Санкт-Петербургский государственный университет
Институт химии

Аналитический отчет о важнейших достижениях научной деятельности Института химии СПбГУ за 2023 год

Санкт-Петербург
2024

Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета входит в число ведущих организаций России, выполняющих научные исследования и создающих практически полезные разработки в области химии и химического материаловедения. В Институте проводятся как фундаментальные, так и прикладные исследования экспериментального, расчетного и теоретического характера, охватывающие практически все направления современной химической науки. Вместе с тем, работа Института химии лежит в русле направлений, закрепленных в Стратегии научно-технологического развития РФ, в списке приоритетных направлений развития науки, технологий и техники в РФ и в перечне критических технологий РФ.

В стенах Института на сегодняшний день сформировано 50 научных коллективов, реализующих экспериментальные, теоретические и расчетные исследования. Широта охвата основных направлений современной химии научными коллективами Института химии показана на Рисунке 1.

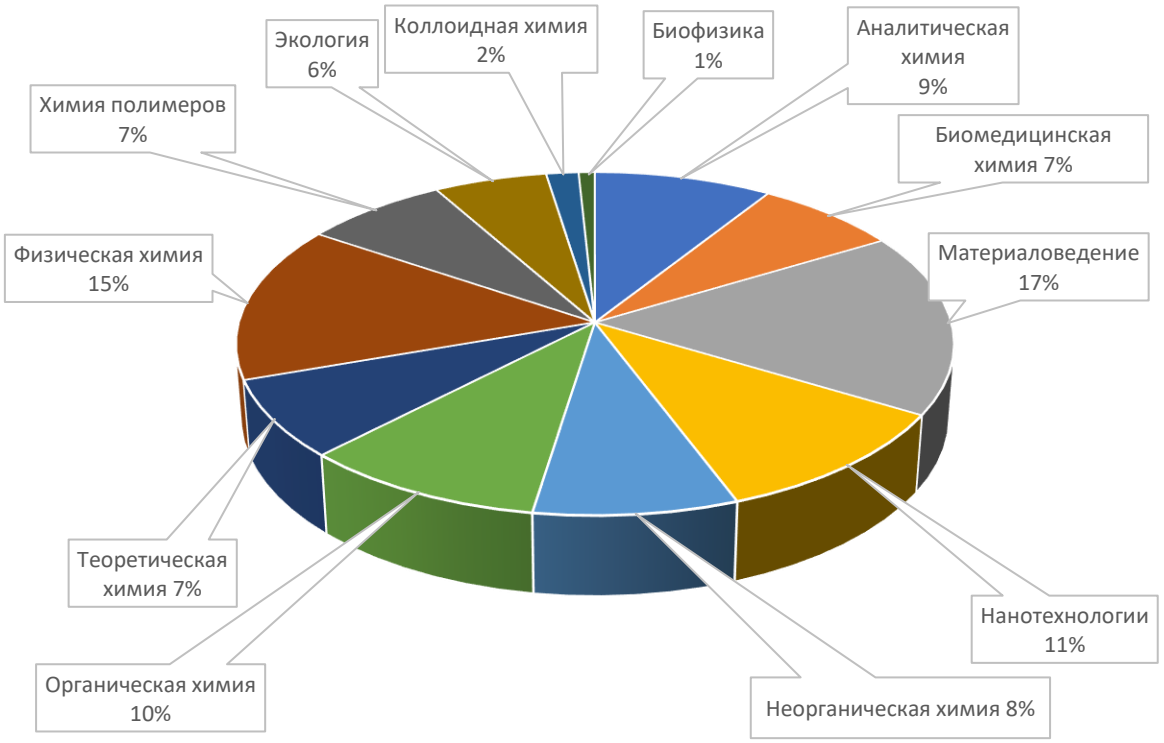
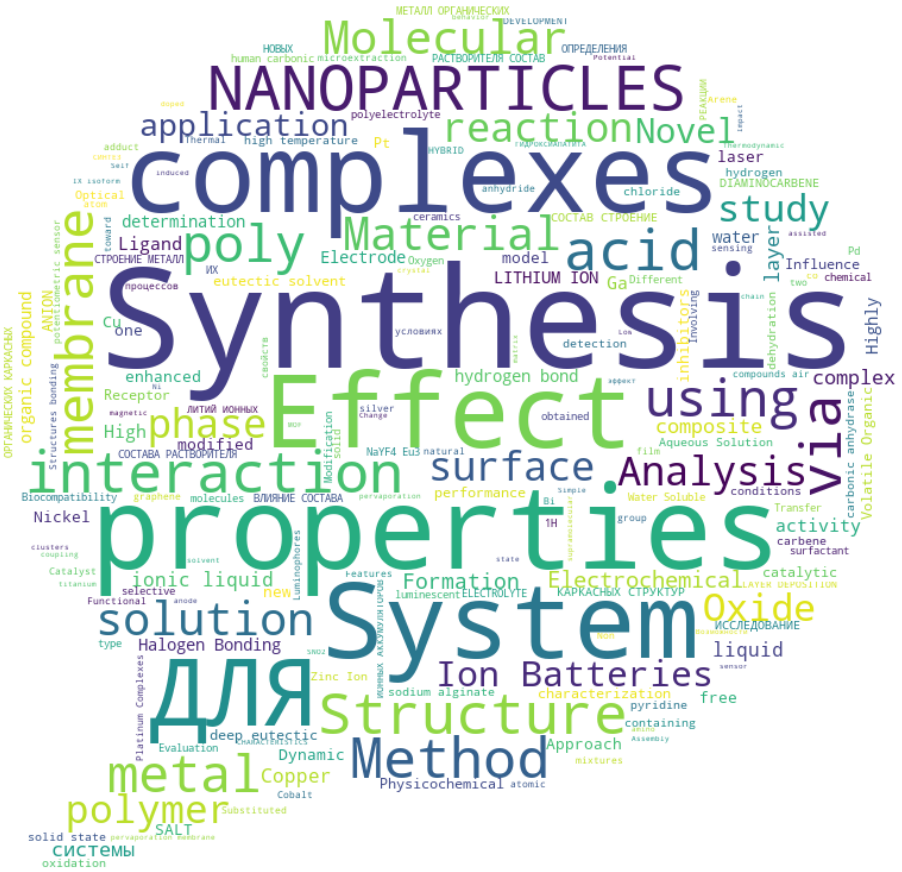


Рисунок 1. Распределение научных групп Института химии по направлениям исследований.

Работы большинства научных коллективов носят междисциплинарный характер. Это соответствует современным мировыми тенденциями, где в последние годы повышенный интерес исследователей связан с различными аспектами биомедицинской химии, созданием новых функциональных материалов и наноразмерных объектов. Развитие подобных исследований подразумевает разработку новых методов и подходов в области

неорганической, органической, физической, аналитической и медицинской химии. В качестве иллюстрации этих тенденций на рисунке 2 приведено «облако» слов, созданное на основе названий публикаций сотрудников Института, вышедших в печати в 2023 году.


Synthesis
complexes
NANOPARTICLES
Molecular
Effect
properties
System
для
interaction
using
via
Analysis
Material
acid
poly
membrane
application
reaction
Novel
study
surface
phase
solution
Ion Batteries
structure
Method
metal
polymer
Oxide
Electrochemical
Formation
ionic liquid
Halogen Bonding
Nickel
Copper
Dynamic
Physicochemical
системы
Electrode
Ligand
determination
enhanced
Receptor
High
modified
hydrogen bond
composite
activity
catalytic
liquid
free
laser
water
layer
Influence
complex
Highly
organic compound
Zinc Ion
sodium alginate
characterization
pyridine
containing
Approach
deep eutectic
Evaluation
solid state
SALT
oxidation
Cobalt
Platinum Complexes
Biocompatibility
carbene
surfactant
Transfer
conditions
Water Soluble
Aqueous Solution
Volatile Organic
carbonic anhydrase
LITHIUM ION
eutectic solvent
chloride
anhydride
DIAMINOCARBENE
hydrogen
Optical
Different
detection
obtained
Involving
inhibitors
dehydration
chemical
Pd
Pt
Cu
Ga
model
ceramics
Oxygen
crystal
Arene
Potential
Thermodynamic
Impact
Assembly
mixtures
atomic
sensor
SnO2
Substituted
Simple
Bi
TH
group
state
Luminophores
luminescent
ELECTROLYTE
КАРКАСНЫХ СТРУКТУР
ИССЛЕДОВАНИЕ
LAYER DEPOSITION
Functional
selective
new
features
Catalyst
titanium
coupling
clusters
type
graphene
molecules
ВЛИЯНИЕ СОСТАВА
pervaporation
Modification
Structure
Structures bonding
magnetic
Ni
ЛИТИЙ ИОННЫХ
СОСТАВА РАСТВОРИТЕЛЯ
silver
change
MOF
NaYF4 Eu3
natural
ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ
ANION
Electrochemical
Thermal
high temperature
polyelectrolyte
HYBRID
ГИДРОКСИАПАТИТ
СОСТАВ СТРОЕНИЕ
СТРОЕНИЕ МЕТАЛЛ
ИХ
процессов
условиях
свойства
эффект
МЕТАЛЛ ОРГАНИЧЕСКИХ
DEVELOPMENT
НОВЫХ
human carbonic microextraction
РАСТВОРИТЕЛЯ СОСТАВ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ
РЕАКЦИИ
impact
Thermodynamic
Arene
doped
adduct
control
Self
induced
IX isoform
Optical
atom
Toward
Electrochemical sensor
Cu
one
enhanced
Receptor
High
modified
COSTAVA РАСТВОРИТЕЛЯ
Biocompatibility
graphene
molecules
ВЛИЯНИЕ СОСТАВА
Nickel
Catalyst
titanium
coupling
clusters
type
Functional
selective
new
features
luminescent
ELECTROLYTE
КАРКАСНЫХ СТРУКТУР
ИССЛЕДОВАНИЕ
LAYER DEPOSITION
Platinum Complexes
Evaluation
solid state
SALT
oxidation
Cobalt
Substituted
Simple
Bi
TH
group
state
Luminophores
Modification
Structure
Structures bonding
magnetic
Ni
ЛИТИЙ ИОННЫХ
СОСТАВА РАСТВОРИТЕЛЯ
silver
change
MOF
NaYF4 Eu3
natural
ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ
ANION
Electrochemical sensor

На Рисунке 3 представлены ключевые партнеры Института химии из числа крупных коммерческих организаций, отечественных и зарубежных научных институтов и университетов.

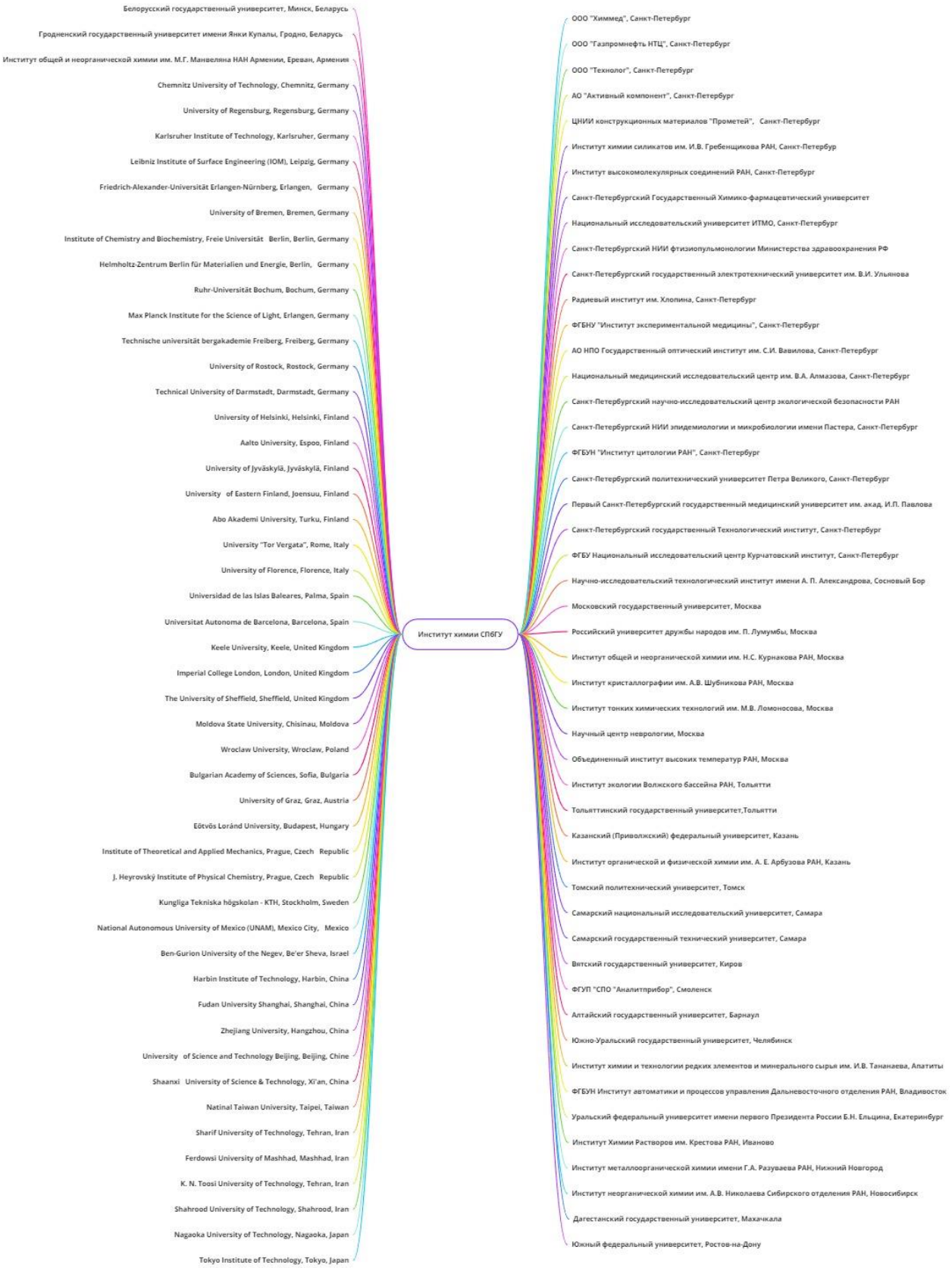


Рисунок 3. Основные российские и зарубежные научные партнеры Института химии.

Активная научная деятельность позволяет Институту химии привлекать серьезное внешнее финансирование. В течение 2023 года сотрудники Института выполняли 105 грантов Российского научного фонда, 7 грантов Российского фонда фундаментальных исследований, 3 гранта Президента РФ и 12 хозяйственных договора. Если проследить динамику изменения источников привлекаемого финансирования, представленную на Рисунке 4, то можно заключить, что с 2023 года РНФ занял ключевую позицию в финансировании проводимых в Институте научно-исследовательских работ.

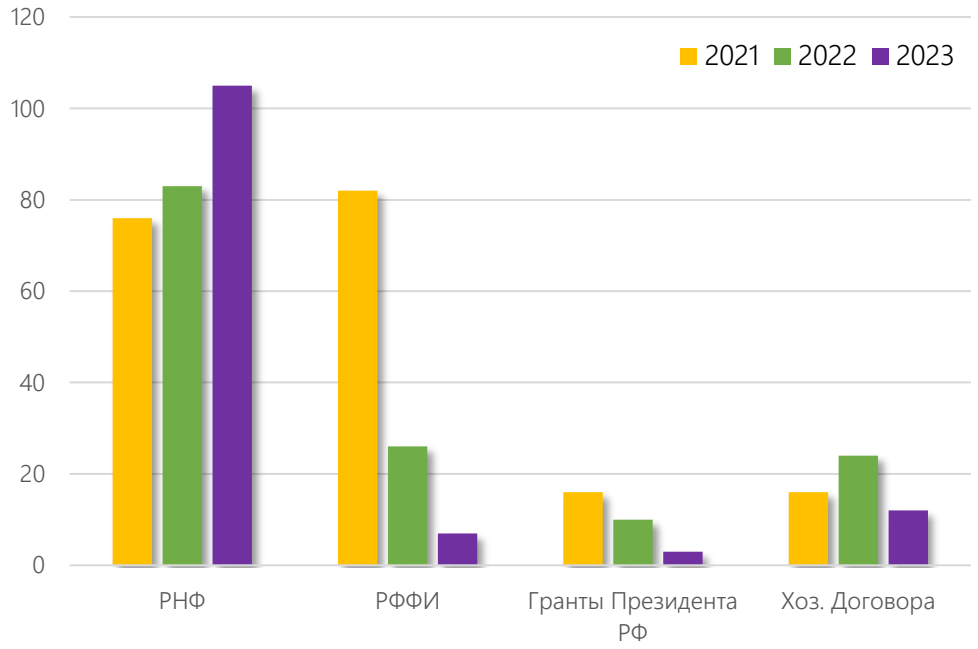


Рисунок 4. Источники внешнего финансирования Института химии: распределение по числу выполняемых проектов за 2021–2023 гг.

Аналогичные закономерности прослеживаются и в денежном выражении привлеченного Институтом химии внешнего финансирования (Рисунок 5). При этом на долю Российского научного фонда приходится 91% от всех привлеченных денежных средств.

Суммарное внешнее финансирование, привлеченное Институтом химии в 2023 году, составило порядка 419 млн рублей и оказалось немного ниже, чем в 2022 году (Рисунок 6).

Ещё одним из важнейших показателей успешности научной деятельности коллектива Института химии является публикационная. В 2023 году сотрудниками Института химии СПбГУ опубликовано 478 статей в изданиях, индексируемых в международных системах *Web of Science* и/или *Scopus*. При этом 48% всех статей опубликованы в журналах, относящихся к Q1 – высшей категории ранжирования научной периодики.

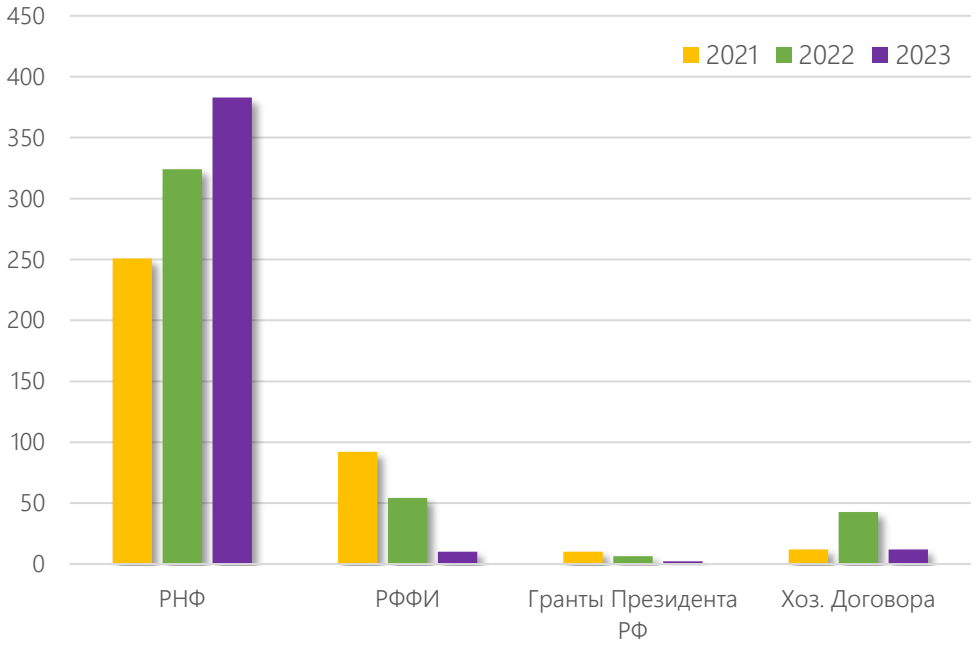


Рисунок 5. Источники внешнего финансирования Института химии: распределение по объему привлеченных средств за 2021–2023 гг., млн. руб.

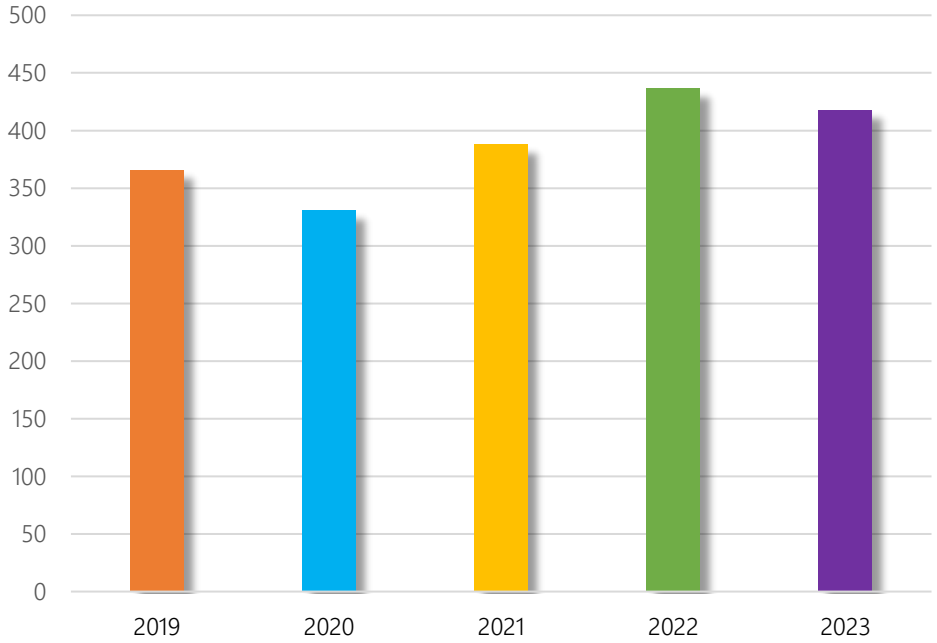


Рисунок 6. Динамика изменения внешнего финансирования Института химии за 2019–2023 гг., млн. руб.

Высокий научный и педагогический уровень сотрудников Института химии подтверждается получением в 2023 году ряда государственных наград и премий. В частности, профессор кафедры органической химии А.А. Карцова и профессор кафедры аналитической химии А.В. Пенькова стали победителями ежегодного всероссийского

конкурсного отбора «Золотые имена высшей школы» в номинациях «За вклад в науку и высшее образование» (подноминация «За наставничество») и «За развитие международного сотрудничества в сфере высшего образования» соответственно. Профессор кафедры общей и неорганической химии В.Л. Столярова была избрана почётным профессором Санкт-Петербургского государственного университета. Профессор кафедры физической органической химии В.Ю. Кукушкин стал лауреатом премии Правительства Санкт-Петербурга за выдающиеся научные результаты в области науки и техники. Ему была вручена премия имени Д.К. Чернова в номинации «Материаловедение» за вклад в развитие супрамолекулярной химии галогенной и халькогенной связей, в том числе для решения практических задач в отношении конструирования кристаллов, органического катализа и люминесцентных материалов. Лауреатом молодежной премии правительства Санкт-Петербурга в номинации «В области науки и техники» стал доцент кафедры аналитической химии А.Ю. Шишов. Победителями конкурса 2023 года на соискание премий правительства Санкт-Петербурга в области научно-педагогической деятельности стали доцент кафедры физической химии М.А. Пешкова (за создание конспекта лекций и практических занятий «Функциональные сенсорные материалы») и профессор кафедры аналитической химии А.В. Булатов (за подготовку конспекта лекций по дисциплине «Аналитическая химия I. Химические методы анализа»). Ассистент кафедры аналитической химии А.С. Почивалов стал лауреатом премии Научного совета по аналитической химии (НСАХ) РАН для молодых учёных за разработку и применение микроэкстракционного концентрирования в фармацевтическом анализе.

Важным событием 2023 года стала организованная научным коллективом Института химии всероссийская конференция с международным участием «Идеи и наследие Алексея Евграфовича Фаворского в органической химии», объединившая на своей площадке более 200 ведущих и начинающих учёных, которые обсудили актуальные задачи химии алкинов и малых циклов, медицинской химии и новых материалов.

Ниже приведены наиболее интересные и перспективные для дальнейшего внедрения научные результаты сотрудников Института химии, полученные в 2023 году.

Специалистами, работающими в области **аналитической химии и сенсорики,** были разработаны высокоселективные сенсоры на ионы Cs и Sr (*группы Ю.Е. Ермоленко и И.В. Смирнова*), новые хлорид- и натрий-селективные оптические сенсоры (*группа М.А. Пешковой*), а также вольтамперометрический сенсор для определения аммиака в выдыхаемом воздухе, не чувствительный к парам воды (*группа С.С. Ермакова*). На основе ковалентных конъюгатов человеческого сывороточного альбумина с флуоресцентным

(флуоресцеин, FITC) и фосфоресцентным (циклометаллированный комплекс Ir(III)) люминофорами были получены двойные сенсоры на кислород и pH (*группа П.С. Челушкина*).

В области получения изучения свойств **функциональных материалов и катализаторов** были исследованы структурные особенности комплексов Pt(II) и Au(III), стабилизированные за счет редких типов нековалентных взаимодействий – тетрельных, халькогенных и др (*группа академика В.Ю. Кукушкина*). Обобщены и систематизированы многолетние результаты диагностики комплексов с водородной связью с использованием методов спектроскопии ЯМР и ИК (*группа П.М. Толстого*). Разработаны новые методики синтеза твердых электролитов на основе диоксида циркония, диоксида церия и β-глинозема (группа *О.Ю. Кураповой*). Проведены исследования кинетики переноса ионов между фазами (сенсорная мембрана в воде) с использованием ионоселективных электродов при условии ненулевого тока (*группа К.Н. Михельсона*). Получены принципиально новые данные о поведении органокатализаторов нового поколения, что позволяет рационально планировать синтез сложных органических соединений, в том числе имеющих важное прикладное значение (*группа Д.С. Болотина*). Был расширен ряд гибридных органо-неорганических и эксфолиированных фотокатализаторов на основе слоистых перовскитоподобных титанатов и ниобатов, в том числе показана возможность получения новых фотосенсибилизированных производных, активных в видимой области спектра (*группа И.А. Зверевой*). Разработан способ модификации углеродных нанотрубок ферроценил-содержащими олиго- и полисилоксанами, который позволяет улучшить распределение и увеличить содержание модифицированных углеродных нанотрубок в силиконовых композитах. Полученные силиконовые композиты отличаются высокой однородностью, эластичностью и электропроводностью и представляют собой гибкие полупроводники (*группа Р.М. Исламовой*). Получены и протестированы мембранные материалы на основе новых полимеров, для применения в процессах первапорации и газоразделения (*группа А.М. Тойкки*). Разработан ряд методов химического и электрохимического синтеза новых композитных органо-неорганических катодных материалов для цинк-ионных аккумуляторов на основе оксидов ванадия и марганца, и анодных материалов на основе феррита цинка (*группа В.В. Кондратьева*). Разработаны и исследованы новые съедобные пленки из каррагинана, армированного гранулами крахмала и наноцеллюлозой, для применения в качестве системы упаковки пищевых продуктов на биологической основе, которые являются перспективной заменой пластиковым упаковочным материалам (*группа А.В. Пеньковой*). Получены серии люминесцентных

комплексов Pt(II) и Au(I), несущих на периферии лигандного окружения катионные фосфониевые группы (т.н. органо-неорганические гибридные комплексы) на основе которых могут быть созданы молекулярные триплетные эмиттеры с внутренним переносом заряда (*группа Е.В. Грачевой*).

