3) Matsumoto, K. I., Nakanishi, I., Zhelev, Z., Bakalova, R., & Aoki, I. (2022). Nitroxyl Radical as a Theranostic Contrast Agent in Magnetic Resonance Redox Imaging. *Antioxidants & redox signaling*, 36(1-3), 95-121. <https://doi.org/10.1089/ars.2021.0110>
- 4) Galli, C., Gentili, P., Lanzalunga, O. (2008). Hydrogen abstraction and electron transfer with aminoxyl radicals: Synthetic and mechanistic issues. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(26), 4790-4796. <https://doi.org/10.1002/anie.200704292>
- 5) Annunziatini, C., Baiocco, P., Gerini, M. F., Lanzalunga, O., & Sjögren, B. (2005). Aryl substituted N-hydroxyphthalimides as mediators in the laccase-catalysed oxidation of lignin model compounds and delignification of wood pulp. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 32(3), 89-96. <https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2004.11.002>
- 6) Nutting, J. E., Rafiee, M., Stahl, S. S. (2018). Tetramethylpiperidine N-oxyl (TEMPO), phthalimide N-oxyl (PINO), and related N-oxyl species: electrochemical properties and their use in electrocatalytic reactions. *Chemical reviews*, 118(9), 4834-4885. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00763>

|   |  |                      |
|---|--|----------------------|
| <b>Викладач</b>   |   | <b>Куш О.В.</b>      |
| <b>В.о. завідувача кафедри біофізичної хімії, фізики і педагогіки</b> |   | <b>Лесишина Ю.О.</b> |
| <b>Гарант освітньої програми</b>                                      |  | <b>Розанцев Г.М.</b> |
| <b>Керівник спеціальності</b>   |  | <b>Шендрик О.М.</b>  |