Исследования в области **разработки биомедицинских материалов и технологий привели** к разработке компактных и активных плазмонных нанометок типа «ядро-оболочка», работающих в режиме окна прозрачности биологических тканей для решения задач детальной клеточной визуализации (*группа Е.В. Соловьевой*). Получены фотопереключаемые по механизму цис-транс изомеризации винилфосфонаты, обладающие биологической активностью – способностью подавления активности бутирилхолинестеразы (фермента, связанного с болезнью Альцгеймера и рядом кожных заболеваний) (*группа А.А. Маньшиной*). Получены экспериментальные образцы наночастиц, позволяющих с целью коагуляции раковых клеток осуществлять прецизионный нагрев за счет оптической накачки и одновременное измерение температуры методом флуоресцентной ратиометрической термометрии (*группа Ю.С. Тверьяновича*). Открыты новые, эффективные лиганды CRBN, которые могут использоваться в инновационной техники направленной деградации целевых белков в клетке при помощи бифункциональных молекул-химер PROTAC (*группа Д.В. Дарьина*). Из пористых композитных материалов на основе поли(ε-капролактона) и модифицированной поли(глутаминовой кислотой) нанокристаллической целлюлозы были получены имплантаты, способные одновременно снижать вероятность рецидива туберкулёза и способствовать росту новой костной ткани (*группа В.А. Коржикова-Влаха*). Синтезированы новые флуоресцентные циклоалкины для биоортогональной химии, конденсированные с изокумарином IC9O-EWG (EWG = CN, COOMe), которые легко реагируют с азидами с образованием триазолов, также способных к флуоресценции (*группа И.А. Баловой*).

В приложениях к настоящему отчету приведено подробное описание наиболее интересных и значимых результатов, полученных каждой из научных групп Института (**Приложение 1**).

В заключение хочется отметить, что несмотря на постоянное сокращение численности профессорско-преподавательского состава, ограничения в сфере международного сотрудничества, а также значительные трудности, возникшие с закупками иностранного оборудования и материалов, вызванные санкционными ограничениями, Институт химии продолжает наращивать показатели результативности научной работы, что находит отражение как в росте объемов внешнего финансирования, так и в росте

показателей публикационной активности. Институт химии значительно способствует продвижению СПбГУ в мировых рейтингах и по праву входит в число ведущих исследовательских учреждений страны в области химии и смежных наук.

Приложение 1

Аннотированные отчеты научных групп Института химии СПбГУ, научно-исследовательские работы, выполненные в 2023 году

Санкт-Петербург
2024

Группа методов разделения и концентрирования

Руководитель: профессор, профессор РАН, д.х.н А.В. Булатов

https://www.bulatovlab.ru/

В 2023 году в научной группе традиционно проводились исследования, посвященные разработке новых способов микроэкстракционного выделения аналитов органической и неорганической природы из пищевых продуктов, биологических жидкостей и биодизельного топлива, в том числе в автоматизированном варианте на принципах проточного анализа. Для выделения и концентрирования аналитов (консерванты, микотоксин) из пищевых продуктов (безалкогольные напитки, крупы) и их последующего хроматографического определения предложены экспрессные и универсальные способы дисперсионной и мицеллярной микроэкстракции. В первом случае экстракционный процесс основан на диспергировании природного экстрагента (эвтектический растворитель) в пробе газовой фазой летучего растворителя, а во втором – обусловлен образованием супрамолекулярного растворителя (СУПРАС) при введении в пробу первичного амина и водного раствора многоосновной органической кислоты и четвертичного аммониевого основания. Для микроэкстракционно-колориметрического анализа пищевых продуктов (молока и детских смесей) реализована мицеллярная микроэкстракция окрашенной формы целевого аналита (кальция) в фазу СУПРАС из раствора пробы. Для элементного анализа пищевых продуктов разработан способ экстракционно-хроматографического концентрирования селена из минерализатов пищевых продуктов в фазу гидрофобного эвтектического растворителя (ЭР). В то же время, гидрофильные ЭР продемонстрировали свою эффективность при автоматизированном микроэкстракционном выделении меди из пищевых масел для ее дальнейшего определения методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Для колориметрического определения воды и рентгенофлуоресцентного определения металлов в биодизельном топливе предложен трехкомпонентный ЭР. Получены 2 патента. Под руководством руководителя группы защищена кандидатская диссертация. В научной группе реализовывалось три проекта РНФ. Коллектив был удостоен премий президента Российской Федерации и Научного совета по аналитической химии РАН.

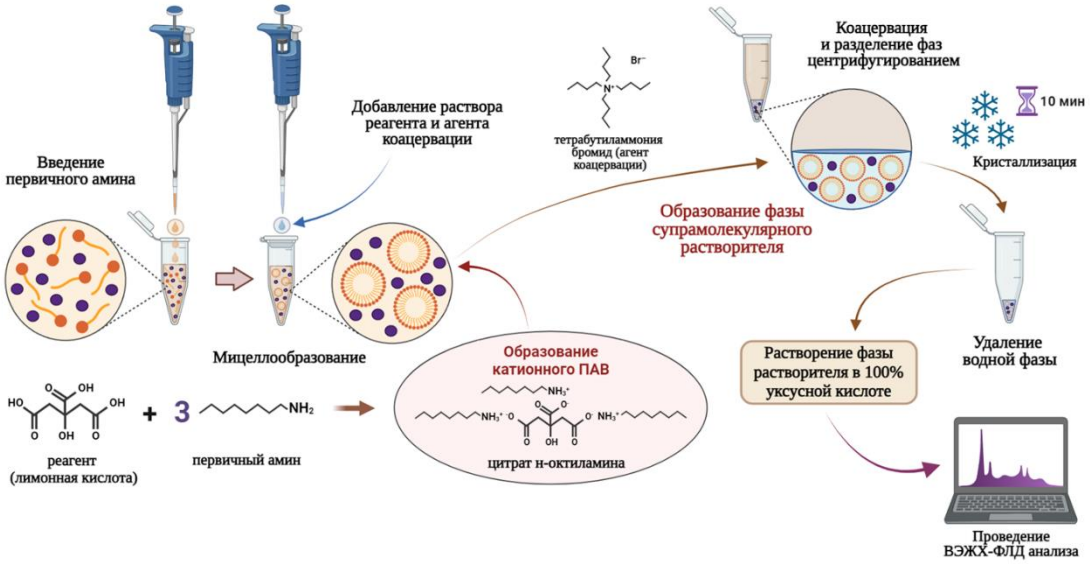
В 2023 году опубликовано **15** статей WOS/Scopus, из них **12** статей в журналах уровня **Q1**.

Ключевые публикации 2023 год

*1. A. Pochivalov, A. Fedorova, N. Yakimova, E. Safonova, A. Bulatov, **Anal. Chim. Acta**, 1285(2024) 341991*

*2. A. Shishov, M. Melesova, A. Bulatov, **Anal. Chim. Acta**, 1277 (2023) 341658*

*3. M.A. Kochetkova, I.I. Timofeeva, A.V. Bulatov, **J. Anal. Chem.**, 78(7) (2023) 907–912*



Электрохимические методы анализа и вольтамперометрические сенсоры

Руководитель: профессор, д.х.н. С.С. Ермаков

https://chem.spbu.ru/research/nauchnye-gruppy/heads-of-research-groups/237-scientific-activities/research-groups/2110-nauchnaya-gruppa-professora-s-s-ermakova.html

Разработан вольтамперометрический сенсор для определения аммиака в выдыхаемом воздухе, не чувствительный к парам воды. В основу сенсора положены углеродные печатные электроды, модифицированные солями тяжелых металлов, в частности меди(II) и персульфторполимерными мембранами. Чувствительность сенсора достигает 0,5 ppm во влажном воздухе, что позволяет определять гипераммониемические состояния у больных циррозом печени и хронической почечной недостаточностью. В настоящее время уточняются метрологические характеристики сенсора и разрабатывается методика градуировки.

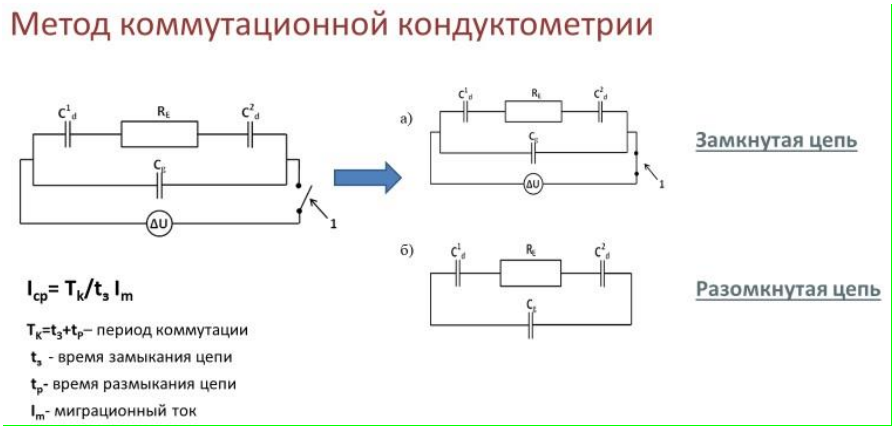
Разработан высокочувствительный метод измерения тока нанопор при электрохимическом секвенировании ДНК, основанный на использовании коммутации (прерывания) электрохимической цепи.

Сделан приглашенный доклад на VII Международной научно-практической конференции «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов» (MOSM 2023) в период 10-12 сентября 2023 в Екатеринбурге на базе Уральского федерального университета.

Ключевые публикации 2023 год

Заявка на изобретение 2023116443

https://fips.ru/iiss/document.xhtml?faces-redirect=true&id=82d80f62fde9004c2c164f0f08a1378a



Лаборатория прикладной хемометрики

Руководитель: д.х.н. Д.О. Кирсанов

http://chem.spbu.ru/research/nauchnye-gruppy/237-scientific-activities/research-groups/2108-nauchnaya-gruppa-professora-d-o-kirsanova.html

В 2023 исследовательская группа прикладной хемометрики развивала несколько основных научных направлений. Первое из них связано с применением методов машинного обучения для решения прикладных задач по анализу химических данных в различных областях: медицинской диагностике, контроле технологических процессов, в частности, он-лайн мониторинга состава растворов цикла переработки облученного ядерного топлива (ОЯТ). В этой области наиболее интересные результаты получены в работе, посвященной изучению возможностей количественного анализа состава путем регистрации рентгеновского излучения в пробах ОЯТ, индуцированного собственной радиоактивностью образца с последующей хемометрической обработкой. Результаты опубликованы в журнале *Analytica Chimica Acta* (doi: 10.1016/j.aca.2022.340694).

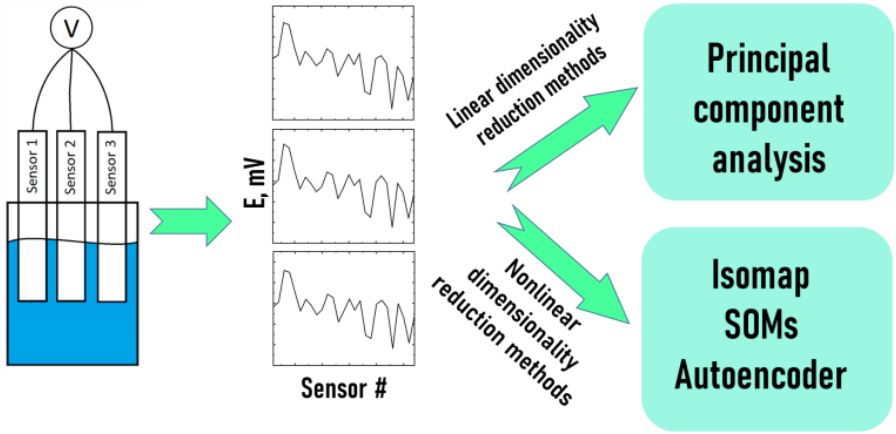
Второе направление связано с разработкой новых химических сенсоров и мультисенсорных систем. Одним из самых интересных результатов этих исследований стала разработка нового способа измерений с потенциометрическими мультисенсорными системами, при котором отпадает необходимость использовать традиционные электроды сравнения, которые с трудом поддаются миниатюризации. Новый способ основан на регистрации перекрестных потенциалов, где каждый сенсор массива по очереди становится псевдо-электродом сравнения.

Третье научное направление сфокусировано на применении спектрометров с оптоволоконными зондами в биомедицинских исследованиях. Здесь нами начаты работы по определению химического состава отложений при мочекаменной болезни с помощью оптического зонда, встраиваемого в стандартный медицинский катетер, используемый для лапароскопических операций. Подготовлен обзор публикаций по использованию методов оптической спектроскопии и хемометрики для определения границ раковых опухолей в медицинских исследоавниях. Обзор опубликован в ведущем международном журнале по аналитической химии *Trends in Analytical Chemistry* (doi: 10.1016/j.trac.2023.116955, IF=13.1).

В 2023 году в нашей научной группе опубликовано **9** статей WOS/Scopus, из них **8** в журналах уровня **Q1**.

Ключевые публикации 2023 год

1. *V. Panchuk, Y. Petrov, V. Semenov, D. Kirsanov,* ***Anal. Chim. Acta,*** *1239 (2023) 340694*
2. *R. Belugina, E. Puchkova, E. Yuskina, A. Khalatov, V. Podberezskiy, S. Savinov, A. Legin, V. Panchuk, D. Kirsanov,* ***Sens. Actuators B Chem.*** *393 (2023) 134269*
3. *E. Boichenko, D. Kirsanov,* ***Trends Anal. Chem.*** *160 (2023) 116955*



Методы разделения и концентрирования и гибридные методы анализ

Руководитель: профессор, д.х.н., Л.Н. Москвин

Разработаны углеродные магнитные сорбенты на основе магнетита и пироуглерода и реализована схема экспрессного концентрирования летучих органических веществ в анализе воздуха с изменением конфигурации сорбционного слоя при переходе от сорбции к термодесорбции и последующему газохроматографическому определению. Аналитические возможности предложенной схемы, позволяющей приблизительно в 10 раз сократить продолжительность стадии сорбционного концентрирования, иллюстрируют примеры определения спиртов и фенолов на уровне ПДК.

Обобщен накопленный опыт применения хроматомембранных методов для автоматизации химического анализа водных и воздушных сред. Особый акцент сделан на проточных методах непрерывного анализа, где хроматомембранные методы часто безальтернативны

Проведено детальное рассмотрение предпринимавшихся попыток непрерывного хроматографического разделения веществ и оценки эффективности найденных решений для создания систем непрерывного аналитического контроля сложных многокомпонентных объектов с изменяющимся во времени составом,

Показано, что для электрофоретического разделения изотопических ионов легких элементов, таких как литий и бор, достаточная эффективность достигается и в потенциостатических условиях традиционной схемы капиллярного зонного электрофореза, что подтверждено примерами определения изотопного состава вышеназванных элементов.

Рассмотрены возможные методические подходы к созданию систем непрерывного химического контроля качества или загрязненности водных сред, и обсуждается предпочтительность для этих целей различных вариантов проточных методов в порядке их появления в арсенале химиков-аналитиков.

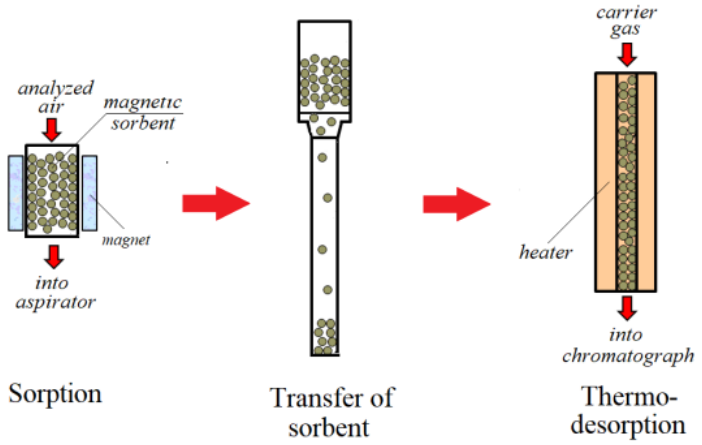
В 2023 году опубликовано **5** статей WOS/Scopus, из них 1 статья в журнале уровня Q2.

Ключевые публикации 2023 год

1.Rodinkov O.V., Postnov V.N., Spivakovskyi V.A. et al. // ***Separations*** *2023, 10, 416.*

2.Л. Н. Москвин, А. Л. Москвин, О. В. Родинков, Н. М. Якимова (Обзор) // ***Журнал аналитической химии****, 2023, том 78, № 2, с. 99–107.*

3.Л. Н. Москвин, А. Е. Костанян, А. Л. Москвин, О. В. Родинков, Н. М. Якимова (Обзор) // ***Журнал аналитической химии****, 2023, том 78, № 4, с. 1–13*



Группа мембранных материалов и мембранных методов разделения

Руководитель: профессор, д.х.н. А.В. Пенькова

http://chem.spbu.ru/rukovoditeli-nauchnykh-grupp/237-scientific-activities/research-groups/2060-nauchnaya-gruppa-dotsenta-a-v-penkovoj.html

В 2023 году в научной группе развивались в основном следующие направления:

- разработка и исследование мембран на основе биополимеров
- разработка пищевой биоупаковки
- разработка мембран на основе полиэфирблокамида, поливинилиденфторида и полифениленоксида

Были разработаны первапорационные мембраны на основе карбоксиметилцеллюлозы, модифицированные различными металл-органическими каркасными структурами MOFs. Были изучены их физико-химические и транспортные свойства в процессе первапорации и в гибридном процессе «первапорация + этерификация», а также проведены квантово-химические расчёты. Были разработаны нанофильтрационные мембраны на основе полифениленоксида с использованием двух способов модификации: объёмной (введение оксида графена в матрицу полимера) и поверхностной (нанесение полиэлектролитных слоев на поверхность мембраны). Транспортные свойства разработанных мембран были изучены в процессе нанофильтрации растворов пищевых красителей. Были разработаны и исследованы новые съедобные пленки из каррагинана, армированного гранулами крахмала и наноцеллюлозой, для применения в качестве системы упаковки пищевых продуктов на биологической основе, которые являются перспективной заменой пластиковым упаковочным материалам.

Члены коллектива приняли участие в 6 международных конференциях, в том числе с ключевыми и пленарными докладами.

В отчетном году в научной группе выполнялось четыре проекта РНФ («Проведение инициативных исследований молодыми учеными», «Президентской программы исследовательских проектов по поддержке исследований научных групп под руководством молодых ученых», Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований малыми отдельными научными группами»), грант Министерства науки и высшего образования РФ «БРИКС», Стипендия президента РФ.

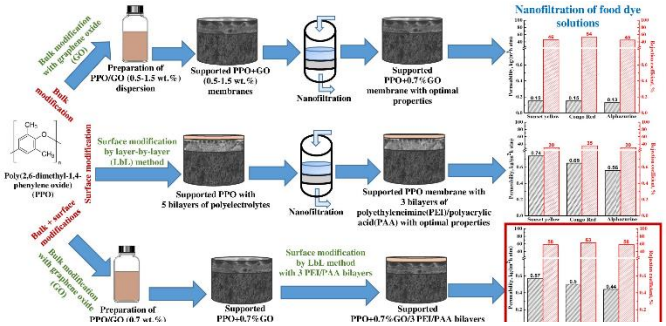
В 2023 году опубликовано **8** статей WOS/Scopus, из них **7** статей в журналах уровня **Q1**.

Ключевые публикации 2023 года

*1. Kuzminova A., Dmitrenko M., Zolotarev A., Markelov D., Komolkin A., Dubovenko R., Selyutin A., Wu J., Su R., Penkova A. Novel Mixed Matrix Membranes Based on Poly(vinylidene fluoride): Development, Characterization, Modeling // **Polymers** 2023, 15, 1222. https://doi.org/10.3390/polym15051222*

*2. Dmitrenko M., Kuzminova A., Cherian R.M., Joshy K.S., Pasquini D., John M.J., Hato M.J., Thomas S., Penkova A. Edible Carrageenan Films Reinforced with Starch and Nanocellulose: Development and Characterization // **Sustainability**. 2023, 15, 15817. https://doi.org/10.3390/su152215817*

*3. Dmitrenko M., Sushkova X., Chepeleva A., Liamin V., Mikhailovskaya O., Kuzminova A., Semenov K., Ermakov S., Penkova A. Modification Approaches of Polyphenylene Oxide Membranes to Enhance Nanofiltration Performance // **Membranes** 2023, 13, 534. https://doi.org/10.3390/membranes13050534*



Квантовая химия наноструктур: электронные, колебательные и термодинамические свойства нанослоев, нанотрубок, нанопроводов и нанолент

Руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Р.А. Эварестов

В результате использования генетических алгоритмов третьего поколения разработано новое силовое поле для моделирования многостенных нанотрубок на основе слоистых модификаций дисульфида вольфрама. Предложенное силовое поле использовано для моделирования структуры, устойчивости, механических и термодинамических свойств многостенных ахиральных и хиральных нанотрубок большого диаметра, размеры которых сопоставимы с размерами реально синтезированных трубок. Рассмотрено несколько моделей многостенных нанотрубок с внутренним диаметром около 140 Å и внешними диаметрами до 300 Å. Сравнение полученных величин с экспериментальными данными для многостенных нанотрубок и с результатами квантово-механических расчетов двустенных нанотрубок подтвердило, что предложенное поле хорошо воспроизводит энергетические и структурные параметры рассмотренных нанотрубок. Расчеты показали, что среди рассмотренных многостенных нанотрубок близкого диаметра ахиральные нанотрубки типа «зигзаг» являются наиболее стабильными, а хиральные нанотрубки менее стабильны, чем большинство ахиральных. Установлено, что для нанотрубок типа «кресло» наблюдается заметное отклонение их формы от цилиндрической в сторону граненности.

В парадигме спиральной периодичности были квантовохимически исследованы наногелицены гексагональной формы, обладающие металлическими свойствами. Как известно, в случае однопериодических наносистем проводящие состояния неустойчивы и должны подвергаться спонтанному понижению симметрии с переходом в полупроводниковое состояние. Было показано, что тип перехода «металл-изолятор» определяется терминацией граней ленты наногелицена. В частности, терминация типа «кресло» приводит к переходу Пайерлса, т.е. образованию диамагнитного полупроводника. Для терминации типа «зигзаг» наиболее выгоден переход Мотта-Хаббарда и образование антиферромагнитного полупроводника. Такое поведение наногелиценов аналогично поведению углеродных нанолент соответствующих терминаций.

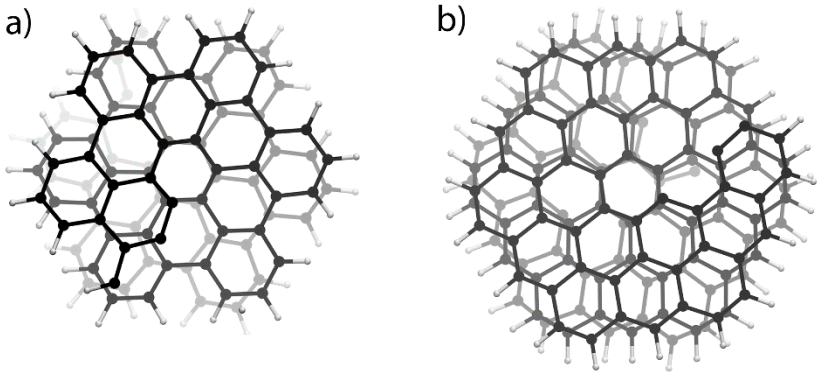
Был опубликован обзор по текущему состоянию исследований наногелиценов. В обзоре были рассмотрены теоретические и экспериментальные работы, затрагивающие свойства как олигомеров наногелиценов (то есть [n]гелиценов с различным n), так и их свойства в периодической модели. Кроме того, в обзоре была представлена новая номенклатура наногелиценов. В ней наногелицены рассматриваются как стопка углеродных наночешуек, к которой применена идея римановой поверхности. Номенклатура позволила определить девять прототипных классов, основываясь только на свойствах наночешуек, используемых для построения наногелицена.

Руководитель научной группы выступил с пленарным докладом на международной конференции им. В.А. Фока по теоретической, квантовой и вычислительной химии (Новгород, 4.9 - 8.9 2023 г.)

В 2023 году опубликовано **11** статей WOS/Scopus, из них **7** статей в журналах уровня **Q1**.

Ключевые публикации 2023 год

1. *A.V. Bandura, S.I. Lukyanov, A.V. Domnin, D.D. Kuruch, R.A. Evarestov,* ***Comput. Theor. Chem.****, 1229 (2023) 114333.*
2. *A.V. Domnin, V.V. Porsev, R.A. Evarestov,* ***Comp. Condens. Matter*** *(2023) e00826.*
3. *V.V. Porsev, R.A. Evarestov,* ***Nanomaterials*** *13 (2023) 2295.*



Вид сверху гексагональных наногелиценов терминации «кресло» (a) и «зигзаг» (b).

Поверхностные явления в наногетерогенных жидкостях

Руководитель: профессор, д.х.н. Б.А. Носков

https://chem.spbu.ru/research/nauchnye-gruppy/237-scientific-activities/research-groups/2062-nauchnaya-gruppa-professora-b-a-noskova.html

Основные результаты научной группы относятся к свойствам адсорбционных и нанесенных пленок амилоидных фибрилл глобулярных белков на водной поверхности, к свойствам нанесенных пленок агрегатов растительного белка (зеина), а также к свойствам смешанных пленок ДНК и статистического сополимера стирола и гидрофобизованного винилбензола на водной поверхности. Впервые были определены поверхностные свойства дисперсий фибрилл альфа-лактальбумина (АЛА) и каппа-казеина. Оказалось, что в первом случае, в отличие от дисперсий ранее исследованных белков, примеси низкомолекулярных пептидов не влияют на поверхностные свойства, что приводит к высокой динамической поверхностной упругости. Фибриллы каппа-казеина в этом отношении занимают промежуточное место между фибриллами АЛА и фибриллами других белков. Исследованные впервые свойства нанесенных слоев агрегатов растительного белка, зеина, на водной поверхности значительно отличаются от ранее исследованных свойств слоев фибриллярных агрегатов белков животного происхождения. Зависимости действительной части динамической поверхностной упругости от поверхностного давления в этом случае оказываются немонотонными, что связано с особой структурой агрегатов, состоящих из плотного ядра и мягкой короны из «хвостов» полимерных цепей, проникающих в объемную фазу. Обнаружено, что взаимодействие ДНК с полиэлектролитами в поверхностном слое определяется линейной плотностью заряда цепи. Если полиэлектролит представляет собой гомополимер то при взаимодействии с ДНК в поверхностном слое образуется сетка нитеобразных агрегатов.

В 2023 году сделано 2 пленарных доклада на международных конференциях:

1. Noskov B.A. Nano- and microheterogeneous adsorption layers of biomacromolecules on aqueous surfaces. Международная конференция по коллоидной химии и физико-химической механике (IC CCPCM), Казань: 23-26 октября 2023.
2. Noskov B.A. Dynamic properties of the layers of protein fibbrils on aqueous surfaces. 9th Asian Conference on Colloid and Interface Science, December 12-15, 2023, Hong Kong.

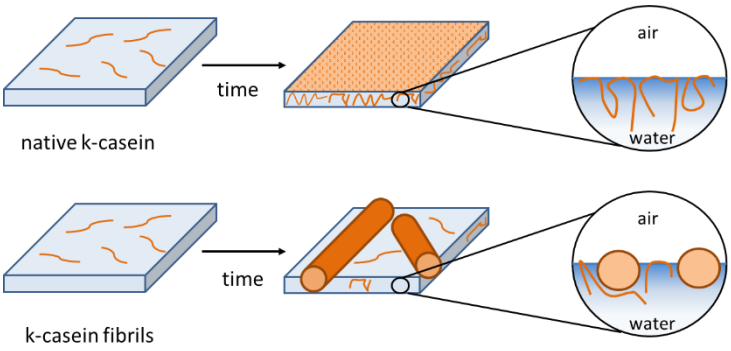
Опубликовано: **12** статей WOS/Scopus, из них **7** статей в журналах уровня **Q1**.

Ключевые публикации 2023 год

1. Noskov, B., Loglio, G., Miller, R., Milyaeva, O., Panaeva, M., Bykov, A. ***Polymers*** *15 (2023) 3970.*

2. Milyaeva, O.Y., Akentiev, A.V., Chirkov, N.S., Lin, S.-Y., Tseng, W.-C., Vlasov, P.S., Miller, R., Noskov, B.A. ***Langmuir*** *39 (2023) 8424.*

3. Timoshen, K.A., Khrebina, A.D., Lebedev, V.T., Loglio, G., Miller, R., Sedov, V.P., Noskov, B.A. ***J. Molecular Liq.*** *372 (2023) 121174.*



Термодинамика, поверхностные и электроповерхностные свойства коллоидных наносистем

Руководитель: профессор, академик РАН А.И. Русанов

Впервые исследована система нильский красный (НК) – вода – гептанол. Установлено существование эффекта солюбилизации за счет образования гептаноловых протомицелл с солюбилизационным ядром в виде молекулы НК. Исследована система НК – вода – нонановая кислота (НОК), в которой молекула красителя играет роль нано-адсорбента для ПАВ и образует адсорбционную протомицеллу. Показано, что солюбилизация НК как в домицеллярном, так и в мицеллярном растворе осуществляется через протомицеллы, а не мицеллы НОК. Показано, что для искривленных поверхностей можно использовать уравнения адсорбции для плоских поверхностей. Исследованы физико-химические свойства регулярных мультимолекулярных структур на основе октадециламина и стеариновой кислоты, содержащих квантовые точки, обладающие высокой люминесценцией и электрохимической активностью. Получен магнетитсодержащий нанокомпозит на основе макропористого стекла (ПС) с содержанием магнитной фазы 10 мас.% (FeПС-10) и исследованы его электроповерхностные свойства в растворах NaCl и катионного красителя Родамина Б (РБ). Показано, что адсорбция РБ на FeПС-10 определяется величиной поверхностного заряда и специфичностью органических ионов. Исследования электроповерхностных характеристик нанокомпозита ПС+10 мас.% ZnO показали, что увеличение содержания ZnO в композите приводит к снижению поверхностной проводимости и появлению положительной области электрокинетического потенциала в концентрированном растворе $ZnCl_2$. Изучены электрокинетические свойства и коагуляция водных дисперсий детонационного наноалмаза (ДНА) в зависимости от концентрации индифферентного электролита NaCl и потенциалопределяющих ионов (pH), рассчитаны дзета-потенциалы первичных наночастиц и агрегатов ДНА. Для разбавленных гидрозолей ДНА определены пороги быстрой и медленной коагуляции. Впервые для полидисперсных водных золей ДНА выполнены теоретические расчеты суммарной энергии взаимодействия трех частиц в рамках расширенной теории ДЛФО.

В группе выполнялся проект РНФ под руководством доцента А.В. Волковой.

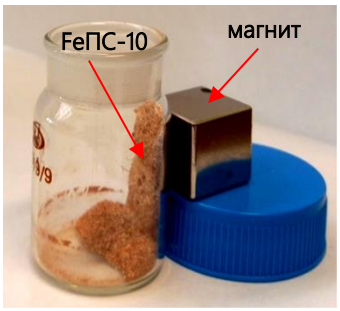
В 2023 году опубликовано **6** статей WOS/Scopus, из них **1** в журнале уровня **Q1**.

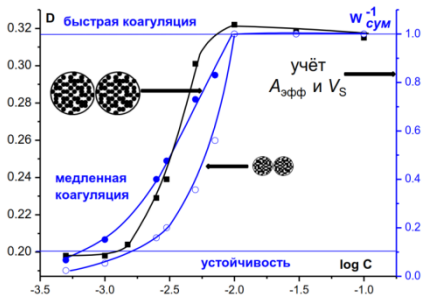
Ключевые публикации 2023 год

1. Rusanov, A. I., Movchan, T. G., Plotnikova, E. V. First Observation of Protomicelles in the System with a Non-Colloidal Surfactant. ***Colloids and Interfaces****, 2023, Vol. 7, № 2, Article 32.*

2. Glagchuk A., Stepashkin N., Sukhodolov N. and other. Coating of a MALDI target with metal oxide nanoparticles by droplet - free electrospraylng - a versatile tool for Jen situ enrichment of human globln addicts of halogen-containing drug metabolites. ***Microchemical Journal****, 2023, Vol. 191, Article 10870.*

3. Ermakova L., Kuznetsova A., Girsova M.A., Volkova A., Electrokinetic Properties of Mesoporous Vitreous Membranes Doped by Silver-Silver Halides. ***Membranes****. 2023, Vol. 13, Issue 2, p. 126.*





Зависимости расчетного фактора агрегации ($1/W_{сум}$) для агрегатов размером 135 нм и 45 нм от концентрации растворов NaCl.

Группа лазерного синтеза

Руководитель: профессор, д.х.н. А.А. Маньшина

https://chem.spbu.ru/research/nauchnye-gruppy/237-scientific-activities/research-groups/2066-nauchnaya-gruppa-professora-a-a-manshinoj.html

В 2023 году исследования Группы лазерного синтеза проводились по следующим основным направлениям:

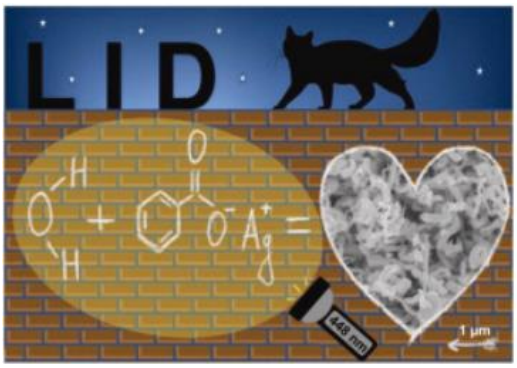
- в области фотофармакологии были получены новые соединения – (i) фотопереключаемые по механизму цис-транс изомеризации винилфосфонаты, обладающие биологической активностью – способностью подавления активности бутирилхолинестеразы (фермента, связанного с болезнью Альцгеймера и рядом кожных заболеваний); (ii) гибриды углеродных квантовых точек (УКТ) с привитыми на поверхность молекулами фосфонатов. Углеродные квантовые точки являются биосовместимыми структурами с размером около 10 нм. Кроме того, УКТ люминесцируют в видимой части спектра, тем самым обеспечивая возможность визуализации их расположения в органах и тканях. Привитые на поверхность УКТ молекулы фосфонатов обладают одновременно и биологической активностью, и способностью изменять величину биоактивности под воздействием света. Таким образом, синтезированные гибриды являются структурами, не имеющими мировых аналогов и обладающими полным набором свойств – биологической активностью, фотопереключением биоактивности, люминесценцией для визуализации локализации, и возможностью определения состояния биоактивности (*вкл* или *выкл*) по времени жизни люминесценции.

- в области лазерно-индуцированного осаждения – разработан масштабируемый синтез разветвленных нановолокон серебра с высоким коэффициентом усиления сигнала ГКР 10^7, низким пределом детектирования аналитов 10^{-11}М и беспрецедентно высокой однородностью усиливающих свойств поверхности. Исследованы лазерно-индуцированные процессы в среде глубоких эвтектических растворителей, проведен лазерный синтез функциональных материалов для электрохимических сенсоров и разработаны аналитические методики детектирования практически значимых аналитов с их использованием.

В 2023 году в группе выполнялось 3 гранта РНФ, и опубликовано **13** статей WOS/Scopus из них **9** в журналах **Q1**.

Ключевые публикации 2023 год

1. *G. Bikbaeva, et al «All-in-One Photoactivated Inhibition of Butyrylcholinesterase Combined with Luminescence as an Activation and Localization Indicator: Carbon Quantum Dots@Phosphonate Hybrids»* ***Nanomaterials*** *2023, 13(17), 2409; 10.3390/nano13172409*
2. *G. Bikbaeva, et al «Just laser irradiation of silver benzoate water solution — A direct way of Ag nanofibers synthesis for broadband SERS detection»* ***Nano-Structures and Nano-Objects****, 2023, 36, 10.1016/j.nanoso.2023.101037*



Группа лазерной спектроскопии и модификации материалов

Руководитель: профессор, д.х.н. Ю.С. Тверьянович

https://chem.spbu.ru/research/nauchnye-gruppy/237-scientific-activities/research-groups/2063-nauchnaya-gruppa-professora-yu-s-tveryanovicha.html

Изучались новые фазоизменяемые материалы (PCM) для нейроморфных компьютеров - пленки теллуридов Ga и Ge при переходе Set – Reset. Лазерным напылением получены пленки GeTe2 с контрастом перехода Set – Reset по проводимости в 7 порядков. На этой пленке создана метаповерхность в виде периодической структуры для ТГц спектральной области. Показано, что давлениями более 8 ГПа стекло GeS2 можно перевести в новое, устойчивое при комнатной температуре состояние с кардинально отличающимися свойствами.

Показана возможность управления размерами и интенсивностью люминесценции синтезируемых наночастиц на основе NaYF4, активированного Eu, Tb, Sm, Yb+Er, Yb+Ho, путем введения в реакционную смесь спиртов.

Получены экспериментальные образцы наночастиц, позволяющих с целью коагуляции раковых клеток осуществлять прецизионный нагрев за счет оптической накачки и одновременное измерение температуры методом флуоресцентной ратиометрической термометрии. Исследовано влияние металлических ядер на эффективность флуоресценции порфиринов, получено усиление флуоресценции в 16 раз.

С целью получения водородного топлива из природного газа без выбросов парниковых газов проведено исследование разложения пропана в лазерной плазме. Получены кинетические кривые разгорания и затухания плазмы, дающие информацию о механизме плазменного разложения пропана. Изучено влияния параметров лазерного излучения на эффективность генерации водорода. Показана возможность получения из твердотельных продуктов диссоциации пропана в лазерной плазме графена, одностенных углеродных нанотрубок и наноалмазов.

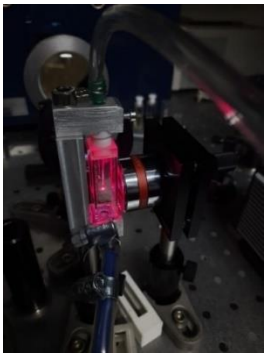
Гранты: руководство РНФ №22-23-00074; №23-22-00202; №22-73-10040; №22-23-20038; Президента РФ: МД-1191.2022.1.3; исполнение: РНФ №22-13-00317; № 24-23-00140; СПбГУ № 94031307. Приглашенные, пленарные и сессионные доклады: X Int. Conf. «Modern Nanotechnologies and Nanophotonics for Science and Industry»; NSSY2023 (Эквадоре); WCCE11 (Аргентине); Всероссийская конф. «Невская фотоника»**;** VIII Международная конф. «Экологическая безопасность в газовой промышленности»**;** XXXV «Современная хим-я физика».

Получен патент: № RU 2798852 C1 «Способ получения красноизлучающего люминесцентного материала». Под руководством Мерещенко А.С. защищена диссертация к.х.н.

Опубликовано **34** статьи WOS/Scopus, из них **13** статей в журналах уровня **Q1.**

Ключевые публикации 2023 год

1. *Y.P. Biryukov, R.S. Bubnova, A.V. Povolotskiy, S.K.Filatov,* ***Ceram. Int****., 50(2) (2024) 3491–3496 IF = 5.532*
2. *M.R. Konnikova, M.D. Khomenko, A.S. Tverjanovich, S. Bereznev, A.A. Mankova, O.D. Parashchuk, I.S. Vasilevsky, I.A. Ozheredov, A.P. Shkurinov, E.A. Bychkov,* ***ACS Applied Materials & Interfaces*** *2023, 15, 7, 9638–9648. IF = 9.5*
3. *Nikolaev, D.M.; Mironov, V.N.; Shtyrov, A.A.; Kvashnin, I.D.; Mereshchenko, A.S.; Vasin, A.V.; Panov, M.S.; Ryazantsev, M.N.* ***Int. J. Mol. Sci****. 2023, 24, 2435. IF = 6.208*



Люминесцентные комплексы для оптоэлектроники

Руководитель проф., д.х.н. Е.В. Грачева

https://go.spbu.ru/egrachova

Поисковая работа группы связана с дизайном, синтезом и исследованием фотофизических свойств молекулярных эмиттеров на основе гомо- и гетерометаллических координационных соединений переходных металлов. Научные исследования группы в 2023 году развивались в русле координационной и металлорганической химии и были сосредоточены как на дискретных комплексах, так и на супрамолекулярных системах, демонстрирующих аддитивные и синергетические свойства.

В частности, в рамках создания супермолекулярных гетерометаллических систем на основе моноядерных комплексов Pt(II) и Au(III), несущих цианид-ион, были синтезированы гетерометаллические комплексы, демонстрирующие яркую агрегационную эмиссию. С другой стороны, при помощи разработанных ранее подходов к пост-синтетической модификации лигандного окружения, были синтезированы комплексы Ir(III)−Ir(III) и Ir(III)−Ln(III), демонстрирующие аддитивные фотофизические свойства.

В рамках поиска систем для молекулярной электроники при помощи сканирующей туннельной микроскопии было проведено комплексное исследование гибридных молекулярных агрегатов на основе полиоксованадата V_6O_{13} и комплексов Au(I), иммобилизованных на Au(111) поверхность и измерены вольтамперные характеристики изолированных молекул, которые демонстрируют свойства переключаемых молекулярных резисторов.

В рамках развития направления инженерии кристаллов комплексов переходных металлов синтезирован набор люминесцентных комплексов Pt(II), несущих в лигандной сфере одновременно донор и акцептор галогеновой связи, экспериментальными и расчетными методами исследованы их кристаллические структуры и описаны реализующиеся слабые взаимодействия.

В рамках развития направления, связанного с созданием молекулярных триплетных эмиттеров с внутренним переносом заряда, синтезированы серии люминесцентных комплексов Pt(II) и Au(I), несущих на периферии лигандного окружения катионные фосфониевые группы (т.н. органо-неорганические гибридные комплексы). Экспериментально и при помощи квантово-химических расчетов исследованы их фотофизические и *stimuli responsive* свойства.

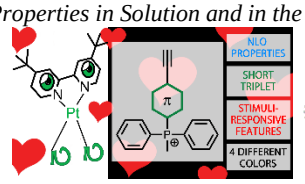
Исследования научной группы в 2023 году были поддержаны грантами РНФ 21-13-00052 и 22-23-00287. По результатам проделанной работы в 2023 году опубликовано **6** статей WOS/Scopus, все в журналах уровня **Q1**.

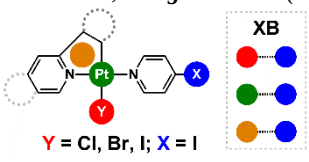
Ключевые публикации 2023 года

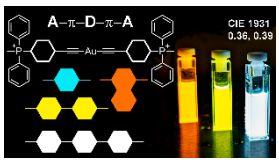
1. S.K. Petrovskii, M. Moors, S. Schmitz, E.V. Grachova and K.Yu. Monakhov, Increasing the redox switching capacity of Lindqvist-type hexavanadates by organogold post-functionalisation, ***Chem. Comm.*** *59 (2023) 9517*

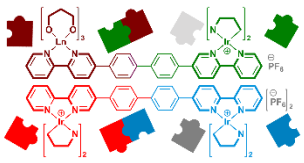
2. A.Yu. Gitlina, S. Petrovskii, M. Luginin, A. Melnikov, E. Rychagova, S. Ketkov and E. Grachova, X/Y Platinum(II) complexes: some features of supramolecular assembly via halogen bonding, ***Dalton Trans.*** *52 (2023) 16005*

3. A. Paderina, S. Slavova, S. Petrovskii, and E. Grachova, Alkynylphosphonium Pt(II) Complexes: Synthesis, Characterization, and Features of Photophysical Properties in Solution and in the Solid State, ***Inorg. Chem.*** *62(44) (2023) 18056*









Группа синтеза и исследования наночастиц и наноструктурированных материалов

Руководитель: доцент, к.х.н. О.М. Осмоловская

https://nanolabspb.ru/

Продолжаются работы по изучению влияния состава реакционной среды на процессы ориентированного присоединения при формировании наночастиц гидроксиапатита, (не)допированного диоксида олова и оксида цинка и частиц сложного состава типа-ядро оболочка. Показано, что процесс может протекать по двум механизмам, установлены факторы, изменение которых позволяют управлять механизмом срастания. Получены высокоэффективные сорбенты на основе наночастиц бёмита для удаления красителей и антибиотиков из смесей сложного состава; изучен механизм формирования наночастиц различной формы.

Выполнены первые этапы гранта РНФ «Инициирование процессов самоорганизации наночастиц типа ядро-оболочка состава Fe_3O_4@ZnO как новый подход к получению функциональных наноматериалов с регулируемыми магнитными свойствами», а также двух грантов РНФ, посвященных разработке фотокатализаторов на основе наночастиц диоксида олова и электродных материалов на основе наночастиц феррита цинка (в сотрудничестве с кафедрами физической химии и электрохимии).

В сотрудничестве с иранской стороной выполнены работы по гранту «Экстракция и идентификация натуральных антиоксидантов и фенольных соединений и исследование методов их микроинкапсулирования» (поддержка совместных проектов СПбГУ и Университета Тегерана). Сотрудниками группы получен грант РНФ «Разработка синтетических подходов к получению палитры мультифункциональных пигментов на основе наночастиц гидроксиапатита и апробация полученных материалов».

Молодыми сотрудниками и студентами группы сделано 30 устных и стендовых докладов на всероссийских и международных конференциях, 5 из которых отмечены грамотами и дипломами. Практические результаты работ группы под общим названием «Материалы будущего – уже сегодня: решение прикладных задач экологии, медицины и косметологии» представлены в рамках Санкт-Петербургского международного научно-образовательного салона и Выставке «К.У.Б». Ассистентом А.А. Подурец успешно защищена кандидатская диссертация на тему «Взаимосвязь «условия синтеза - морфологические и структурные параметры - фотокаталитические свойства» в допированных ионами 3d-элементов наночастицах диоксида олова».

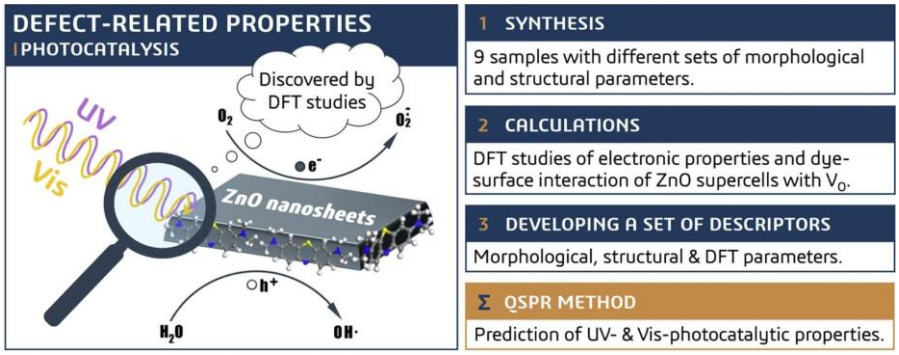
В 2023 году опубликовано **9** статей WOS/Scopus, из них **7** статей в журналах уровня **Q1**. Суммарный импакт-фактор опубликованных статей – 56.2 (WOS 2022).

Ключевые публикации 2023 год

*1. V. Zheltova, K. Korolev-Zeleniy, A. Mazur, V. Semenov, N. Bobrysheva, M. Osmolowsky, M. Voznesenskiy, O. Osmolovskaya, , **Applied Surface Science**, 641 (2023), 158530*

*2. E. Skripkin, A. Podurets, D. Kolokolov, M. Emelyanova, P. Cherezova, D. Navolotskaya, S. Ermakov, A. Shishov, A. Bulatov, N. Bobrysheva, M. Osmolowsky, M. Voznesenskiy, O. Osmolovskaya, **Chemosphere,** 349 (2024) 140981*

*3. N.D. Kochnev, D.S. Tkachenko, D.O. Kirsanov, N.P. Bobrysheva, M.G. Osmolowsky, M.A. Voznesenskiy, O.M. Osmolovskaya, **Applied Surface Science**, 621 (*2023) 156828



Группа неорганической химии растворов электролитов

Руководитель: доцент, к.х.н. М.Ю. Скрипкин

В рамках исследования закономерностей образования металл-органических каркасных соединений изучено комплексообразование ионов лантаноидов с лимонной и терефталевой кислотами в водных растворах. Определены константы устойчивости, исследованы люминесцентные свойства комплексов европия(III) и тербия(III). Обнаружено наличие антенного эффекта у изученных соединений. Предложена математическая модель, описывающая равновесия в исследуемых растворах. Для МОКС, кристаллизующихся в системах $M(NO_3)_2$ – 4,4'-bipy – этанол – вода, определены границы кристаллизации различных форм и раскрыта роль процессов гидролиза и комплексообразования в зависимости от природы металла (Co, Ni, Cu, Zn).

В результате исследования процесса формирования оксидной пленки на поверхности титановых сплавов в условиях, моделирующих первый контур парогенераторов ЯЭУ малой мощности, раскрыт вклад процесса растворения – осаждения. В процессе эксплуатации происходит вымывание титана с образованием аква- и гидроксокомплексов титана (III) и титана (IV), далее протекает полимеризация гидроксокомплексов с образованием димеров, тримеров и тетрамеров. При выдерживании свыше 10 дней наблюдается уменьшение содержания полиядерных комплексов в растворе вследствие их аггрегации и осаждения на поверхности титанового сплава с последующей метаморфизацией в индивидуальный оксид титана (анатаз) и смешанные оксиды. Формирующаяся оксидная пленка состоит из внутреннего «чешуйчатого» слоя (анатаз), плотносцепленного с поверхностью сплава, и внешнего «рыхлого» слоя, состоящего из отдельных кристаллитов. Ионы металлов, входящих в состав других конструкционных материалов, могут встраиваться в состав рыхлого слоя пленки, причем как в форме индивидуальных оксидов/гидроксидов, так и в составе смешанных оксидов с титаном (ильменит, ульвошпинель, псевдобрукит).

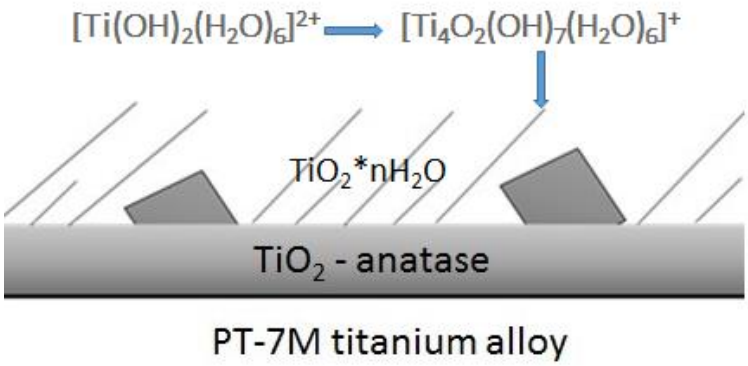
В рамках изучения физико-химических свойств тройных водно-солевых систем на основе ацетатов щелочных металлов определены температуры замерзания и фазовых переходов (кристаллизации, стеклования) в системах LiOAc – CsOAc – H_2O в широком интервале концентраций. Получены температурные зависимости вязкости и плотности тройных ацетатных систем. Раскрыто влияние природы ацетата щелочного металла на динамические характеристики и термическую устойчивость электролита, содержащего ацетаты лития и цезия.

Работы были поддержаны **2** грантами РНФ и **2** грантами КНВШ Санкт-Петербурга.

В 2023 году опубликовано **8** статей WOS/Scopus, из них **1** статья в журналах уровня **Q1**.

Ключевые публикации 2023 год

1. *S.N. Orlov, N.A. Bogachev, A.S. Mereshchenko, A.A. Zmitrodan, M.Yu. Skripkin,* ***Sensors****, 23 (2023) 812*
2. *V.G. Nosov, Yu.N. Toikka, A.S. Petrova, A.S. Butorlin, I.E. Kolesnikov, S.N. Orlov, M.N. Ryazantsev, S.S. Kolesnik, N.A. Boigachev, M.Yu. Skripkin, A.S. Mereshchenko,* ***Molecules****, 28 (2023) 2378*
3. *S.N. Orlov, N.A. Glukhoedov, A.A. Zmitrodan, O.N. Pestova, A.S. Mereshchenko, N.A. Bogachev,M.Yu. Skripkin,* ***Int. J. Corros. Scale Inhib.****, 12 (2023) 1275*



Высокотемпературная химия оксидных систем и материалов

Руководитель: академик РАН, профессор, д.х.н. В.Л. Столярова

https://chem.spbu.ru/research/nauchnye-gruppy/237-scientific-activities/research-groups/2143-nauchnaya-gruppa-professora-v-l-stolyarovoj.html

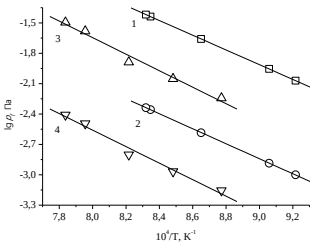
В 2023 году в группе продолжено систематическое изучение процессов испарения, термодинамических свойств и возможностей моделирования оксидных систем с целью дальнейшего прогнозирования физико-химических свойств и структуры оксидных материалов с заданными свойствами при высоких температурах. Использование разработанной единой концепции испарения и прогнозирования термодинамических свойств оксидных систем позволило выявить образцы керамики с наименьшей летучестью, рекомендованные для дальнейшей разработки материалов с заданными физико-химическими свойствами, в частности, высокотемпературных защитных покрытий, востребованных в ядерных технологиях и в авиационной технике.

В результате синтеза, идентификации структуры, фазового и элементного состава образцов системы Cs_2O-SrO-Al_2O_3-SiO_2, а также составляющих её трёхкомпонентных систем Cs_2O-Al_2O_3-SiO_2 и SrO-Al_2O_3-SiO_2, методами РФА, СЭМ/РСМА, ДСК/ТГ, ДТА, ВПА, РФлуА впервые проведено изучение процессов испарения и термодинамических свойств указанной системы методом высокотемпературной масс-спектрометрии до температуры 2700 К. Уникальной особенностью данного этапа исследования явилось экспериментальное изучение процессов взаимодействия железа и образцов системы Cs_2O-SrO-Al_2O_3-SiO_2 масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена до температуры 2700 К, которое проиллюстрировало, что введение 20 мол. % железа при взаимодействии с образцами системы Cs_2O-SrO-Al_2O_3-SiO_2 приводит к увеличению парциального давления атомарного цезия и, как следствие, величины активности Cs_2O. Проведено моделирование термодинамических свойств системы Cs_2O-SrO-Al_2O_3-SiO_2 на основе обобщенной решеточной модели ассоциированных растворов и полуэмпирического метода Колера. Степень внедрения полученных результатов обусловлена возможностью их использования для анализа возможности предотвращения попадания Cs и Sr в окружающую среду при тяжёлых авариях на АЭС, протекающих при высоких температурах.

В 2023 году выполнен второй этап международного проекта Минобрнауки N 075-15-2021-1383 по теме: «Физико-химическое описание высокотемпературных процессов в многокомпонентных системах для извлечения и утилизации цезия и стронция при ликвидации последствий тяжёлых аварий на атомных электростанциях (INES-7)», сделан 1 пленарный доклад, опубликовано **14** статей WOS/Scopus, из них **2** статьи в журналах уровня **Q1**.

Ключевые публикации 2023 год

1. *V.L. Stolyarova, L.N. Shilov, T.V. Sokolova, M. Kurata, D.Costa,* ***Russ. Chem. Rev.****, 92 (2023) RCR5059*
2. *V.L.Stolyarova, V.A. Vorozhtcov, S.I. Lopatin, A.A. Selyutin, S.M. Shugurov, A.L. Shilov, V.A. Stolyarov, V.I. Almjashev V.I.,* ***Rapid Commun. Mass Spectrometry****., 37 (2023) e9459*
3. *S.N. Perevislov, I.E. Arlashkin, V.L. Stolyarova,* ***J. Amer. Ceram. Soc.,*** *107 (2023) 488*



Зависимости парциального давления Cs и O_2 от обратной температуры, в образцах, содержащих в мол.%: 1 – Cs, о80 (10 Cs_2O-20 SrO-50 Al_2O_3-20 SiO_2) - 20 Fe ; 2 – O_2, образец 80 (10 Cs_2O-20 SrO-50 Al_2O_3-20 SiO_2) – 20 Fe; 3 – Cs, образец 10 Cs_2O-20 SrO-50 Al_2O_3-20 SiO_2; 4 – O_2, образец 10 Cs_2O-20 SrO-50 Al_2O_3-20 SiO_2.

Научная группа донорно-акцепторных взаимодействий

Руководитель: профессор, к.х.н. А.Ю. Тимошкин

ссылка на сайт группы https://chem.spbu.ru/research/nauchnye-gruppy/237-scientific-activities/research-groups/2088-nauchnaya-gruppa-dotsenta-a-yu-timoshkina.html

В 2023 году опубликован обзор «The Field of Main Group Lewis Acids and Lewis Superacids: Important Basics and Recent Developments» в журнале первого квартиля Chem. Eur. J.

В 2023 году в научной группе выполнялись два гранта РНФ: совместный грант РНФ-DFG 21-43-04404 «Смешанноэлементные соединения р-элементов» (этап 3) и грант РНФ 23-13-00314 «Структура, устойчивость и электронное строение молекулярных комплексов галогенов и двухатомных интергалогенидов с кислотами и основаниями Льюиса» (этап 1).

Квантово-химические расчеты изомеров гидридов элементов 13−14−15 групп $PBEH_6$ (E = C, Si, Ge) показали их склонность к спонтанной олигомеризации или циклизации, которая может быть предотвращена комплексообразованием с основаниями и кислотами Льюиса. Установлено, что совместная стабилизация имеет заметный синергетический эффект.

Совместно с немецкими партнерами проведены работы по окислению модельного замещенного арсанилборана $NMe_3{\cdot}BH_2AsH^tBu$. Сопоставление экспериментальных и расчетных ИК-спектров возможных продуктов окисления позволило показать, что кроме ожидаемых $NMe_3{\cdot}BH_2As(E^{16})H^tBu$ соединений (E^{16} = O, S, Se), со временем образуются их изомеры $NMe_3{\cdot}BH_2As(XH)^tBu$. На основании квантово-химических расчетов показано, что наиболее вероятен бимолекулярный механизм процесса изомеризации.

Установлены структурные характеристики девяти комплексов иода с бидентатными азот-донорными основаниями Льюиса, статическим тензиметрическим методом с мембранным нуль-манометром получены зависимости давления пара от температуры и определены термодинамические характеристики процесса диссоциации твердых комплексов на газообразные компоненты.

В 2023 году А.Ю. Тимошкиным представлен приглашенный устный доклад "Structures and stability of group 13-14-15 hydrides stabilized by Lewis bases and Lewis acids" на 4th International symposium Modern trends in organometallic chemistry and catalysis, ИНЭОС РАН, Москва, 25 мая 2023 г; А.В.Помогаева представила ключевой устный доклад "Структура и устойчивость водородных соединений р-элементов, стабилизированных кислотой и основанием Льюиса" на конференции Химия и химическая технология в XXI веке XXT-2023 15 – 19 мая 2023 г. Томск.

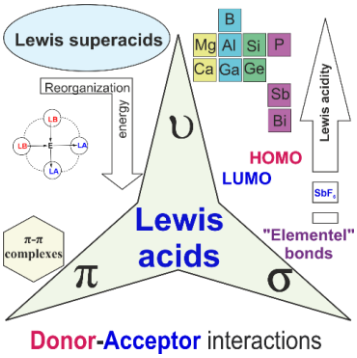
В 2023 году опубликовано **12** статей в журналах, индексируемых в WOS/Scopus, из них **8** статей в журналах уровня **Q1**.

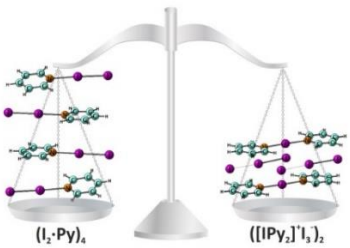
Ключевые публикации 2023 год

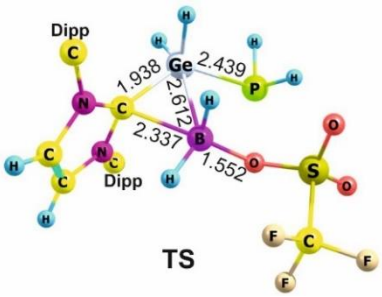
*1. A.Y. Timoshkin, **Chem. Eur. J.** 30 (2024) e202302457.* Review article.

*2. A.M. Belousova, A.Y. Timoshkin, **J. Phys. Chem. A** 127 (2023) 7353–7363.*

*3. M.T. Ackermann, M. Seidl, R. Grande, Y. Zhou, M. Ferguson, A.Y. Timoshkin, E. Rivard, M. Scheer, **Chem. Sci.** 14 (2023) 2313-2317.*







Группа люминесцентных комплексов переходных металлов

Руководитель: профессор, д.х.н., С. П. Туник

https://l-tmc.ru/

В 2023 году в группе выполнялись исследовательские работы по трем проектам РНФ и одному проекту РФФИ совместно с Приволжским Исследовательским Медицинским Университетом, Институтом Цитологии РАН и Университетом Ульма. Основным направлением исследований было создание люминесцентных сенсоров для определения концентрации кислорода и pH в биологических системах и оценка их применимости в биомедицинских исследованиях. Было получено несколько серий таких сенсоров на основе фосфоресцентных комплексов переходных металлов (Pt(II), Ir(III), Re(I)) обладающих водорастворимостью, биосовместимостью и низкой токсичностью, что позволило выбрать объекты с оптимальными характеристиками для практического применения. В ходе исследований был разработан принципиально новый подход к получению сенсоров с такими свойствами, который заключается в применении реакций RAFT полимеризации для получения блоксополимеров, содержащих комплексные сенсорные хромофоры и биосовместимые блоки поливинилпирролидона. Полученные сенсоры были использованы для оценки физиологического статуса опухолей в экспериментах *in vivo* и для определения эффективности противораковой терапии на *in vitro* культурах клеток с помощью современных времяразрешенных методик люминесцентной микроскопии. Также были разработаны методы получения комплексов рения и платины, обладающих способностью генерировать ультразвуковые импульсы при облучении в окне прозрачности биологических тканей, что позволяет использовать их в оптоакустической медицинской диагностике.

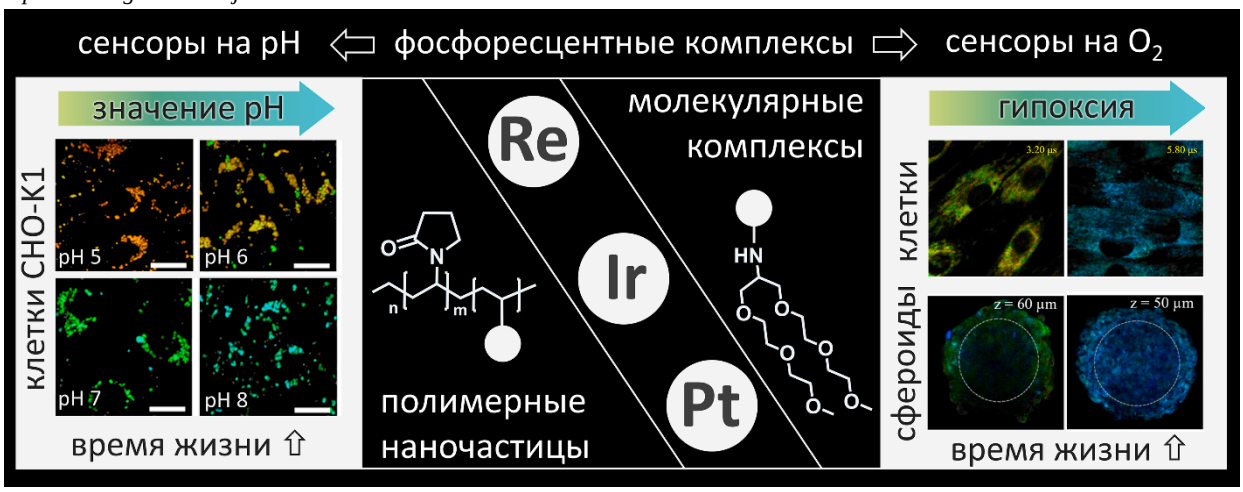
В 2023 году опубликовано **9** статей WOS/Scopus, из них **7** статей в журналах уровня **Q1,** полученные результаты также представлялись на химических и биомедицинских конференциях в виде приглашённых, устных и стендовых докладов.

Ключевые публикации 2023 год

1. Kristina S. Kisel , Vadim A. Baigildin , Anastasia I. Solomatina , Alexey I. Gostev , Eugene V. Sivtsov , Julia R. Shakirova and Sergey P. Tunik, Rhenium(I) Block Copolymers based on Polyvinylpyrrolidone: A Successful Strategy to Water-Solubility and Biocompatibility, ***Molecules*** *2023, 28, 348; https://doi.org/10.3390/molecules28010348*

2. Mozhgan Samandarsangari, Daria O. Kozina, Victor V. Sokolov, Anastasia D. Komarova, Marina V. Shirmanova, Ilya S. Kritchenkov, Sergey P. Tunik, Biocompatible Phosphorescent O_2-sensors Based on Ir(III) Complexes for in vivo Hypoxia Imaging, ***Biosensors****, 2023, 13, 680; DOI 10.3390/bios13070680*

3. *Ilia K. Litvinov, Tatiana N. Belyaeva, Anna V. Salova, Nikolay D. Aksenov, Pavel S. Chelushkin, Anastasia I. Solomatina, Sergey P. Tunik, and Elena S. Kornilova, Dual Luminescence Lifetime pH/oxygen Sensor: Evaluation of Applicability for Intravital Analysis of 2D- and 3D-cultivated Human Endometrial Mesenchymal Stromal Cells,* ***Int. J. Mol. Sci.*** *2023, 24(21), 15606; https://doi.org/10.3390/ijms242115606*



Группа высокотемпературной масс-спектрометрии

Руководитель: доцент, д.х.н. С.М. Шугуров

В 2023 году было продолжено исследование процессов испарения и термодинамических свойств боратных, алюмосиликатных керамических систем и систем на основе оксидов РЗЭ.

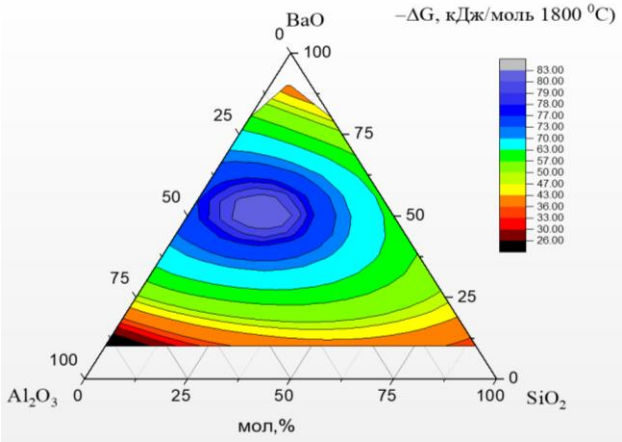
В 2023 году опубликовано: 4 статьи WOS/Scopus, из них 1 статья в журнале уровня Q1.

Ключевые публикации 2023 год

1. Tyurnina, N. G., Lopatin, S. I., Balabanova, E. A., Shugurov, S. M., Tyurnina, Z. G., Polyakova, I. G. *Thermodynamic properties of the BaO-Al_2O_3 system*, ***Journal of Alloys and Compounds.***, *969 (2023)* 172266

2. Lopatin, S. I., Shugurov, S. M., *Tyurnina, Z. G., Tyurnina, N. G., Polyakova, I. G. Thermodynamic properties of the Na_2O-BaO-B_2O_3 glasses and melts*, ***Journal of Non-Crystalline Solids***, *612 (2023) 122353*

3. Stolyarova, V. L., Vorozhtcov, V. A., Lopatin, S. I., Selyutin, A. A., Shugurov, S. M., Shilov, A. L., Mass spectrometric study and modeling of the thermodynamic properties of SrO–Al_2O_3 melts at high temperatures, ***Rapid Communications in Mass Spectrometry***, *97 (2023) e9459*



Группа ацетиленовой химии

Руководитель: директор, профессор, д.х.н. И.А. Балова

go.spbu.ru/rgbalova

При выполнении гранта РНФ № 21-13-00218 (рук. И.А. Балова) с помощью методов молекулярного докинга и метадинамики впервые изучены особенности координации с ДНК ендиинов, конденсированных с гетероциклами. В зависимости от структуры 10-членные гетероендиины способны проявлять как свойства интеркаляторов, так и связываться с малой бороздкой ДНК. Был получен ряд конъюгатов циклических азаендиинов с опухоль-ориентированными лигандами. Показано, что наиболее перспективными являются конъюгаты с сахарами со свободными гидроксильными группами, а также конъюгаты с лигандами к малой бороздке ДНК.

При помощи рационального дизайна на базе теоретического изучения механизма деактивации возбужденного состояния (мультиконфигурационных *ab initio* и DFT методы) были успешно разработаны новые флуоресцентные циклоалкины для биоортогональной химии, конденсированные с изокумарином IC9O-EWG (EWG = CN, COOMe), которые легко реагируют с азидами с образованием триазолов также способных к флуоресценции.

В рамках гранта РНФ № 19-73-10077-П (рук. А.И. Говди) разработан удобный метод синтеза 1,5-дизамещенных 5-этинил-1,2,3-триазолов с применением трехкомпонентного подхода, основанного на взаимодействии 3-замещенных пропиналей, первичных алкиламинов и α-диазо-β-кетосульфонамида. Разработанный подход позволяет синтезировать широкий круг ранее неизвестных 5-этинил-1,2,3-триазолов, содержащих различные функциональные группы как в альдегидной, так и в аминной компоненте, с хорошими выходами. Были получены также V-образные «push-pull» системы на базе триазола, которые могут быть использованы в качестве флуоресцентных красителей в биовизуализации.

Проведены работы по дизайну и синтезу новых аллостерических агонистов лютеинизирующего и тиреотропного гормонов на основе тиено[2,3-*d*]пиримидина обладающие большей гидрофобностью для улучшения фармакокинетических параметров (совместный проект с коллегами из ИЭФБ РАН). Для этого в структуру тиено[2,3-d]пиримидина был введен оксирановый мотив, позволивший значительно расширить библиотеку низкомолекулярных агонистов лютеинизирующего и тиреотропного гормонов обладающих повышенной, по сравнению с ранее синтезированными, гидрофобностью.

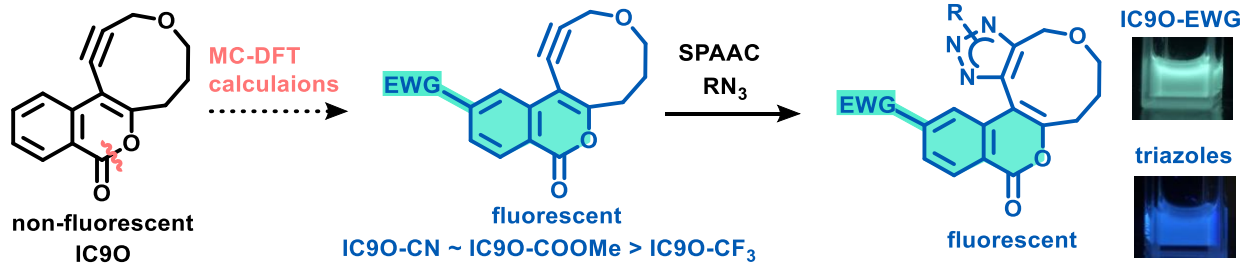
В 2023 году опубликовано **10** статей WOS/Scopus, из них 1 обзор и **3** статьи в журналах уровня **Q1.**

Ключевые публикации 2023 год

1. A. A. Vidyakina, A.A. Shtyrov, M.N. Ryazantsev, A. F. Khlebnikov, I.E. Kolesnikov, V. V. Sharoyko. D. V. Spiridonova, I. A. Balova, S. Bräse, N. A. Danilkina, ***Chem. Eur. J.****, (2023), e202300540*

2. S.G.Zlotin, K.S.Egorova, V.P.Ananikov, et. all. ***Russian Chemical Reviews****, 2023, 92 (12), RCR5104 DOI: https://doi.org/10.59761/RCR5104*

3. Derkach, K.V.; Lebedev, I.A.; Morina, I.Y.; Bakhtyukov, A.A.; Pechalnova, A.S.; Sorokoumov, V.N.; Kuznetsova, V.S.; Romanova, I.V.; Shpakov, A.O., ***Int. J. Mol. Sci.****, 24 (2023), 16618. DOI: 10.3390/ijms242316618*



Нековалентный органокатализ

Руководитель: профессор, д.х.н. Д.С. Болотин

https://en-chem.spbu.ru/index.php/institute/people/30-research/research-groups/185-research-group-of-associate-professor-bolotin-d-s

В рамках полученных результатов были получены принципиально новые данные о поведении органокатализаторов нового поколения. В частности, было показано, что примеси металлов могут снижать каталитическую активность катализаторов, а процесс их ассоциации с электрофильными субстратами реакций может определять их каталитическую активность. Полученные результаты позволяют рационально планировать синтез сложных органических соединений, в том числе имеющих важное прикладное значение, а полученные органокатализаторы имеют высокий потенциал использования в наукоёмких химических производствах, вследствие их дешевизны, высокой каталитической активности и стабильности в условиях большинства реакций. Есть все основания считать, что внедрение катализаторов нового поколения может иметь экономическую эффективность вследствие смягчения условий реакций и увеличения выходов целевых продуктов.

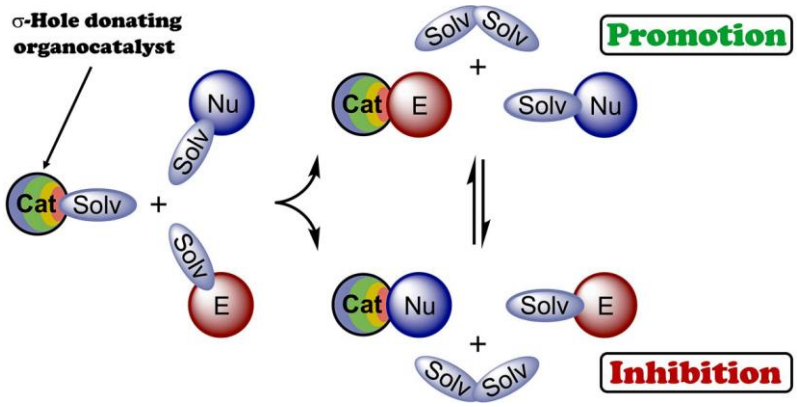
Результаты, полученные за первый год работы, были опубликованы в том числе в журналах Catalysis Science and Technology и ChemPlusChem, являющихся одними из передовых мультидисциплинарных химических журналов. Это косвенно подтверждает высокий уровень полученных научных результатов и их соответствие наиболее востребованным направлениям развития области катализа.

Работы в научной группе ведутся при финансировании из трёх грантов: РНФ 23-73-10003, РНФ 23-23-00091 и СПбГУ 101746143 с суммарным объёмом привлечённого финансирования 9.8 млн. руб в год. Результаты работы были представлены в виде 9 докладов на международных и всероссийских научных конференциях.

В 2023 году опубликовано **3** статьи WOS/Scopus, из них **1** статья в журнале уровня **Q1**.

Ключевые публикации 2023 год

1. *A.A. Sysoeva, A.S. Novikov, M.V. Il'in, D.S.Bolotin,* ***Catal. Sci. Technol.****, 13 (2023) 3375.*
2. *M.V. Il'in, D.A. Polonnikov, A.S. Novikov, A.A. Sysoeva, Ya.V. Safinskaya, D.S.Bolotin,* ***ChemPlusChem****, 2023, 88, e202300304.*
3. *A.A. Sysoeva, A.S. Novikov, V.V. Suslonov, D.S. Bolotin, M.V. Il'in,* ***Inorg. Chim. Acta****, 2024, 561, 121867.*



Синтез на основе электрофильной активации органических соединений

Руководитель: профессор, д.х.н. А.В. Васильев

https://chem.spbu.ru/research/nauchnye-gruppy/237-scientific-activities/research-groups/951-nauchnaya-gruppa-professora-a-v-vasileva.html

На основе реакций β-нитроакрилатов, 1-арил-4,4,4-трихлорбут-3-ен-1-онов, фуран-2-ил-енонов, фторированных 2-гидроксиметилбензимидазолов, кросс-сопряженные диинонов и триметилсилиловых эфиров диацетиленовых трифторметил-замещенных спиртов с ароматическими нуклеофилами в условиях суперэлектрофильной активации под действием суперкислоты Бренстеда TfOH или сильной кислоты Льюиса $AlCl_3$ разработаны методы синтеза новых органических соединений – дифенил-алкоксикарбонил-замещенные оксимов, 1-арил-3-фенил-4,4,4-трихлорбутан-1-онов, 4-арил-4-(фуран-2-ил)бутан-2-онов, фторированных 2-фенилметилбензимидазолов, кросс-сопряженных енинонов и CF_3-инденов соответственно. Установлено, что содержащие двойные связи углерод-углерод исходные субстраты на первом этапе этих реакций подвергаются гидроарилированию этой связи C=C. Продукты гидроарилирования двойной связи углерод-углерод могут дальше превращаться в др. соединения в суперкислотных условиях реакции.

Генерируемые при протонировании исходных веществ в суперкислотах промежуточные катионные интермедиаты исследованы экспериментально методом ЯМР и теоретически с помощью квантово-химических расчетов методом теории функционала плотности (DFT). Получены фундаментальные сведения об энергетических, орбитальных, зарядовых и электрофильных свойствах катионных интермедиатах.

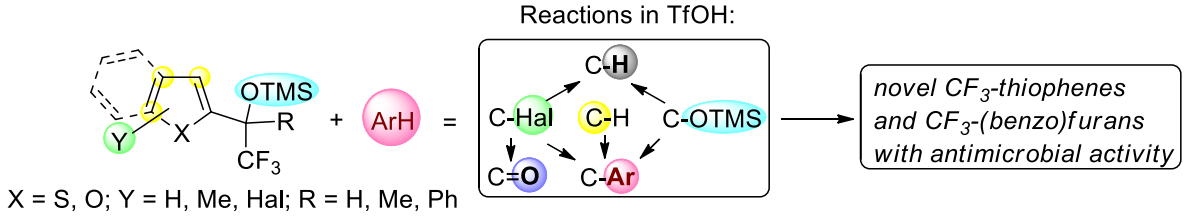
Проведены исследования биологически активных свойств 126 веществ рядов индана, фурана, тиофена, бензимидазола, в том числе их фторзамещенных производных, по отношению к бактериям *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* и дрожжеподобным грибам *Candida albicans*. Обнаружены перспективные соединения, имеющие хорошие антибактериальные и антимикробные свойства.

В отчетном году в научной группе выполнялся проект РНФ.

В 2023 году опубликовано **8** статей WOS/Scopus, из них **1** статья в журналах уровня **Q1**.

Ключевые публикации 2023 год

1. *O.A. Mammeri, I.M. Baranov, A.Yu. Ivanov, I.A. Boyarskay, A.V. Vasilyev,* ***Tetrahedron,*** *146 (2023) 133649.*
2. *O.V. Khoroshilova, K.E. Borovkova, L.R. Nikiforova, J.V. Salmova, A.O. Taraskin, D.V. Spiridonova, A.V. Vasilyev,* ***New J. Chem.****, 47 (2023) 18492.*
3. *Yu.V. Zhelonkina, O.V. Khoroshilova, A.Yu. Ivanov, I.A. Boyarskaya, V.V. Pelipko, S.V. Makarenko, A.V. Vasilyev,* ***ChemistrySelect,*** *8 (2023) e2021302205*



Группа хроматографической и хромато-спектральной идентификации органических соединений

Руководитель: профессор, д.х.н. И.Г. Зенкевич

Показано, что выявление отклонений рекуррентной аппроксимации времен удерживания от линейности является общим критерием химических превращений аналитов в процессе хроматографического разделения в обращенно-фазовой ВЭЖХ;

Установлены основные закономерности зависимости индексов удерживания (RI) аналитов в обращенно-фазовой ВЭЖХ от содержания органических растворителей в элюенте (C). Для неполярных соединений коэффициенты зависимости $d\mathrm{RI}/dC > 0$, а для полярных – $d\mathrm{RI}/dC < 0$;

Для идентификации примесей тетраэтоксисилана при отсутствии для них справочных данных использовано сочетание информации об их химической природе и линейность рекуррентной аппроксимации их газохроматографических индексов удерживания. Такое сочетание позволило идентифицировать их как неизвестную ранее совокупность конгенеров. В химии соединений углерода структурных аналогов подобных соединений нет;

Установлены правила простейшей линейной корреляции вида $\mathrm{RI}(1) = a\mathrm{RI}(2) + b$ газохроматографических индексов удерживания соединений различных таксономических групп. Показано, что такие корреляции корректны при условии симбатных вариаций первых конечных разностей значений RI сравниваемых конгенеров;

Продолжена практика выполнения «нестандартных» лабораторных работ студентами при изучении газовой хроматографии. По результатам таких работ опубликована четвертая статья, посвященная сравнительной характеристике шести вариантов количественного хроматографического анализа способами внешнего и внутреннего стандартов;

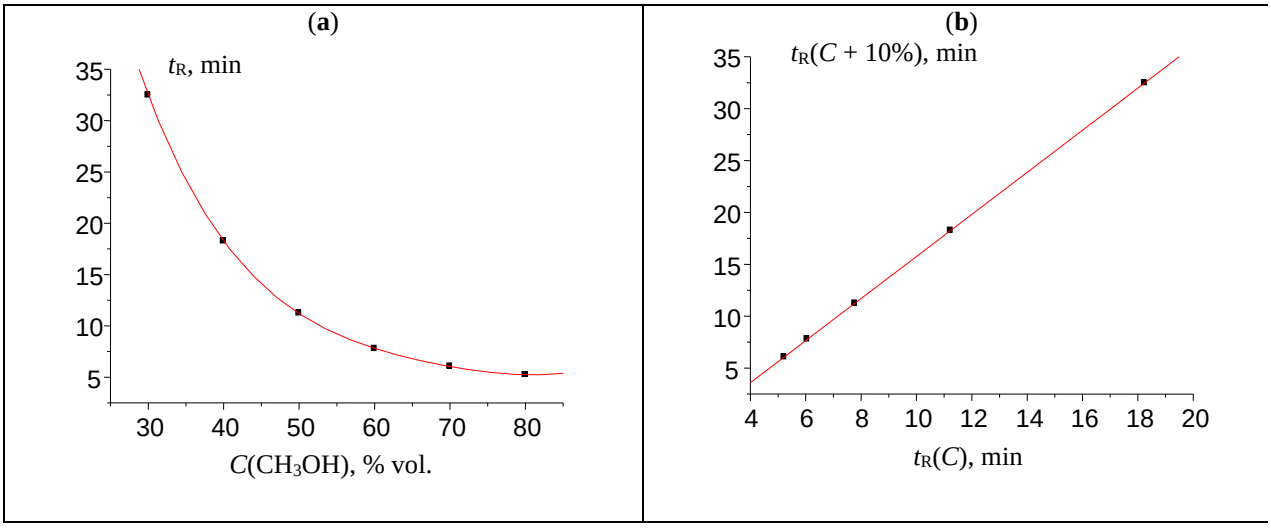
Проанализированы преимущества характеристик малых выборок данных (результаты параллельных определений) не средними арифметическими значениями, а редко используемыми на практике средними хронологическими величинами и соответствующими им модифицированными стандартными отклонениями.

Основные партнеры: - кафедра общей химии и хроматографии химического факультета Национального исследовательского университета, г. Самара; - кафедра органической химии химического университета г. Тольятти.

В 2023 г. опубликовано **11** статей WOS/Scopus, из них **1** статья в журнале уровня **Q1**.

Ключевые публикации 2023 год

1. *I.G. Zenkevich, D.A. Baranov.* ***J. Analyt. Chem.*** *(Rus.), 78 (2023) 64-73.*
2. *I.G. Zenkevich, A. Derouiche, D.A. Nikitina.* ***Molecules****, 28 (2023) 734.*
3. *A. Derouiche, I.G. Zenkevich.* ***Algerian J. Chem. Eng****. № 1 (2023) 8-15.*



a) Plot of the dependence of acetophenone retention times (min) *vs*. content of methanol in the eluent, $t_R(C)$: 32.464(30), 18.244(40), 11.230(50), 7.774(60), 6.052(70), 5.226(80); **b)** Recurrent approximation: $t_R(C + 10\%) = at_R(C) + b$. Parameters of linear regression: $a = 0.4932 \pm 0.0005$, $b = 2.231 \pm 0.008$, $R = 0.99999$, $S_0 = 0.01$.

Хроматографические и электрофоретические методы анализа

Руководитель: профессор, д.х.н. Л.А. Карцова

https://chem.spbu.ru/rukovoditeli-nauchnykh-grupp/237-scientific-activities/research-groups/2057-nauchnaya-gruppa-professora-a-a-kartsovoj.html

В отчетном году достигнуты следующие результаты. Завершены электрофоретические эксперименты с синтезированным хиральным селектором на основе бутилимидазола и β-циклодекстрина, выявлена его роль в составе фонового электролита при разделении энантиомеров кетопрофена и кеторолака. Изучен вариант двойных хиральных систем, где наряду с 1-Bu-3-β-CDImOTs взяты *антибиотики*: ванкомицин, амоксициллин и амикацин. При сочетании 1-Bu-3-β-CDImOTs и ванкомицина в качестве второго хирального селектора обнаружена интересная закономерность: факторы энантиоселективности кетопрофена увеличивались до 1.66 с обращением миграции энантиомеров.

Синтезированы цитрат-стабилизированные наночастицы золота и проведена их поверхностная модификация хиральным селектором альбумином Сформированы с их участием трех- и пятислойные покрытия стенок кварцевого капилляра и применением полидиаллилдиметиламмоний хлорида и полилизина в качестве связующих слоев. Показана перспективность такого подхода для электрофоретического разделения энантиомеров триптофана и пропранолола. Покрытия стабильны (до 120 аналитических циклов) и обеспечивают низкие пределы обнаружения индивидуальных энантиомеров (до 30 мкг/мл).

Продолжены исследования в области разработки экспрессных подходов концентрирования и разделения биологически активных веществ (БАВ) из растительных объектов с применением *smart materials*. Выявлены возможности имидазолиевых ионных жидкостей и глубоких эвтектических растворителей (ГЭР) на основе хлорида холина в качестве экстрагента; установлена возможности групповой селективности ГЭР в отношении полярных аналитов и сочетания с методом ВЭЖХ-МС.

Получены характеристические профили низкомолекулярных жирных кислот методом ГХ-МС и аминокислот методом ВЭЖХ с диодно-матричным детектированием в образцах сывороток крови больных с диагнозом эндометриоз.

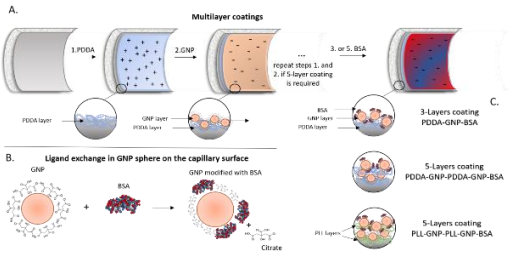
В 2023 году выполнялся проект РНФ, опубликовано 6 статей WOS/Scopus, из них **2** статьи - Q2.

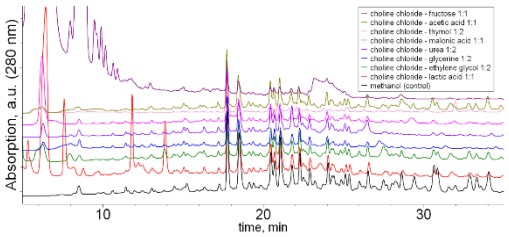
Ключевые публикации 2023 года

1 Karpitskiy, DA, Bessonova, EA, Shishov, AY, Kartsova, LA. Selective extraction of plant bioactive compounds with deep eutectic solvents: Iris sibirica L. as example. ***Phytochemical Analysis****. 2023; 1-11. doi:10.1002/pca.3272*

2 .L.A. Kartsova, D.V. Makeeva. Biomedical Applications of Capillary Electrophoresis. ***Journal of analytical chemistry****. Vol. 78. No. 10. P/ 1362-1377. 2023. DOI: 10.1134/S1061934823100118.*

3. D.V. Makeeva, V.P. Morgacheva, E.A. Kolobova, E.V. Solovyeva, L.A. Kartsova·. Multilayer coatings based on gold nanoparticles and polymers with bovine serum albumin as a functional layer for the chiral separation in capillary electrochromatography. ***Journal of Separation Science*** DOI: 10.1002/jssc.202300864





Химия азаполиеновых и илидных интермедиатов

Руководитель: профессор, д.х.н. М.С. Новиков

http://chem.spbu.ru/research/nauchnye-gruppy/237-scientific-activities/research-groups/2054-nauchnaya-gruppa-professora-m-s-novikova.html

В 2023 году одним из направлений исследований, на котором были сосредоточены усилия научной группы, стал поиск новых 2*H*-азириновых производных, способных выполнять в многостадийных синтезах органических соединений роль так называемых branch point соединений, т.е. “узловых полупродуктов”, из которых в одну синтетическую операцию тонкой настройкой реагентов можно осуществлять селективный переход к структурам различных классов. К такому типу соединений, как мы обнаружили в этом году, относятся 2-(2-пиридил)-2*H*-азирины, которые можно путем смены реакционных условий с кислотного катализа на металлокатализ со 100%-ной селективностью трансформировать в любой из двух типов структурно изомерных гетероциклов с фармакологически важными каракасами пиразоло[1,5-*a*]пиридина и имидазо[1,5-*a*]пиридина. Разработанный метод получения пиразоло[1,5-*a*]пиридинов особо уникален, поскольку позволяет собирать этот важный гетероциклический каркас из доступных изоксазолов в однореакторном 4-стадийном режиме без выделения и очистки целых трех ключевых полупродуктов. Не менее интересные результаты удалось получить в поисках новых подходов, альтернативных “азириновому”, синтеза моно- и бициклических ароматических пятичленных гетероциклов.

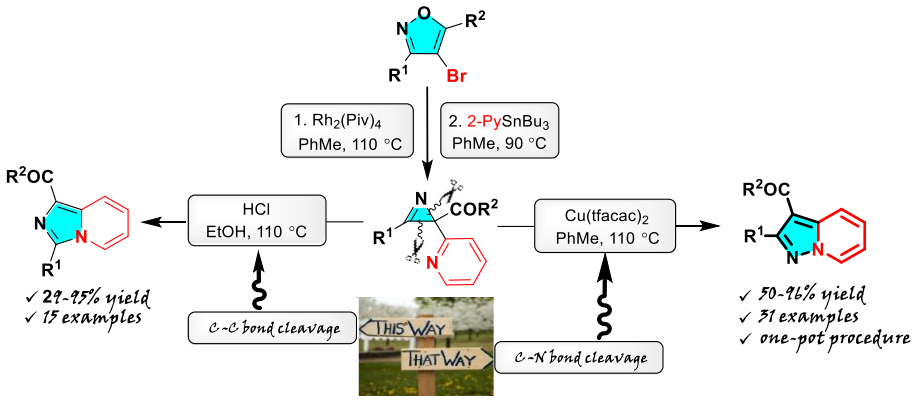
В частности, открыт принципиально новый способ гетероаннелирования некоторых пиррольных производных с помощью диазокарбонильных соединений. Упомянутая реакция, открывающая доступ к новым производным пирроло[1,2-*c*][1,3]оксазин-1-она, – это первый в синтетической практике пример аннелирования циклического субстрата диазосоединением с его перегруппировкой, иной нежели перегруппировка Вольфа. Кроме того, в этом году удалось на основе новой Ru(II)-катализируемой изоксазолон-триазольной изомеризации разработать простой метод получения 2*H*-1,2,3-триазол-4-карбоновых кислот из таких доступных соединений, как изоксазолоны и диазониевые соли.

В 2023 году научной группой выполнялся проект по гранту РНФ.

Члены научной группы являются соавторами **12** статей WOS/Scopus, из них **6** статей в журналах **Q1**.

Ключевые публикации 2023 год

1. *A.V. Agafonova, A.A. Golubev, I.A. Smetanin, A.F. Khlebnikov, D.V. Spiridonova, M.S. Novikov,* ***Org. Lett.****, 25 (2023) 7165*
2. *D.M. Strashkov, K.V. Zavyalov, P.A. Sakharov, A.V. Agafonova, N.V. Rostovskii, A.F. Khlebnikov, M.S. Novikov,* ***Org. Chem. Front.****, 10 (2023) 506*
3. *D.S. Vasilchenko, A.V. Agafonova, I.V. Simdianov, A.N. Koronatov, P.A. Sakharov, I.A. Romanenko, N.V. Rostovskii, A.F. Khlebnikov, M.S. Novikov,* ***Tetrahedron Lett.****, 123 (2023) 154580*



Синтез биологически активных гетероциклов

Руководитель: доцент, д.х.н. Н.В. Ростовский

В 2023 году проводились исследования по трем направлениям: химии 2*H*-азиринов, реакциям диазосоединений (1,2,3-триазолов) и поиску веществ с высокой антибактериальной и цитотоксической активностью. В частности, продемонстрирована ортогональная реакционная способность диазосоединений по отношению к 2*H*-азирин-2-карбоновым кислотам, зависящая от условий реакции [1]. Реакция, катализируемая золотом, является N-селективной и приводит к образованию 1,3-оксазин-6-онов, тогда как активация синим светом приводит к продуктам O–H-внедрения, эфирам азирин-2-карбоновых кислот. Кроме того, в работе продемонстрирована высокий антибактериальный потенциал синтезированных 1,3-оксазин-6-онов.

Описана ранее неизвестная окислительная циклодимеризация 2*H*-азирин-2-карбоксилатов в пиримидин-4,6-дикарбоксилаты при нагревании с триэтиламином на воздухе [2]. По данным экспериментального исследования и расчетов методом DFT, ключевыми этапами механизма реакции является образование (аминоокси)азиридина, его раскрытие в азометинилид и 1,3-диполярное циклоприсоединение последнего ко второй молекуле азирина. Добавление радикального инициатора ускоряло реакцию и приводило к более высоким выходам пиримидинов.

Обнаружено, что 2-арил-1-этокси(гидрокси)-5-(триметилсилил)пент-1-ен-4-ины вступают в региоселективную 6-эндо-диг-циклизацию с образованием 5-арил-2-триметилсилил-4*H*-пиран-4-онов [3]. Реакция является общей для ряда этоксиенинонов при нагревании в ледяной уксусной кислоте и для аналогичных гидроксиенинонов в дифениловом эфире. Предложено механистическое объяснение и возможные пост-модификации полученных пиранонов.

На основе родий-катализируемой реакции 4-арил-1-тозил-1,2,3-триазолов с замещенными первичными 2- или 4-нитроанилинами синтезированы устойчивые (*Z*)-*N*-арил-*N'*-тозилэтен-1,2-диамины. Аналогичная реакция 1-тозил-4-фталимидо-1*H*-1,2,3-триазола с 2-бром-4-нитроанилином протекает при нагревании без катализатора, что является первым примером некаталитического N–H-внедрения карбена, генерированного из 1-сульфонил-1,2,3-триазола.

Научно-исследовательская работа выполняется в рамках гранта РНФ № 22-73-10184 «Гетероаннелирование как инструмент синтеза новых азотсодержащих биоактивных молекул».

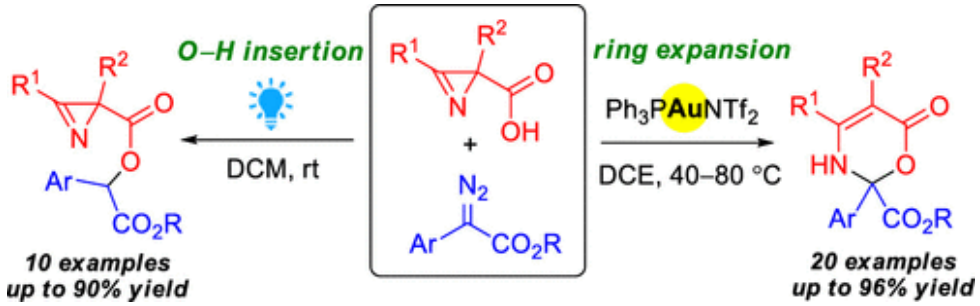
В 2023 году опубликовано **4** статьи WOS/Scopus, из них **2** статьи в журналах уровня **Q1**; руководителем коллектива сделаны 2 пленарных доклада и 1 приглашенный доклад.

Ключевые публикации 2023 года

1. G.D. Titov, G.I. Antonychev, M.S. Novikov, A.F. Khlebnikov, E.V. Rogacheva, L.A. Kraeva, N.V. Rostovskii, Gold vs Light: Chemodivergent Reactivity of Diazoesters toward 2H-Azirine-2-carboxylic Acids. ***Org. Lett.*** *2023, 25, 2707–2712. DOI: 10.1021/acs.orglett.3c00823*

2. T.N. Zakharov, P.A. Sakharov, M.S. Novikov, A.F. Khlebnikov, N.V. Rostovskii, Triethylamine-Promoted Oxidative Cyclodimerization of 2H-Azirine-2-carboxylates to Pyrimidine-4,6-dicarboxylates: Experimental and DFT Study. ***Molecules*** *2023, 28, 4315. DOI: 10.3390/molecules28114315*

3. A.S. Pankova, P. Golubev, I.A. Molin, N.V. Rostovskii, Trimethylsilyl-4H-pyran-4-ones from 1-Ethoxy(hydroxy)-5-(trimethylsilyl)pentenynones. ***Eur. J. Org. Chem.*** *2023, 26, e202300573. DOI: 10.1002/ejoc.202300573*



Химия напряжённых азотсодержащих гетероциклов в функциональном молекулярном дизайне

Руководитель профессор, д.х.н. А.Ф. Хлебников

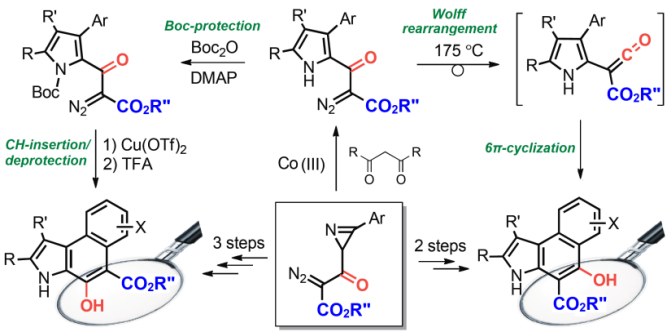
http://en-chem.spbu.ru/index.php/30-research/research-groups/118-research-group-of-professor-khlebnikov-a#group

Разработан дивергентный диазоподход к алкил-5/4-гидрокси-3*H*-бензо[*e*]индол-4/5-карбоксилатам. Реакция 1,3-дикетонов с алкил-2-диазо-3-оксо-3-(2*H*-азирин-2-ил)пропаноатами, катализируемая $Co(acac)_3$ или $Ni(acac)_2$, приводит к алкил 3-(1*H*-пиррол-2-ил)-2-диазо-3-оксопропаноатам с хорошими выходами. Последние подвергаются перегруппировке Вольфа с последующей 6π-циклизацией промежуточного кетена с образованием алкил-5-гидрокси-3*H*-бензо[*e*]индол-4-карбоксилатов, несущих различные заместители в положениях 1,2,7,8, а также производных метил 4-гидрокси-6*H*-тиено[2,3-*e*]индол-5-карбоксилатов и метил 5-гидрокси-7*H*-бензо[*c*]карбазол-6-карбоксилата при термолизе или катализе $Rh_2(OAc)_4$. Изомерные бензоиндолы, алкил-4-гидрокси-3*H*-бензо[*e*]индол-5-карбоксилаты, получены с помощью Boc-защиты пиррольного азота алкил-3-(1*H*-пиррол-2-ил)-2-диазо-3-оксопропаноатов с последующим внутримолекулярным формальным внедрением карбена в ароматическую связь CH, катализируемым $Cu(OTf)_2$. 4-Метилиденизоксазол-5(4*H*)-оны и инамины не дают продуктов гетеро-реакции Дильса-Альдера, а реагируют по реакции циклоприсоединения – ретроэлектроциклизации с образованием 4-(1-аминоаллилиден)изоксазол-5-онов с хорошими выходами. Реакция замещенных 4-алкилиденизоксазол-5-онов с 2-арилэтинаминами позволяет получить широкий спектр 4-аллилиденизоксазол-5(4*H*)-онов, содержащих в качестве заместителей аминогруппы (пирролидино, морфолино или *N*,*N*-диэтиламино), арильные группы с электронодонорными или электроноакцепторными заместителями, а также *трет*-бутильную, 2-тиенильную, стирильную или циклопропильную группы. 4-(1-Аминоаллилиден)изоксазол-5-оны в отсутствие катализаторов при высоких температурах подвергаются декарбоксилированию, сопровождающемуся циклизацией в 2,3,6-замещенные 4-аминопиридины. 4-Аминопиридины можно получить непосредственно из 4-метилиденизоксазол-5(4*H*)-онов и инаминов используя однореакторную процедуру. Разработан метод получения изоксазоло[5,4-*c*]хинолинов Pd-катализируемым гетероаннелированием 5-карбонил-4-галогенизоксазолов производными 2-аминофенилборной кислоты. Разработан метод получения амидов, ангидридов, эфиров и тиоэфиров 2*H*-азирин-2-карбоновых кислот.

В 2023 году опубликовано **12** статей WOS/Scopus, из них **7** статей в журналах уровня **Q1**.

Ключевые публикации 2023 года

1. *Zanakhov, T. O.; Galenko, E. E.; Novikov, M. S.; Khlebnikov, A. F. Divergent Diazo Approach toward Alkyl 5/4-Hydroxy-3H-benzo[e]indole-4/5-carboxylates.* ***J. Org. Chem****. 2023, 88, 13191–13204.*
2. *Galenko, E. E.; Novikov, M. S.; Khlebnikov ,A. F. [2 + 2] Cycloaddition/Retro-Electrocyclization/Decarboxylation Reaction Sequence: Access to 4-Aminopyridines from Methylideneisoxazolones and Ynamines.* ***J. Org. Chem****. 2023, 88, 8854–8864.*
3. *Galenko, E. E.; Zanakhov, T. O.; Novikov, M. S.; Khlebnikov, A. F. Metal carbonyl mediated rearrangement of 5-(2-oxoalkyl)-1,2,4-oxadiazoles: Synthesis of fully substituted pyrimidines.* ***Org. Biomol. Chem****. 2023, 21, 2990-3001.*



Химические сенсоры в ядерных технологиях

Руководитель: профессор, д.х.н. Ю.Е. Ермоленко

Основные научные результаты получены в области потенциометрических методов исследования и определения селективности ряда экстракционных систем для радиохимических производств. Разработан новый высокоселективный потенциометрический сенсор на ионы цезия с пленочной мембраной на основе дибензо-21-краун-7 эфира. Разработаны методы получения и синтез образов ряда эффективных экстрагентов. Выполнена большая договорная работа с АО “ Радиевый институт им. В.Г. Хлопина”. Получен патент РФ “ Состав мембраны химического сенсора на ионы стронция”.

В 2023 году опубликовано **3** статьи WOS/Scopus.

Ключевые публикации 2023 год

1. *Timoshenko, V. V.; Smirnov, I. V.; Brechalov, A. A.; Ermolenko, Y. E.* ***Radiochemistry****, 65 (2023), 237.*
2. *Brechalov, A. A.; Babitova, E. S.; Timoshenko, V. V.; Eremin, V. V.; Kalinin, E. O.; Kalyagin, D. S.; Smirnov I.V.; Ermolenko, Y. E.* ***Journal of Analytical Chemistry****, 78 (2023)), 113.*
3. *Brechalov, A. A.; Timoshenko, V. V.; Zakharov, T. N.; Ermolenko, Y. E.; Babitova, E. S.* ***Radiochemistry****, 65 (2023), 234.*

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2787466

Состав мембраны химического сенсора на ионы стронция

Патентообладатель: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский государственный университет " (СПбГУ)" (RU)

Авторы: Смирнов Игорь Валентинович (RU), Ермоленко Юрий Евгеньевич (RU), Тимошенко Владислав Владимирович (RU), Калялин Дмитрий Сергеевич (RU), Еремин Вячеслав Валентинович (RU), Калинин Евгений Олегович (RU), Бречалов Александр Алексеевич (RU)

Заявка № 2022121298

Приоритет изобретения 03 августа 2022 г.

Дата государственной регистрации в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 09 января 2023 г.

Срок действия исключительного права на изобретение истекает 03 августа 2042 г.

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов

Группа координационной химии технеция

Руководитель: профессор, д.х.н., А.Е. Мирославов

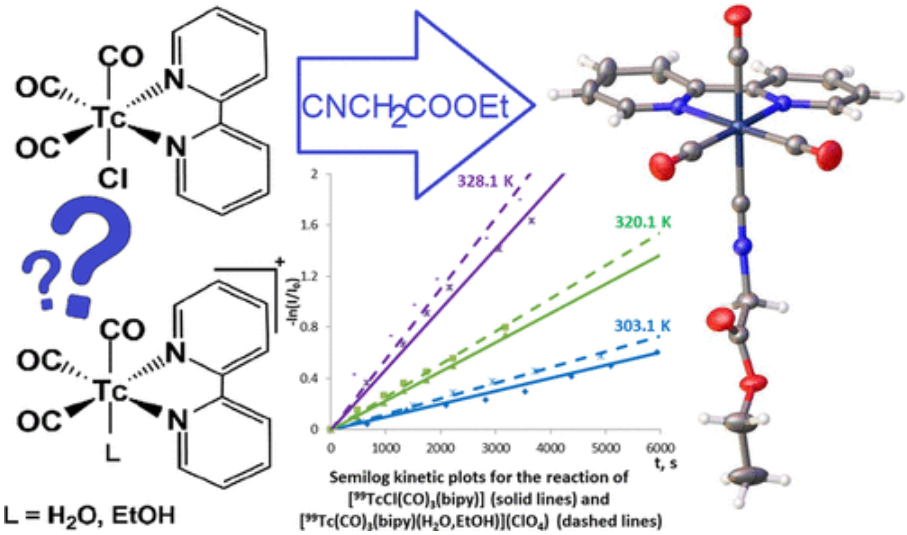
В продолжение наших исследований по разработке химических основ применения «2+1» подхода для введения технециевой метки в молекулы жирных кислот нами был изучено конкурирующее влияние хлоридных ионов. Для этой цели была исследована кинетика реакции замещения этилизоцианацетатом хлоридного и водного/этанольного лигандов в комплексах [M(CO)3(N^N)X]n+ (M = Re, 99Tc; N^N = bipy, phen; X = H2O/EtOH, n = 1; X = Cl–, n = 0). Мы установили, что скорость замещения лабильных лигандов (вода, этанол) в безхлоридных комплексах технеция на изонитрил лишь немного выше, чем скорость замещения хлоридного лиганда. То есть для получения «2+1» трикарбонильных комплексов технеция с лигандами гетероциклического дииминового типа и изонитрилом предварительное удаление хлорид-иона не требуется. В случае рениевых аналогов данная разница становиться существенной и для синтеза [Re(CO)3(N^N)(CNCH2COOEt)]+ хлорид-ионы необходимо удалять из реакционной смеси. Из температурных зависимостей констант скоростей реакции первого порядка нами были рассчитаны энергии активации, энтропии и энтальпии активации для взаимодействия [MCl(CO)3(N^N)] и [M(CO)3(H2O,EtOH)]ClO4 с CNCH2COOEt в EtOH. Нами разработана процедура синтеза комплексов [99mTc(CO)3(N^N)(CNR)]+ (где CNR = CN(CH2)10COOMe (C11), CN(CH2)4C(COOMe)S(CH2)9CH3 (CNSR1R2) и CN(CH2)10CH(CH3)COOMe (C15)) и определена их липофильность. В качестве альтернативной комбинации моно- и бидентатных лигандов для синтеза «2+1» трикарбонильных комплексов технеция мы изучили сочетание β-дикетонатов (ацетилацетон и гесафторацетилацетон) с трифенилфосфином. Мы установили, что при использовании системы acac-PPh3 для введения трикарбонильного фрагмента в биомолекулы высока вероятность образования побочного дикарбонил-дифосфинового комплекса и данная система не подходит для создания радиофармпрепаратов. Данное исследование поддержано грантом РНФ 22-13-00057.

В 2023 году опубликовано **2** статьи WOS/Scopus, из них **1** статья в журналах уровня **Q1**.

Ключевые публикации 2023 год

1. Sidorenko, G.V.; Miroslavov, A.E.; Tyupina, M.Yu.; Gurzhiy, V.V.; Sakhonenkova, A.P.; Lumpov, A.A. ***Inorganic Chemistry****, 62 (2023), 15593.*

2. Мирославов, А.Е.; Кузьмин, В.В.; Тюпина, М.Ю.; Сидоренко, Г.В.; Сахоненкова, А.П.; Кочергина, А.Р.; Полукеев, В.А. ***Радиохимия****, 65 (2023), 557.*



Группа прикладной радиохимии

Руководитель: профессор, д.х.н. И.В. Смирнов

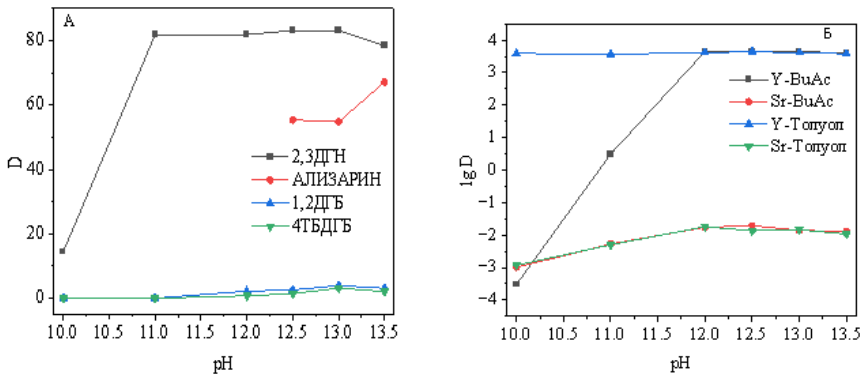
В рамках работ по изучению применимости различных сенсоров для радиохимических технологий были разработаны стронций-селективные потенциометрические сенсоры с полимерными мембранами на основе ди-трет-бутилдициклогексано-18-крауна-6 для контроля содержания стронция в технологических растворах радиохимических производств. Было установлено, что предел обнаружения стронция составляет 2×10^{-6} М, определены коэффициенты селективности стронций-селективного сенсора по отношению к основным мешающим ионам, а также показано, что доза ионизирующего облучения на уровне 10 кГр не оказывает существенного влияния на рабочие характеристики сенсоров. Краун-эфиры были также рассмотрены в качестве экстрагентов в комплексных экстракционных системах с полифторированными разбавителями для извлечения компонентов модельных высокоактивных отходов (ВАО). Такие системы позволяют совместно извлекать следовые количества всех исследованных металлов с последующим прямым ICP-MS анализом равновесных водной и органической фаз, минуя стадию реэкстракции.

В рамках работ по исследованию разделения и концентрирования радионуклидов в карбонатных средах были изучены особенности разделения пары $^{90}Y/^{90}Sr$ смесями ароматических дигидроксисоединений и карбоната метилтриоктиламмония (МТОАК) в толуоле и бутилацетате. Было установлено, что МТОАК повышает коэффициенты распределения и самого экстрагента, и его сольвата с иттрием. При экстракции из щелочно-карбонатных сред в интервале pH 12–13,5 смесями 0,01 М 2,3-дигидроксинафталина и 0,015 М МТОАК в бутилацетате или толуоле коэффициенты распределения иттрия превышают 80; коэффициенты разделения пары $^{90}Y/^{90}Sr$ в этих условиях более 10^5. Для полной реэкстракции иттрия могут быть использованы разбавленные растворы соляной, азотной и серной кислот. Модельные эксперименты по выщелачиванию иттрия из природных образцов (песок и почва) показали, что процент извлечения стабильного иттрия из песка составляет 70-80%, в то время как процент извлечения иттрия из почвы – 50–60%.

В 2023 году опубликовано **7** статей WOS/Scopus.

Ключевые публикации 2023 год

1. *Ермоленко Ю.Е.; Тимошенко В.В.; Бречалов А.А.; Ерёмин В.В.; Калинин Е.О.; Калягин Д.С.; Смирнов И.В.* ***Радиохимия****, 65(2023), 89.*
2. *Харб А.Х.А.; Баланцев И.В.; Караван М.Д.; Смирнов И.В.; Александров Т.С.,* ***Радиохимия****, 65(2023), 194.*
3. *Timoshenko V.V.; Smirnov I.V.; Brechalov A.A.; Ermolenko Y.E.;* ***Radiochemistry****, 65(2023), 237.*



Зависимость $lgSF_{Y/Sr}$ и lgD от pH при экстракции из водного раствора, содержащего $4\cdot10^{-6}$ М иттрия и $1\cdot10^{-6}$ М стронция в 1 М (Na_2CO_3 + NaOH) смесью 0,001 М 2,3ДГН с 0,0015 М МТОАК в бутилацетате и толуоле

Металлоорганическая химия и химия металлосодержащих материалов

Руководитель: профессор, академик РАН, д.х.н. В.Ю. Кукушкин

http://chem.spbu.ru/nauchnye-gruppy/237-scientific-activities/research-groups/2059-nauchnaya-gruppa-professora-v-yu-kukushkina.html

В 2003 году научной группой достигнуты следующие результаты.

1. Биядерные комплексы платины(II) с 2-арилбензотиазолатными лигандами были сокристаллизованы с электронодефицитными аренами, образуя π-стекинг между аренами и лигандами комплексов. Расчеты методом DFT подтвердили вклад нековалентных C···dz^2-Pt(II) взаимодействий в общую энергию. Анализ орбитальных взаимодействий показал важность переноса заряда dz^2(Pt)→π*(C), который был отнесён к тетрельным C···Pt связям с участием металла.[1]

2. Аддукты халькогенадиазолов с комплексами Pt(II) демонстрируют короткие контакты Ch···Pt (Ch = Se, Te). Расчеты методом DFT показали, что Pt(II) взаимодействует не с σ-дырками, а с π-дыркой на Ch. Эта необычная связь обусловлена комбинацией Pt → π связывания на Ch и π-взаимодействий с аренами лигандов. Значительный перенос заряда d_z^2(Pt) → π*(ChDA) позволяет отнести Ch···Pt взаимодействия к халькогенным связям.[2]

3. Изучено аннулирование разнообразных электрон-дефицитных алкинов (алкинилсульфонов, алкинилфосфонатов, пропиолатов, пропиолонитрилов и трифторметилированных алкинов) также под действием *о*-аминоарилкарбонильных соединений. Комплексы золота(III) оказались эффективными катализаторами этой реакции, что позволило легко конструировать разнообразные 3-EWG-замещённые хинолины.[3]

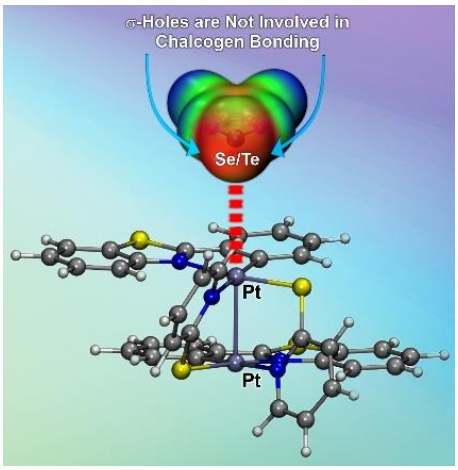
Научной группой в 2023 году опубликовано **75** статей WOS/Scopus, из них **32** статьи в журналах уровня **Q1**. Защищены две кандидатские диссертации (И.С. Алиярова и Ю.С. Тойкка).

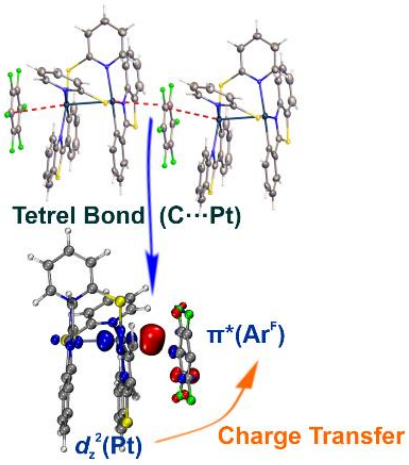
Ключевые публикации 2023 год

1. Katlenok, E. A.; Kuznetsov, M. L.; Cherkasov, A. V.; Kryukov, D. M.; Bokach, N. A.; Kukushkin, V. Y. ***Inorg. Chem. Front****., 10(2023), 3916.*

2. Katlenok, E. A.; Kuznetsov, M. L.; Semenov, N. A.; Bokach, N. A.; Kukushkin, V. Y. ***Inorg. Chem. Front****., 10(**2023**), 3065.*

3. Chikunova, E.I.; Kukushkin, V.Yu.; Dubovtsev, A.Yu. ***Org. Lett.****, 25(2023) 8756.*





Лаборатория невалентных взаимодействий

Руководитель: зав. каф., профессор, д.х.н. П.М. Толстой

https://chem.spbu.ru/research/nauchnye-gruppy/237-scientific-activities/research-groups/2082-nauchnaya-gruppa-dotsenta-p-m-tolstogo.html

1) Под руководством Толстого П.М. и Тупикиной Е.Ю исследовано влияние полярности среды на процессы протонирования/депротонирования арсиновой кислоты [1]. Изучена эволюция колебательных мод групп As(O)O(–) или $As(OH)_2(+)$ к характеристическим колебаниям группы As(O)OH (см. рисунок, слева). Показано, что расстояние между полосами может быть использовано для оценки степени перехода протона. Также на примере одной из фосфиновых кислот экспериментально и теоретически изучена зависимость химического сдвига ^{31}P ЯМР от степени делокализации мостикового протона, что позволило объяснить противоположные знаки H/D изотопных эффектов на химсдвиге ^{31}P ЯМР для самоассоциата и гомосопряженного аниона ферроценил метилфосфиновой кислоты (*PCCP* **2023**, *25*, 29486).

2) Методами квантовой химии удалось выяснить, что образование напряжённых металлоциклов характеризуется малой величиной константы $^{1}J_{CLi}$, а увеличение внутрициклического угла C-C-Li сопровождается практически линейным увеличением этой константы (*Org. Biomol. Chem.* **2023**, *accepted*). Изучено влияние «эффекта поддержки» – непрямого взаимодействия между двумя заместителями, обусловленного наличием третьей группы, –на легкость и селективность бром-литиевого обмена и реакционную способность образующихся ариллитиевых соединений (*Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202303956). Изучено взаимодействие *пери*-дилитийнафталинов с органическими цианидами, приводящее сразу к трем типам бензоизохинолинов в зависимости от природы нафталина и нитрила [2] (см. рисунок, в центре).

3) Толстым П.М. и Тупикиной Е.Ю. были обобщены результаты, полученные за последние 20 лет в области спектральной диагностики комплексов с водородными связями [3]. Так, были систематизированы и описаны границы применимости различных корреляционных уравнений, предложенных в литературе для решения обратной спектральной задачи – оценки геометрии и/или энергии водородной связи по численным значениям наблюдаемых спектральных параметров комплекса в спектрах ЯМР и ИК, см. рисунок, справа.

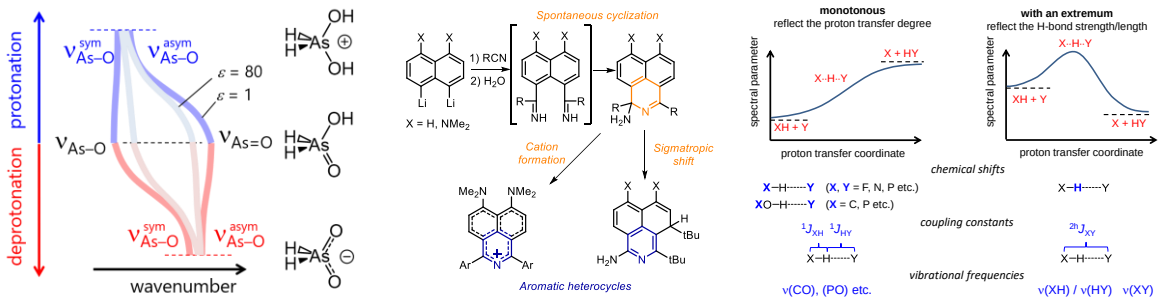
В 2023 году опубликовано **2** главы в монографиях; **14** статей WOS/Scopus, из них **8** статей в журналах уровня **Q1**.

Ключевые публикации 2023 год

1. Tupikina, E.Yu.; Korostelev, V.O.; Krutin, D.V.; Tolstoy, P.M. ***Phys. Chem. Chem. Phys.****, 25(2023) 8664.*

2. Tolochenko, D.O.; Tsybulin, S.V.; Yakubenko, A.A.; Tupikina, E. Yu.; Antonov, A.S. ***Org. Lett.****, 25(2023) 977.*

3.Tolstoy, P.M.; Tupikina, E.Yu. "IR and NMR spectral diagnostics of hydrogen bond energy and geometry" in "Spectroscopy and Computation of Hydrogen-Bonded Systems", edited by Marek J. Wojcik, Y. Ozaki, 2023, John Wiley and Sons. pp. 345-407



Физическая химия мягкой материи

Руководитель: профессор, д.х.н. А.И. Викторов

go.spbu.ru/rgvictorov

Сформулирован молекулярно-термодинамический подход на основе многослойной решеточной модели неоднородного флюида, с помощью которого удается описать локальную структуру плоских и искривленных межфазных границ и агрегатов в растворе. Подход распространяет квазихимическую модель, впервые предложенную Н.А. Смирновой для неоднородного раствора вблизи твердой плоской поверхности, на плоские и искривленные границы между флюидными фазами и мицеллярные агрегаты. Модель (многослойная квазихимическая модель, МкхМ) описывает неионные многокомпонентные смеси, которые могут включать цепочечные молекулы разной длины (в частности, ПАВ) и как неполярные, так и ассоциирующие вещества (в частности, воду). МкхМ опробована для модельных систем: вода+углеводороды с разной длиной углеродной цепи; вода + цепочечный амфифил (модельное ПАВ), вода + углеводород («масло») + амфифил (ПАВ). Концентрационные и ориентационные профили на межфазных границах, поляризация плоских межфазных границ углеводород/вода согласуются с имеющимися данными эксперимента и компьютерного моделирования.

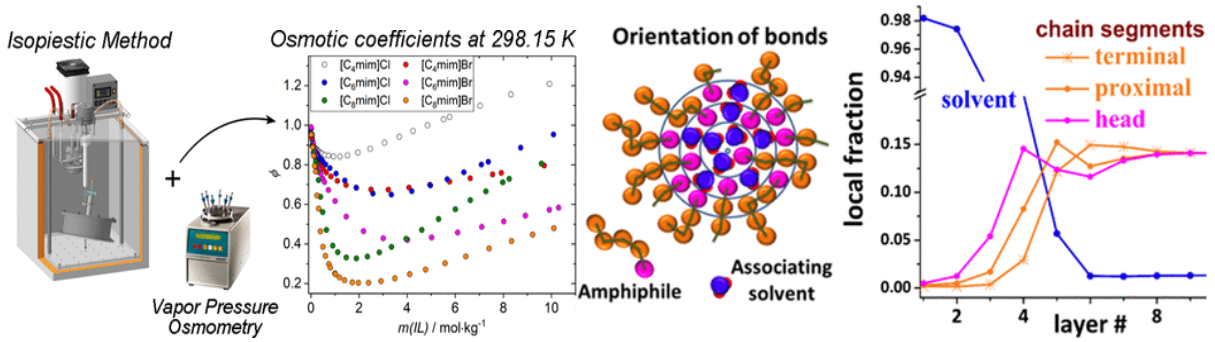
Сконструирована изопиестическая установка, позволяющая получать прецизионные данные об осмотических коэффициентах в растворах солей, получены данные для водных растворов ионных жидкостей [Cnmim]Cl and [Cnmim]Br (n = 4, 6 и 8) в широком диапазоне концентраций, которые можно считать эталонными на фоне уже имеющихся данных, включенных в базы NIST.

Получены данные о равновесии жидкость-жидкость для водно-солевых систем, содержащих аминокислотную ИЖ (L-лизинат 1-бутил-3-метилимидазолия) и [C4mim]Cl. По полученным данным о коэффициентах распределения ванилина между жидкими фазами установлено, что наибольшие коэффициенты распределения этого биокомпонента наблюдаются для систем, содержащих аминокислотные ИЖ.

Получен грант РНФ на продление проекта «20-13-00038 «Распределение биокомпонентов в мезоскопических флюидах, содержащих цепочечные амфифильные молекулы различного строения». В 2023 году опубликовано/принято в печать **3** статьи WOS/Scopus, из них **2** статьи в журналах уровня **Q1**.

Ключевые публикации 2023 год

1. Korchak, P.A.;. Safonova,, E.A.; Victorov, A.I. ***J. Chem. Eng. Data****, articles ASAP (2023), 10.1021/acs.jced.3c00348.*



Группа численного исследования нанообъектов и наноструктурированных систем

Руководитель: доцент, к.ф.-м.н. М.А. Вознесенский

В ходе выполнения гранта РНФ «Направленное конструирование высокоэффективных фотокатализаторов на основе диоксида олова для очистки сточных вод путем управления процессами ориентационного присоединения» установлено, что в зависимости от условий синтеза, состава реакционной среды и параметров исходных структурных блоков формируются стержнеобразные частицы диоксида олова различного размера; для изучения процессов срастания исходных блоков разрабатывается модель, описывающая процесс их соединения; квантово-химически установлено количество кислородных вакансий в кристаллической структуре серий образцов и изучено взаимодействие ионов, присутствующих в реакционной среде, с поверхностью наночастиц. Установлено, что эффективность разложения красителей и антибиотиков различной природы определяется соотношением вакансий и дефектов; также выраженное влияние оказывает соотношение площадей граней и выраженность их взаимодействия с загрязнителями. Продемонстрировано успешное разложение красителей и антибиотиков различной природы в пробах природных вод, что указывает на перспективность использования разработанных фотокатализаторов.

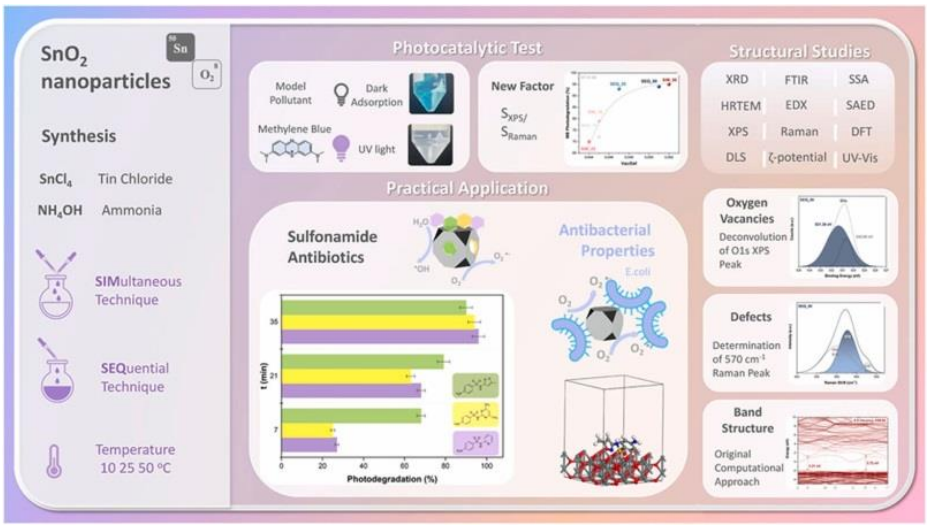
Разработанный подход применен для объяснения различий в эффективности фотодеградации красителей различной природы в присутствии образцов оксида цинка с варьируемыми морфологическими и структурными параметрами; начаты работы по объяснению влияния состава реакционной среды на процессы формирования наночастиц оксида цинка различной формы с использованием данных расчетных экспериментов.

С использованием специально разработанного программного обеспечения стохастическими методами проведено моделирование магнитных свойств структур типа ядро-оболочка на основе наночастиц магнетита; получены значения эффективной константы анизотропии, которая является численным выражением особенностей переходного слоя между ядром и оболочкой.

В 2023 опубликовано **6** статей, из них **5** статей в журналах уровня **Q1**.

Ключевые публикации 2023 год

1. *Skripkin, E.; Podurets, A.; Kolokolov, D.; Emelyanova, M.; Cherezova, P.; Navolotskaya, D.; Ermakov, S.; Shishov, A.; Bulatov, A.; Bobrysheva, N.; Osmolowsky, M.; Voznesenskiy, M.; Osmolovskaya, O.* ***Chemosphere****, 349 (2024) 140981*
2. *Kochnev, N.D.; Tkachenko, D.S.; Kirsanov, D.O.; Bobrysheva, N.P.; Osmolowsky, M.G.; Voznesenskiy, M.A.; Osmolovskaya, O.M.* ***Applied Surface Science****, 621 (*2023) 156828.
3. *Zheltova, V.; Korolev-Zeleniy, K.; Mazur, A.; Semenov, V.; Bobrysheva, N.; Osmolowsky, M.; Voznesenskiy, M.; Osmolovskaya, O.* ***Applied Surface Science****, 641 (2023), 158530.*



Нанокерамика, высокотемпературные сенсоры

Руководитель: доцент, к.х.н. О.Ю. Курапова

За 2023 год исследования группы были посвящены разработке новых подходов к синтезу порошков и твердых электролитов на основе диоксида церия, диоксида циркония и бета-глинозема.

В части синтеза порошков на основе диоксида церия предложена новая простая методика цитратного синтеза наноразмерных порошков диоксида церия с кристалличностью 69% без примеси Ce^{3+}, состоящая в гелеобразовании раствора нитратов при добавлении лимонной кислоты с последующим сгоранием при 250 °C и прокаливание при 1000 °C в течение 3 часов. Показано, что кислородная вакансия в твердом растворе на основе диоксида церия, полученном цитратным методом, находится вблизи иона циркония. Методами РФА и Рамановской спектроскопии показано, что золь-гель метод позволяет получать наноразмерные порошки твердых растворов на основе диоксида церия с относительно низкой степенью сформированности и примесью Ce^{3+} При этом кислородная вакансия расположена как вблизи ионов циркония, так ионов церия Ce^{3+}.

В части получения и исследования β/β"-глинозема, был успешно использован пиролитический метод синтеза для получения однофазной, вакуумно-плотной керамики натриевого бета-глинозема. Для получения протонированной формы использованы методы ионного обмена в кислой среде. Было показано, что при комнатной температуре и нормальном давлении степень замещения натрия на протон в натриевом β-глиноземе составляет 19.5%. Измеренная проводимость образцов керамики Na-β-Al_2O_3 и H-β-Al_2O_3 значительна и при температуре 550 °C достигает $2.2\cdot10^{-2}$ $Ом^{-1}см^{-1}$ и $1.5\cdot10^{-3}$ $Ом^{-1}см^{-1}$, соответственно. На основе данных ЭДС, полученных при разных концентрациях кислоты и щелочи, рассчитаны коэффициенты диффузии и самодиффузии.

В части керамик на основе диоксида циркония получены новые данные о структуре, относительной плотности, электропроводности керамик с добавкой графеновых нановолокон. Композиты с содержанием GAlN 0,5 и 1 мас.% демонстрируют высокую ионную проводимость 10^{-2}–10^{-3} См/см при 773 К.

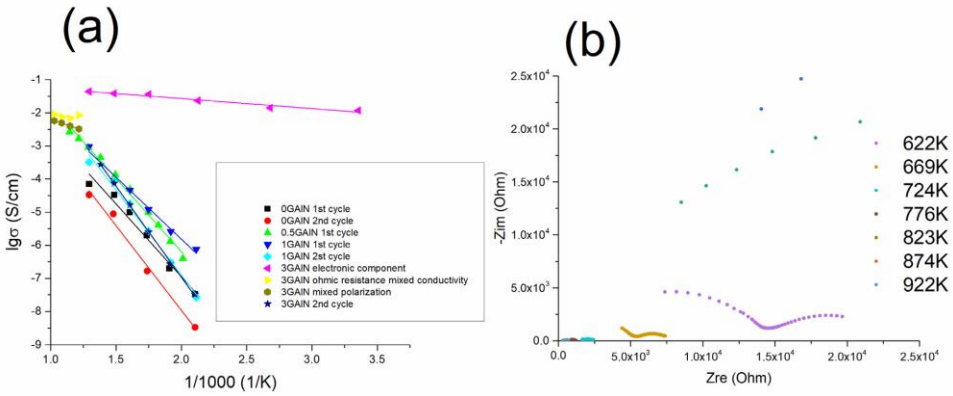
В 2023 году опубликовано **5** статей, из них **2** статьи в журналах уровня **Q1**.

Ключевые публикации 2023 год

1. Mendes, S;, Kurapova, O.; Faia, P. ***Chemosensors*** *(2023) 11(8), 423.*

2. Kurapova, O.; Glumov, O.; Smirnov, I.; Konakov, Y.; Konakov, V. ***Materials*** *(2023), 16(2), 618.*

3. Kurapova, O. Y.; Smirnov, I. V.; Archakov, I. Y.; Chen, C.; Konakov, V. G. ***Metals*** *(2023), 13(6), 1037..*



Группа ионометрии

Руководитель профессор д.х.н. К.Н. Михельсон

https://chem.spbu.ru/files/Mikhelson_2023_RUS.pdf

https://en-chem.spbu.ru/files/Mikhelson_2023_ENG.pdf

Завершено исследование парадокса непостоянства электрического сопротивления мембран ионоселективных электродов (ИСЭ) в области Нернстовской функции, выявлена причина эффекта, разработано его количественное описание [1]. Научная группа переходит от традиционной потенциометрии (нулевой ток) к способам применения ИСЭ в условиях ненулевого тока (вольтамперометрия, хроноамперометрия/кулонометрия), которые позволяют повысить информативность и точность определения ионов с помощью ИСЭ. В связи с этим начаты теоретические и экспериментальные исследования, направленные на уточнение факторов, влияющих на правильность интерпретации результатов такого анализа.

С этой целью:

(1) проанализирована возможность разработки простого в применении и достаточного точного способа расчета индивидуальных ионных активностей. Показано, что этим требованиям удовлетворяет уравнение Девиса (3-е приближение теории Дебая-Хюккеля) при условии модификации значений ионных параметров. Путем оптимизации значений ионных параметров получены взаимосогласованные результаты расчетов активностей катионов и анионов для 53-х различных электролитов, актуальных с точки зрения применения ИСЭ. Достигнута более высокая точность расчетов, нежели при использовании литературных значений параметров, при том, что процедура расчетов несравненно проще, чем, например, по уравнению Питцера или других более сложных моделей [2].

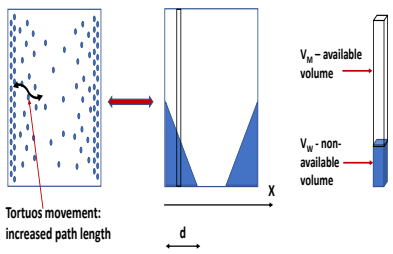
(2) на примере ИСЭ, селективных к ионам Na^+, методами электрохимического импеданса и хронопотенциометрии проведены исследования кинетики переноса ионов между фазами водного раствора и сенсорной мембраны. Показано, что токи обмена на этой границе заметно выше токов, используемых при вольтамперометрических и хроноамперометрических измерениях с ИСЭ, что указывает на правомерность применения уравнения Нернста при интерпретации полученных результатов. Эти данные свидетельствуют в пользу применимости токовых методов измерений с ИСЭ. Материал подготавливается к публикации.

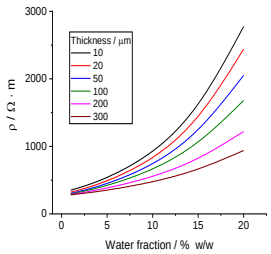
В 2023 году опубликованы **2** статьи WOS/Scopus, из них **1** статья в журнале уровня **Q1.**

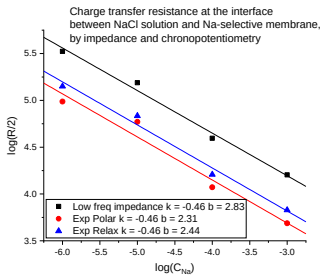
Ключевые публикации 2023 год

1. Keresten, V.M.; Bykov, A.G.; Gofman, I.V.; Solovyeva, E.V.; Vlasov, A.Yu.; Mikhelson, K.N. ***J. Membrane Sci.*** *683 (2023) 121830*

2. Keresten, V.M.; Mikhelson, K.N. ***J. Solid State Electrochem****. (2023)*







Группа оптических сенсоров

Руководитель: доцент, к.х.н. М.А. Пешкова

https://chem.spbu.ru/nauchnye-gruppy/237-scientific-activities/research-groups/2423-nauchnaya-gruppa-dotsenta-m-a-peshkovoj.html

В 2023 году продолжалась работа по основным тематикам научной группы: изучение закономерностей отклика оптических и потенциометрических сенсоров с мембранами на основе органических электролитов, разработка безградуировочных массивов оптических сенсоров, получили развитие новые для научной группы направления: синтез и апробация нового класса липофильных колориметрических индикаторов на основе водорастворимых ацидохромов, применение метода диффузометрии ЯМР для изучения транспорта в полимерных сенсорных мембранах.

Проведено многофакторное моделирование сенсорного отклика полимерных оптодов – датчиков индивидуальной ионной активности на основе липофильных органических солей и заряженных индикаторов, сформулированы принципы управления характеристиками полимерных оптических сенсоров индивидуальной ионной активности вариацией состава сенсорного слоя.

Были разработаны натрий- и хлорид-селективные оптические сенсоры и оптимизированы условия измерений с ними для проведения потового теста при диагностике муковисцидоза.

Путем липофилизации водорастворимых ацидохромов были получены, охарактеризованы и апробированы ацидохромные ионные жидкости как инновационный класс липофильных колориметрических индикаторов с управляемыми свойствами для создания оптических сенсоров индивидуальной ионной активности.

Были продолжены работы по изучению транспорта *in situ* в полимерных пластифицированных сенсорных мембранах методом диффузометрии ЯМР: получены зависимости коэффициентов диффузии, степени диссоциации и константы диссоциации ионной жидкости на основе имидазолиевого катиона, от ее содержания в полимерной матрице.

Спектрофотометрическим методом были получены коэффициенты распределения ряда широко используемых мембранных электролитов между водным раствором и полимерной пластифицированной матрицей.

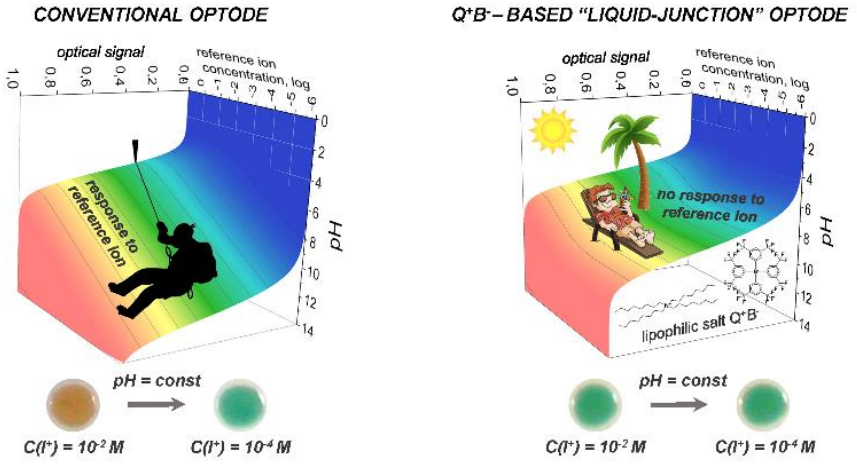
В течение 2023 в группе выполнялся проект РНФ под руководством доц. М.А. Пешковой.

В 2023 году опубликовано **2** статьи WOS/Scopus, из них **1** в журнале уровня **Q1**.

Ключевые публикации 2023 год

1. Kalinichev A.; Pokhvishcheva N.; Peshkova M., ***Membranes****, 13 (2023) 118.*

2. Pokhvishcheva N.; Prozherin I.; Kalinichev A.; Peshkova M., ***ACS Sensors****, 8 (2023) 3086.*



Группа компьютерного моделирования

Руководитель: доцент, к.х.н., В.В. Сизов

http://comp-chem.ru

В сотрудничестве с группой проф. Е.В. Грачевой продолжен цикл вычислительных исследований электронного строения и фотофизических свойств координационных соединений. Завершены квантовохимические расчеты для двух серий комплексов золота (I) с алкинилпиридиниевыми и алкинилфосфониевыми лигандами, выполнены расчеты для серии комплексов платины (II) с дииминовыми и алкинилпиридиниевыми лигандами, а также опубликованы результаты, полученные ранее для моно- и биядерных комплексов иридия (III).

В сотрудничестве с группой проф. О.В. Левина продолжалась работа по компьютерному моделированию структуры, электронного строения и редокс-характеристик проводящих полимеров. Завершено вычислительное исследование мономерных и олигомерных комплексов никеля с новым лигандом на основе [N,N'-бис(салицилиден)пропилена], содержащим свободнорадикальную группу. Отработана методика конструирования молекулярных моделей и выполнено пробное молекулярное моделирование для серии комплексов никеля с лигандами саленового типа, направленное на изучение особенностей формирования пленок из нейтральных и окисленных мономерных молекул этих комплексов.

Отработана методика изучения смесей углеводород-вода в гидрофобной пористой среде в присутствии добавок-модификаторов агрегативного поведения и выполнено молекулярное моделирование для систем, содержащих добавки двух органических кислот. Продолжение и развитие этой работы поддержано грантом РНФ 24-23-00528. С использованием грубозернистых моделей исследовалась адсорбция поверхностно-активных веществ (полиэтиленгликолевых эфиров) на межфазной границе углеводород/вода, что позволило оценить влияние природы ПАВ на строение системы и межфазное натяжение.

Завершено молекулярно-динамическое исследование газогидратных систем в различных жидких и газовых средах с плоской и искривленной межфазной границей, рассмотрена структура поверхностных слоев и выполнена сравнительная оценка устойчивости газовых гидратов в таких условиях.

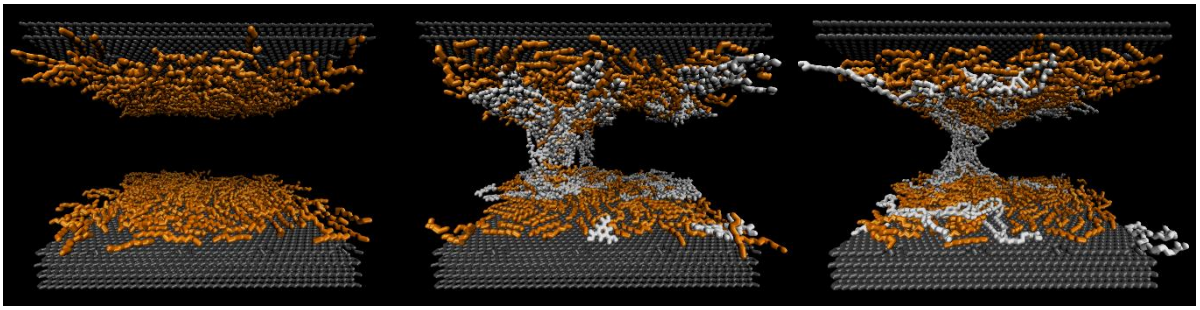
В 2023 году опубликовано **4** статьи WOS/Scopus, из них **3** статьи в журналах уровня **Q1**.

Ключевые публикации 2023 год

1. Alekseeva, E.V.; Vereshchagin, A.A.; Novozhilova, M.V.; Panjwani, N.A.; Novoselova, J.V.; Lukyanov, D.A.; Beletskii, E.V.; Behrends, J.; Sizov, V.V.; Levin. O.V. ***J. Electroanal. Chem.****, 935 (2023), 117310.*

2. Petrovskii, S.; Petrovskaia, A.; Sizova, A.; Sizov, V.; Grachova, E. ***Inorg. Chem.*** *62 (2023), 5123.*

3. Gitlina, A.Yu.; Khistiaeva, V.; Melnikov, A.S.; Ivonina, M.; Sizov, V.; Spiridonova, D.V.; Makarova, A.; Vyalikh, D.V.; Grachova, E.V. ***Dalton Trans.*** *52 (2023), 8986.*



Плазмонно усиленная спектроскопия и биоимиджинг

Руководитель: доцент, к.х.н. Е.В. Соловьева

https://chem.spbu.ru/nauchnye-gruppy/237-scientific-activities/research-groups/2175-nauchnaya-gruppa-dotsenta-e-v-solovjovoj.html

В 2023 году в группе выполнялись исследования по трём основным направлениям: 1) разработка агентов тераностики для фототермической и фотодинамической терапии; 2) получение оптически-активных материалов для биоанализа и экомониторинга; 3) описание фундаментальных закономерностей гигантского резонансного комбинационного рассеяния. Разрабатываемые агенты тераностики имеют в основе гибридные системы с новыми сочетаниями наночастиц золота, флуорофоров и фотоактивируемых лигандов. В рамках работ проведены первичные клеточные испытания оптимизированных по составу гибридных систем с флуорофорами цианинового ряда, выполнена оценка спектральных свойств и генерации активных форм кислорода гибридных структур с фотосенсибилизаторами. Из проведенных спектральных исследований определены молекулы, которые обладают наиболее высоким оптическим откликом в составе разрабатываемых меток, установлена взаимосвязь фотофизических свойств фотосенсибилизатора со способом его внедрения в полимерное покрытие. В рамках биотехнологических экспериментов изучено поглощение полученных систем эукариотическими клетками, выявлено, что для биовизуализации с приемлемым контрастом достаточной является концентрация меток 2.5 мг/л по атомарному золоту. Проведены испытания цитотоксичности исследуемых систем, включая наночастицы золота с различной формой и материалом покрытия. В рамках второго направления исследований получены композиты на основе гидроксиапатита, допированного наночастицами серебра. Спектральные измерения с подложками из композитов показали их хорошую однородность и плазмонную активность, обеспечивающую аналитические коэффициенты усиления комбинационного рассеяния около 4 порядков.

В 2023 году в группе выполнялись проекты: грант РНФ под руководством доц. Е.В. Соловьевой, проект «УМНИК ФОТОНИКА» под руководством инженера-исследователя В.О. Свинко, также группа возглавляет междисциплинарную НИР в рамках государственного задания СПбГУ.

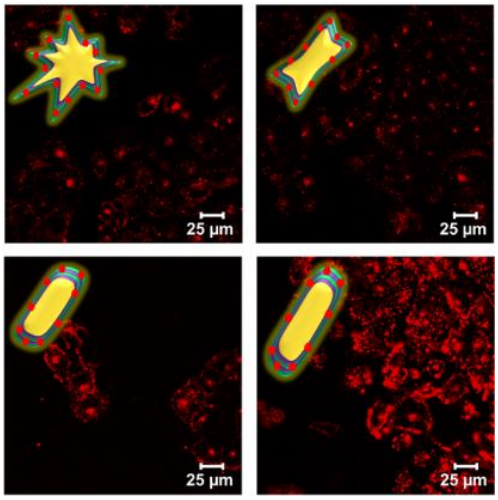
В 2023 году опубликовано **11** статей WOS/Scopus, из них **4** статьи в журналах уровня **Q1**.

Ключевые публикации 2023 год

*1.Svinko, V.O.; Smirnov, A.N.; Shevchuk, A.I.; Demenshin, A.I.; Smirnov, A.A.; Solovyeva, E.V., **Colloids Surf. B**., 226 (2023) 113306.*

*2. Shevchuk, A.I.; Svinko, V.O.; Smirnov, A.N.; Solovyeva, E.V., **Dyes and Pigments**, 216 (2023) 111329.*

*3. Solovyeva, E.V.; Odintsova, O.V.; Svinko, V.O.; Makeeva, D.V.; Danilov, D.V. **Mater. Today Commun**., 35 (2023) 105908.*



Молекулярный дизайн и синтез самоупорядочивающихся полимерных систем

Руководитель: доцент, д.х.н. И.М. Зорин

Научная группа занимается дизайном и разработкой подходов к синтезу амфифильных полимеров, преимущественно гребнеобразной архитектуры. В 2023 году в фокусе внимания оказались амфифильные полимеры неионогенной природы, содержащие молекулярные фрагменты полиоксазолина или полиэтиленгликоля в боковых цепях. Была освоена техника прививки полиоксазолина на полисахариды методами клик-химии, выявлены некоторые пределы применимости этой реакции, связанные с медь/аскорбат-катализируемым окислением полисахаридов. Была синтезирована серия комбинированных катионных пэгилированных мономеров и полимеров для целей мицеллярного катализа. Исследована возможность проведения реакций Сузуки и Хека на гидрофобных субстратах в воде с использованием мицеллярных катализаторов и показана эффективность синтезированных нами "дизайнерских" полимеров. Кроме этого, в научной группе освоена технология электропрядения и получены волокнистые материалы на основе композиции полигликолид/поливиниловый спирт для применения в хирургии поджелудочной железы.

Со студентами 1 курса выполнено три курсовых работы по неорганическому материаловедению. Тематика работ ориентирована на практическое применение разработанных нами соединений. Также в научной группе на отлично защищены магистерская и бакалаврская работы.

В 2023 году в научной группе выполнялись работы по грантам: РНФ-21-73-10132 «Макромолекулярные катализаторы на основе самоорганизующихся гребнеобразных полимеров», РНФ 22-13-00187 «Функционализация полисахаридов биосовместимыми боковыми цепями: синтез, структура и свойства в растворах и гелях», РФФИ-DFG 21-53-12034 «Функциональные металло-супра-молекулярные полиэлектролитные системы: синтез, структура и свойства в растворах», РФФИ_Бел_мол 20-53-04017 «Синтез поверхностно-активных мономеров и полиэлектролитов заданного строения для задач «зеленой химии». Реализован проект в химической смене Сириуса «Сополимеры акриламида в создании новых биомедицинских материалов» и прикладная работа по оптимизации процесса синтеза промышленных пластификаторов для бетона. В 2023 г сотрудники группы представили 2 устных доклада на всероссийских конференциях.

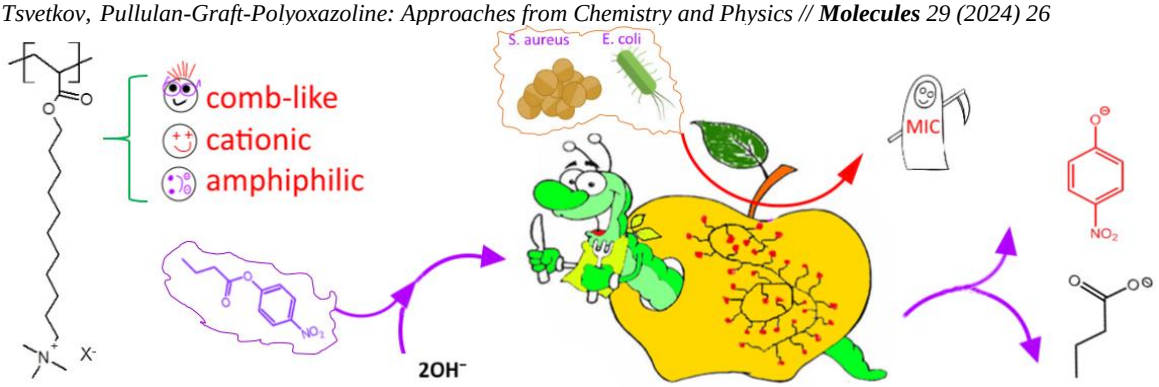
В 2023 году опубликовано **4** статьи WOS/Scopus, из них **3** статьи в журналах уровня **Q1**.

Ключевые публикации 2023 год

1. S.Khatuntsev, A.Fanova, P.Fetin, L. Kaberov, N.Girbasova, A.Lezov, I.Zorin, A.Bilibin, The dumbbell-like polyionic complexes of dendronized poly(ethylene glycol): synthesis and self-assembly studies // ***Polym. Chem.****, 14 (2023) 708-719*

2. A.S. Gubarev, A.A. Lezov, A.N. Podsevalnikova, N.G. Mikusheva, P.A. Fetin, I.M. Zorin, V.O. Aseyev, O. Sedlacek, R. Hoogenboom, N.V. Tsvetkov, Conformational Parameters and Hydrodynamic Behavior of Poly(2-Methyl-2-Oxazoline) in a Broad Molar Mass Range // ***Polymers*** *15 (2023) 623*

3. I. M. Zorin, P.A. Fetin, N.G. Mikusheva, A.A. Lezov, I. Perevyazko, A.S. Gubarev, A.N. Podsevalnikova, S.G. Polushin, N.V. Tsvetkov, Pullulan-Graft-Polyoxazoline: Approaches from Chemistry and Physics // ***Molecules*** *29 (2024) 26*



Функциональные полисилоксаны и материалы на их основе

Руководитель: профессор, доктор химических наук Р.М. Исламова

https://chem.spbu.ru/research/nauchnye-gruppy/237-scientific-activities/research-groups/2335-nauchnaya-gruppa-professora-r-m-islamovoj.html

Предложен новый способ получения ферроценил-содержащих силиконовых резин, которые обладают редокс-активностью и свойством самозалечивания, т.е. способностью восстанавливать свои исходные характеристики после механических повреждений (DOI: 10.3390/coatings13071282).

Синтезирована серия «самосшиваемых» ферроценил-содержащих полисилоксанов, представляющих собой гибкие/растяжимые электрохромные материалы, обратимо меняющие цвет под действием приложенного напряжения (DOI: 10.1016/j.mtchem.2023.101399).

Разработан способ модификации углеродных нанотрубок ферроценил-содержащими олиго- и полисилоксанами (близкими по структуре к используемой для создания композитов силиконовой матрице) по реакции лигандного обмена, который позволяет улучшить распределение и увеличить содержание модифицированных углеродных нанотрубок в силиконовых композитах. Полученные силиконовые композиты отличаются высокой однородностью, эластичностью и электропроводностью и представляют собой гибкие полупроводники.

Синтезированы новые макрокатализаторы на основе модифицированных полисилоксанов и соединений платины для гетерогенного катализа (DOI: 10.1039/D3DT00651D).

Разработан метод сшивки бром- и иод-содержащих полисилоксанов с аминосодержащими полисилоксанами по реакции Меншуткина, который позволяет получать силиконовые резины без использования металлов или пероксидов при комнатной температуре. Подтверждено антибактериальное действие полученных силиконовых материалов против Escherichia coli и Staphylococcus aureus, что позволяет использовать их в качестве антибактериальных покрытий в биомедицине и пищевой промышленности (DOI: 10.1021/acsapm.3c00697).

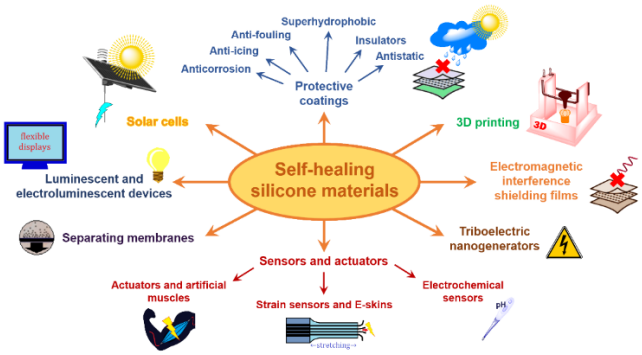
В 2023 году опубликовано **9** статей WoS/Scopus, из них **6** статей в журналах уровня **Q1** и 3 статьи – **Q2** (из которых один обзор, вынесенный на обложку номера журнала «Biomimetics»: https://www.mdpi.com/2313-7673/8/3). Подготовлена и зарегистрирована заявка на патент. Сделаны 4 пленарных, 4 устных и 5 стендовых докладов на международных и всероссийских конференциях. Успешно реализуется мероприятие СПбГУ – прикладные междисциплинарные научные исследования.

Ключевые публикации 2023 г.

1. K.V. Deriabin, A.A. Vereshchagin, S.O. Kirichenko, A.A. Rashevskii, O.V. Levin, R.M. Islamova. Self-cross-linkable ferrocenyl-containing polysiloxanes as flexible electrochromic materials. ***Materials Today Chemistry****, 29 (2023), 101399, DOI: 10.1016/j.mtchem.2023.101399.*

2. S.S. Filippova, K.V. Deriabin, I.Yu. Perevyazko, R.M. Islamova. Metal and peroxide-free silicone rubbers with antibacterial properties obtained at room temperature. ***ACS Applied Polymer Materials****, 5 (2023), 5286–5296, DOI: 10.1021/acsapm.3c00697.*

3. A. Liu, I.S. Mukhin, R.M. Islamova, J. Tian. Advances in flexible perovskite light-emitting diodes. ***Advanced Functional Materials****, (2023), 2312209, DOI: 10.1002/adfm.202312209.*



Прикладные полимерные системы

Руководитель: доцент, к.х.н., П.С. Челушкин

https://chem.spbu.ru/research/nauchnye-gruppy/237-scientific-activities/research-groups/2424-nauchnaya-gruppa-dotsenta-p-s-chelushkina.html

Основными направлениями исследований группы в 2023 году была разработка двойных сенсоров на кислород и pH. Данные сенсоры были получены на основе ковалентных конъюгатов человеческого сывороточного альбумина с флуоресцентным (флуоресцеин, FITC) и фосфоресцентным (циклометаллированный комплекс иридия(III), Ir) люминофорами.

Двойные сенсоры были протестированы на применимость для одновременного определения уровня кислотности и концентрации кислорода в эндолизосомах эндометриальных мезенхимальных стволовых/стромальных клеток (enMSCs), культивируемых в виде 2D монослоев и 3D сфероидов. В качестве метода детекции люминесцентного сигнала использовался комбинированный подход, позволяющий одновременно и независимо определять времена жизни возбуждённого состояния обоих люминофоров (так называемый комбинированный FLIM/PLIM метод).

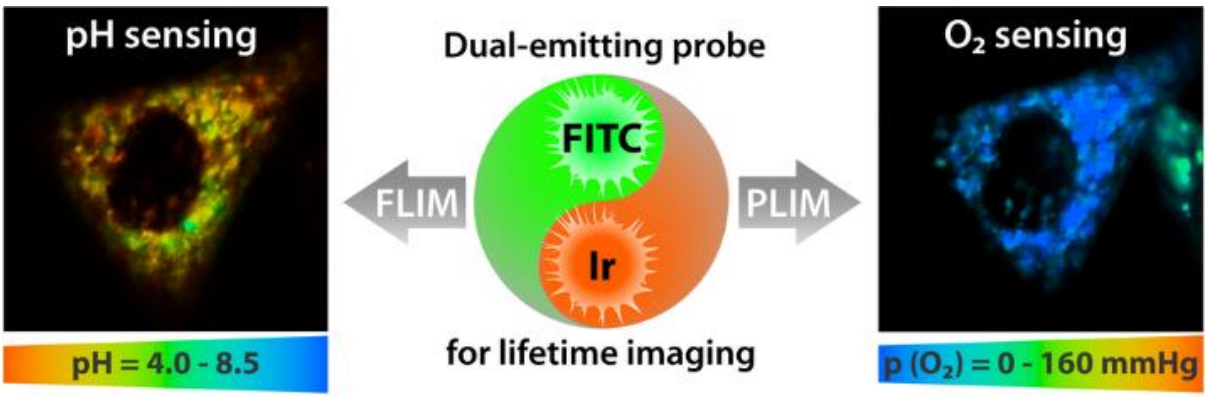
С помощью комбинации методов проточной цитометрии и конфокальной микроскопии удалось показать, что данные двойное сенсоры, накапливаясь в эндолизосомах в течение 24 ч, исчезают из пролиферирующих 2D enMSCs к 72 часам инкубации, но все еще могут быть зарегистрированы в непролиферирующих 3D сфероидах.

В 2023 году руководитель группы выступил с приглашенным докладом на III Зезинской школе-конференции для молодых ученых "Химия и физика полимеров", 8-10 ноября 2023 года, Москва, МГУ.

В 2023 году опубликована **1** статья WOS/Scopus в журнале уровня **Q1**.

Ключевые публикации 2023 год

1. *I.K. Litvinov, T.N. Belyaeva, A.V. Salova, N.D. Aksenov, P.S. Chelushkin, A.I. Solomatina, S.P. Tunik, E.S. Kornilova, The Dual Luminescence Lifetime pH/Oxygen Sensor: Evaluation of Applicability for Intravital Analysis of 2D- and 3D-Cultivated Human Endometrial Mesenchymal Stromal Cells,* ***International Journal of Molecular Sciences****, 24 (2023) 15606*



Дизайн наноструктурированных материалов для альтернативной энергетики и биомедицинского назначения

Руководитель: зав. кафедрой, профессор, д.х.н. И.В. Мурин

В 2023 году продолжены исследования, связанные с поиском оптимальных путей стабилизации высокопроводящих фаз в системах PbF_2-MF_2-KF (M=Ca, Sr, Ba) в условиях механохимического синтеза и получением новых перспективных фторпроводящих твердых электролитов. С использованием механохимического синтеза были получены твердые растворы в двухкомпонентных системах PbF_2-MF_2 (M=Ca, Sr, Ba) и трёхкомпонентных системах PbF_2-MF_2-KF (M=Ca, Sr, Ba). Характеризация фазового состава, структуры и морфологии полученных материалов с использованием методов рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и термического анализа. Изучение ионного переноса в синтезированных твёрдых электролитах методом импедансной спектроскопии.

Электропроводность твердого электролита β-$Pb_{0.75}Ca_{0.20}K_{0.05}F_{1.95}$, полученного после отжига при 350°C, при 20°C имеет значение 1.46×10^{-3} См/см, что на четыре порядка выше электропроводности β-PbF_2, и позволяет в настоящее время отнести этот материал к лучшим фтор-ионным проводникам. Таким образом, полученные данные демонстрируют принципиальную возможность получения новых суперионных проводников с ультравысокой подвижностью ионов фтора в системах PbF_2-MF_2-KF (M=Ca, Sr, Ba).

Была разработана модель ионной проводимости в гетероструктурных системах ZrO_2-CeO_2. По результатам расчётов методом неэмпирической молекулярной динамики оказалось, что наибольшую подвижность имеют атомы кислорода, находящиеся на границах соприкасающихся поверхностей кристаллов ZrO_2 и CeO_2, тогда как внутренние атомы кислорода движутся значительней медленнее.

Расчёты методом функционала плотности и классической молекулярной динамики применялись для установления природы новых материалов биомедицинского назначения на атомно-молекулярном уровне. Основные объекты компьютерного моделирования - производные фуллерена и оксида графена изучались расчётными методами для определения как механизма их взаимодействия с водой, так и структурных характеристик в условиях биологического окружения.

В научной группе выполнялся проект РНФ № 22-23-00465 «Материалы наноионики с ультравысокой подвижностью ионов фтора: синтез и исследование транспортных свойств».

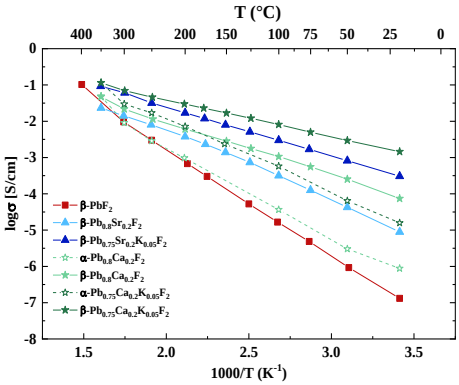
В 2023 году опубликовано **9** статей WOS/Scopus, из них **5** статей в журналах уровня **Q1**.

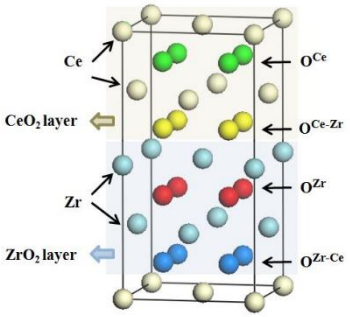
Ключевые публикации 2023 год

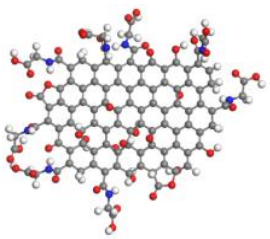
*1. Q. Ji, N.A. Melnikova, O. V. Glumov, I.O. Trefilov, S.N. Eliseeva, I. V. Murin, **Ceram. Int.** 49 (2023) 16901.*

*2. Andrey V. Petrov, Alexey K. Ivanov-Schitz, Igor V. Murin. **Physica Status Solidi (a)** V. 220, Issue 1, 2023, 2200494 DOI: 10.1002/pssa.202200494.*

*3.V.V.Sharoyko, O.V.Mikolaichuk, O.S.Shemchuk, A.O.E.Abdelhalim, A.A.Potanin, M.D.Luttsev, D.R.Dadadzhanov, T.A.Vartanyan, A.V.Petrov, A.Yu.Shasherina, I.V.Murin, D.N.Maistrenko, O.E.Molchanov, K.N.Semenov. **Journal of Molecular Liquids** V. 372, 2023, 121203 DOI: 10.1016/j.molliq.2023.121203.*







Дизайн наноструктурированных материалов для альтернативной энергетики и биомедицинского назначения

Руководитель: профессор, д.х.н. К.Н. Семенов

Разработаны подходы к получению конъюгатов на основе углеродных наноструктур (фуллерены, наноалмазы, углеродные, нанотрубки, графены) и цитостатических препаратов с различными векторами для адресной доставки (фолиевая кислота, биотин, антитела, моно- и биспецифические наноантитела и др.).

Показаны протекторные эффекты водорастворимых аддуктов фуллеренов с L-аминокислотами, а именно: радиопротекторные свойства, УФ-протекторные и антиоксидантные свойства, ингибирование реакции гликирования белков в модельной системе гипергликемии при сахарном диабете 2 типа, а также уменьшение очага поражения при ишемии-реперфузии головного мозга.

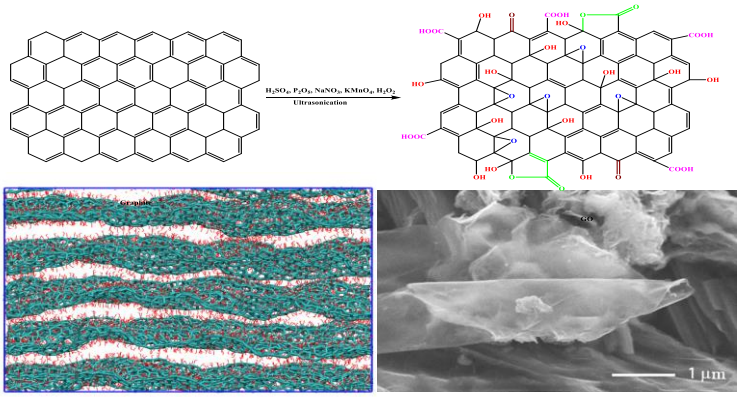
Обобщены результаты по исследованиям новых материалов при манипулировании компонентами микроокружения опухолей с целью уменьшения иммуносупрессии.

Созданы новые композиционные материалы на основе водорастворимых аддуктов фуллеренов с L-аминокислотами и коллагена, вызывающие пролиферацию эндотелиальных клеток, а также повышение клеточной адгезии, которые могут быть использованы в регенеративной медицине и комбустиологии.

В 2023 году опубликовано **16** статей WOS/Scopus, из них **6** статей в журналах уровня **Q1**.

Ключевые публикации 2023 год

1. *O.N. Kukaliia, S.V. Ageev, A.V. Petrov, O.V. Kirik, D.E. Korzhevskii, A.A. Meshcheriakov, A.A. Iakovleva, L.S. Poliakova, T.A. Novikova, M.E. Kolpakova, T.D. Vlasov, O.E. Molchanov, D.N. Maistrenko, I.V. Murin, V.V. Sharoyko, K.N. Semenov,* ***Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine****, (2023) 102698*
2. *V.V. Sharoyko, G.M. Berdichevsky, L.V. Vasina, O.S. Shemchuk, D.N. Maystrenko, O.E. Molchanov, A.O.E. Abdelhalim, A.V. Nashchekin, D.A. Nerukh, G.V. Tochilnikov, I.V. Murin, K.N. Semenov,* ***Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects****, 1867 (2023) 130384*
3. *V.T. Lebedev, N.A. Charykov, O.S. Shemchuk, I.V. Murin, D.A. Nerukh, A.V. Petrov, D.N. Maystrenko, O.E. Molchanov, V.V. Sharoyko, K.N. Semenov,* ***Colloids and Surfaces B: Biointerfaces****, 222 (2023) 113133*
4. *A.M. Malkova, A.R. Gubal, A.L. Petrova, E.Voronov, R.N. Apte, K.N. Semenov, V.V. Sharoyko,* ***Immunology****, 168 (2023) 203*



Химия поверхностных соединений и нанотехнологии

Руководитель: профессор, д.х.н. В.М. Смирнов

В 2023 году в научной группе развивались два научных направления: 1. Разработка металлических композиционных наноматериала с улучшенными механическими свойствами.

В ходе выполнения работы был разработан метод синтеза алюмоматричного композита с армирующей фазой состава ядро-оболочка на основе наноразмерного карбида титана с улучшенными прочностными свойствами. Исследования механической прочности композитов показали рост предела прочности полученных композитов в 2 раза по сравнению с чистым алюминием и сохранением пластичности. Для всех полученных композиционных образцов дисперсной армирующей фазой являются наночастицы TiC (менее 5 нм) полученные в ходе химической сборки (метод ALD) на поверхности частиц алюминия.

2. Разработка нового подхода к конструированию композиционных биоактивных покрытий для имплантологии совместно с Институтом цитологии РАН.

Полученное покрытие обладает развитым рельефом поверхности, состоящим из микро- и нано-неровностей, и за счёт этого покрытие повышает биоактивность имплантата, поскольку способствует ускоренному процессу дифференцировки остеобластов. Исследование прочности покрытий показало, что максимальная нагрузка разрушения островкового покрытия в два раза выше, чем у покрытия диоксида титана и не приводит к сколу покрытия с поверхности титана. Это также способствует увеличению скорости приживления костных тканей к поверхности имплантата.

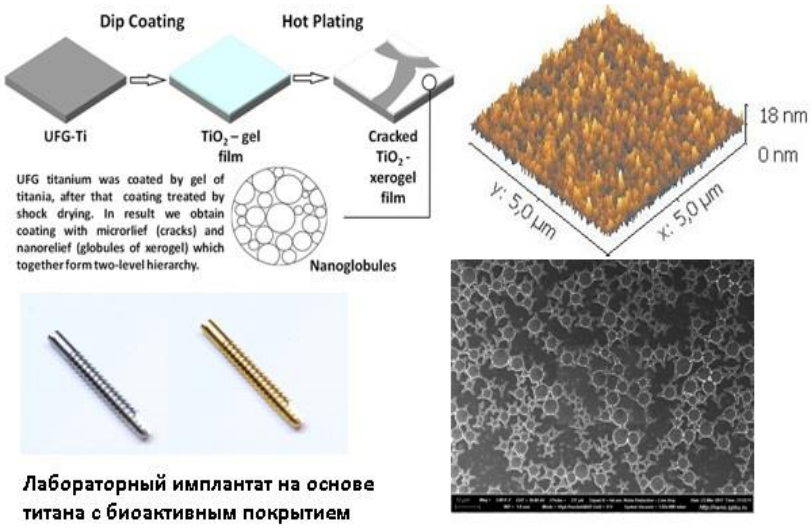
В отчетном году в научной группе выполнялось 3 научных проекта РНФ и договор с промышленной организацией АО «НПО Государственный оптический институт им. С.И.Вавилова». Совместно с кафедрой Теории упругости математико-механического факультета СПбГУ выполнялся проект РНФ в рамках научной тематики по созданию композиционных материалов на основе алюминиевой матрицы с улучшенными механическими характеристиками для машиностроения.

В 2023 году опубликовано 6 статей WOS/Scopus, из них **2** статьи в журналах уровня Q1- Q2.

Ключевые публикации 2023 год

1. Zemtsova, E.G.; Kozlova, L.A.; Yudintceva, N.M.; Sokolova, D.N.; Arbenin, A.Y.; Ponomareva, A.N.; Korusenko, P.M.; Kraeva, L.A.; Rogacheva, E.V.; Smirnov, V.M. ***Molecules*** *2023, 28, 1416, doi.org/10.3390/molecules28031416*

2. E.G. Zemtsova, V.M. Smirnov, L.A. Kozlova, P.E. Morozov, D.V. Yurchuk, B.N. Semenov, N.F. Morozovю ***Materials Physics and Mechanics.*** *2023; 51(3): 277-287, http://dx.doi.org/10.18149/MPM.5132023_2*



Лабораторный имплантат на основе титана с биоактивным покрытием

Программируемый послойный синтез мультислоёв гибридных соединений и создание новых функциональных наноматериалов на их основе

Руководитель: профессор, д.х.н. В.П. Толстой

https://chem.spbu.ru/research/nauchnye-gruppy/237-scientific-activities/research-groups/2075-nauchnaya-gruppa-professora-v-p-tolstogo.html

За отчетный период был проведен широкий круг экспериментов по оптимизации условий послойного синтеза нанослоев сложных оксидов металлов с общей формулой $M_{1,x}M_2O_y \cdot nH_2O$, где M_1 = Mn(III,IV), Fe(II,III); M_2 = Zn(II), Cu(II), Mg(II), Ag(0,I) и др. и найдены новые маршруты их синтеза на поверхности титана и никеля, а также ряда полимеров с морфологией микротрубок и нитей. Было также показано, что при обработке газообразным аммиаком поверхности водного раствора смеси солей $AgNO_3$ и $Ce(NO_3)_3$ на ней образуется слой композита из ограненных мезокристаллов и нанолент Ag(0), а также нанокристаллов CeO_2. Данные мезокристаллы имеют размер в несколько микрометров и состоят из отдельных практически одинаковых нанокристаллов серебра размером около 20 нм. На основе полученных результатов построены схемы химических реакций, которые протекают при синтезе, и сделаны рекомендации по применению полученных соединений на практике. Важную часть работы также составили эксперименты по изучению условий анизотропного травления никеля в водных растворах смеси солей металлов, содержащих катионы Cu(II), результаты которых позволили получить образцы с уникальную лабиринто-подобной морфологией поверхности и новыми оптическими и др. свойствами. Проведен анализ большого числа патентов в области создания бактерицидных покрытий на поверхности ряда биомедицинских изделий и сравнение изложенных в них результатов с полученными в нашей лаборатории. Данный анализ показал оригинальность предлагаемых подходов к синтезу и это позволило инициировать работу по подготовке заявки на патент РФ, которая будет направлена на экспертизу в начале 2024 года.

В отчетном году в научной группе выполнялось 3 проекта РНФ, опубликовано **7** статей в журналах WOS/Scopus, из них **4** статьи в журналах из списка **Q1**, а также сделано 6 устных докладов на российских конференциях с международным участием и из них 3 пленарных. Два бакалавра-химика из числа сотрудников научной группы прошли летнюю ознакомительную практику в Fudan University (КНР).

Ключевые публикации 2023 года

1. V.P. Tolstoy, L.B. Gulina, A.A. Meleshko, 2D nanocrystals of metal oxides and hydroxides with nanosheet/nanoflake morphology in biomedicine, energy and chemistry (2023) ***Russian Chemical Reviews,*** *92 (3) RCR5071. DOI:10.57634/RCR5071.*

2. G. Korotcenkov, V.P. Tolstoy, Current Trends in Nanomaterials for Metal Oxide-Based Conductometric Gas Sensors: Advantages and Limitations—Part 2: Porous 2D Nanomaterials (2023) ***Nanomaterials****, 13 (2) 237. DOI:10.3390/nano13020237.*

3. Biqing Zhong, Mujin Cai, Shuang Liu, Jiari He, Jiaqi Wang, Kai Feng, Valeri Tolstoy, Lin Jiang, Chaoran Li, Xingda An, and Le He, Modulation of the structure-function relationship of the "nanogreenhouse effect" towards optimized supra-photothermal catalysis (2023) ***Chemistry an Asian Journal,*** *e202301077. DOI:10.1002/asia.202301077.*

Термодинамико-кинетические исследования наноструктурированных систем и материалов

Руководитель: профессор, д.х.н. И.А. Зверева

http://chem.spbu.ru/research/nauchnye-gruppy/237-scientific-activities/research-groups/2079

В 2023 году работа научной группы была сфокусирована на трёх направлениях.

- Разработка композитных фотокатализаторов для процессов получения водорода из водно-органических растворов и компонентов растительной биомассы. Был расширен ряд гибридных органо-неорганических и эксфолиированных фотокатализаторов на основе слоистых перовскитоподобных титанатов и ниобатов, в том числе показана возможность получения новых фотосенсибилизированных производных, активных в видимой области спектра. Были получены данные о влиянии катионного замещения в структурах слоистых оксидов на фотокалитическую активность. Показана возможность изменения параметров ширины запрещенной зоны и уровней краев зон в результате изоморфного замещения в катионной подрешетке.

- Развитие методов эксфолиации слоистых перовскитоподобных оксидов на нанослои с целью многократного увеличения площади поверхности гетерогенного фотокатализатора. В результате проведенных исследований по оптимизации использования нанослоев слоистых перовскитоподобных оксидов в качестве фотокатализаторов процессов переработки биомассы было установлено, что процедура получения и выделения нанослоев является существенным фактором, влияющим на фотокаталитическую активность.

- Разработка методов эксфолиации слоистых двойных гидроксидов в водных и неполярных неводных диспергирующих средах с целью создания высокоэффективных композитных фотокатализаторов на основе слоистых двойных гидроксидов и слоистых перовскитоподобных оксидов путем электростатической самосборки. В результате проведенных работ был успешно синтезирован и охарактеризован с точки зрения физико-химических и фотокаталитических свойств ряд соединений-прекурсоров для эксфолиации.

Работа научной группы в 2023 году была поддержана двумя грантами РНФ.

Результаты исследований представлены 4 приглашенными докладами на 3 международных конференциях. И.А. Зверева прочла лекции в рамках 2 школ для молодых ученых.

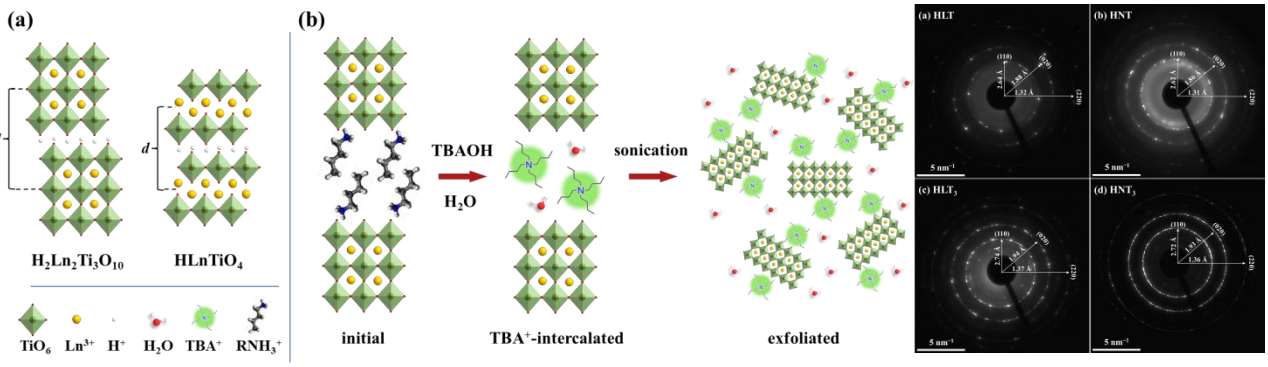
В 2023 году опубликовано **14** статей WOS/Scopus, из них **3** статьи в журналах уровня **Q1**.

Ключевые публикации 2023 год

1. Kurnosenko, S.A., Minich, I.A., Silyukov, O.I., Zvereva, I.A. Highly Efficient Liquid-Phase Exfoliation of Layered Perovskite-like Titanates HLnTiO4 and H2Ln2Ti3O10 (Ln = La, Nd) into Nanosheets. ***Nanomaterials,*** *13 (2023) 3052*

2. Kurnosenko, S.A, Voytovich V.V, Silyukov O.I., Rodionov I.A., Malygina E.N., Zvereva I.A. Influence of HB2Nb3O10-Based Nanosheet Photocatalysts (B = Ca, Sr) Preparation Method on Hydrogen Production Efficiency. ***Catalysts 13 (****2023) 604*

3. Kurnosenko, S.A, Voytovich V.V, Silyukov O.I., Rodionov I.A., Zvereva I.A.. Photocatalytic Activity and Stability of Organically Modified Layered Perovskite-like Titanates HLnTiO4 (Ln = La, Nd) in the Reaction of Hydrogen Evolution from Aqueous Methanol. ***Catalysts 13 (****2023) 749*



Термодинамика и кинетика мембранных и реакционно-массообменных процессов

Руководитель: профессор, д.х.н., А.М. Тойкка

В 2023 г. исследования группы проводились в нескольких научных направления:

- теоретические исследования устойчивости сложных многокомпонентных гетерогенных систем с химическими реакциями с привлечением аппарата неравновесной термодинамики;

- экспериментальные исследования полимерных мембран для первапорации и газоразделения;
- исследования межмолекулярных взаимодействий методами классической и неэмпирической молекулярной динамики, их связь с макроскопическими термодинамическими свойствами;
- экспериментальные термодинамические исследования многокомпонентных систем, в которых протекают одновременные химические и фазовые (реакционно-массообменные) процессы.

Наиболее важным итогом является критический анализ базовых положений теории термодинамической устойчивости, позволивший не только установить фактические и методологические ошибки в общей теории, но и предложить новые подходы к анализу устойчивости. Новый вариант вывода условий границ устойчивости в явном виде учитывает неравновесный характер виртуального (или реального) возмущения состояния и открывает определенные перспективы для развития фундаментальной термодинамической теории.

Получены и тестированы мембранные материалы на основе новых полимеров, для применения в различных процессах – первапорации и газоразделения, и для совокупности прикладных задач и объектов, включая азеотропные смеси, газовые смеси, бинарные и многокомпонентные системы. Исследования межмолекулярных взаимодействий с применением классической и неэмпирической молекулярной динамики были направлены на оценку макроскопических термодинамических свойств, термодинамической устойчивости, параметров спинодали и критических фаз.

В ходе исследований многокомпонентных систем с химическим взаимодействием веществ получен комплекс новых данных о совмещенных химических и фазовых равновесиях. Эти результаты включены в международные базы данных о термодинамических свойствах.

Основное содержание работ было связано с выполнением гранта РНФ «Критические состояния в многокомпонентных флюидных системах с химическим взаимодействием компонентов». На I Всероссийской молодежной школе по химической термодинамике (Казань, август 2023) руководитель группы (А.М. Тойкка) выступил с приглашенной лекцией «О термодинамике в хронологическом, эвристическом и аксиоматическом контексте». В 2023 году опубликовано 13 статей в журналах, индексируемых в WOS/Scopus, из них 3 статей в журналах уровня Q1.

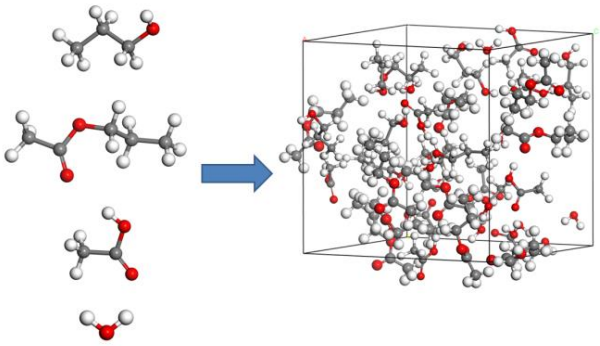
В 2023 году опубликовано **13** статей WOS/Scopus, из них **3** статьи в журналах уровня **Q1**.

Ключевые публикации 2023 года

*1. A. Toikka, G. Misikov, M. Toikka, Some Remarks on the Boundary of Thermodynamic Stability // **Entropy**, 7 (2023) 969*

*2. A.M. Toikka, A.V. Petrov. Comparative analysis of molecular interactions in quaternary fluid system performed by classical and ab initio molecular dynamics // **Mendeleev Commun**., 33 (2023) 413-415*

***3.** G. Misikov, M. Trofimova, I. Prikhodko, Vapor-Liquid Equilibrium in the Acetic Acid-Ethanol-Ethyl Acetate-Water Quaternary System: Critical Literature Review and Thermodynamic Consistency of the Experimental Data // **Chemistry (Switzerland),** 5 (2023) 2542 – 2565*



Критические явления и процессы в многокомпонентных гетерогенных системах с химическим взаимодействием

Руководитель: доцент, к.х.н. М.А. Тойкка

https://en-chem.spbu.ru/index.php/research/research-groups

Производство биодизельного топлива из растительных масел посредством химической реакции переэтерификации в присутствии спирта (например, этилового спирта) и катализатора с побочным продуктом в виде глицерина является одним из перспективных способов получения биотоплива. Для очистки подобной смеси от глицерина используют глубокие эвтектические растворители (DES). Они биоразлагаемы, экологически безопасны, общедоступны и просты в приготовлении, обладают необычными сольватационными свойствами. В 2023 году научной группой проанализировано влияние DES на основе хлорида холина и различных доноров водородных связей (глицерин, глутаровая кислота, этиленгликоль, мочевина) на извлечение этилового спирта из системы, содержащей его смесь с этиловым эфиром муравьиной кислоты (этилформиатом). Исследованы составы равновесных жидких фаз в системе этиловый спирт – этилформиат – DES при 313.15 К и атмосферном давлении. Проведены эксперименты по исследованию и моделированию фазовых процессов (с использованием модели локальных составов NRTL), в том числе, для модельных реакционных систем (уксусная кислота – н-амиловый спирт – н-амилацетат – вода), содержащих эфиры карбоновых кислот. Подобные совмещённые процессы, сочетающие этапы реакции и разделения, используются при синтезе топлива, включая биодизель. В качестве другой модельной системы была изучена смесь, содержащая бутилацетат. Известно, что добавление бутилацетата к биодизельному топливу повышает текучесть топлива, а также безопасность использования топлива за счет высокой температуры вспышки бутилацетата. Оптимизация процессов синтеза, экстракции и очистки биодизельного топлива необходима при его производстве. Научной группой получены детальные экспериментальные данные о гомогенных и гетерогенных химически равновесных составах для системы уксусная кислота – н-бутиловый спирт – н-бутилацетат – вода при 318.15 К и 101.3 кПа. Все результаты, полученные в 2023 году, необходимы для развития экспериментальной базы данных о физико-химических свойствах систем, включающих компоненты биодизельного топлива, а также для анализа возможности применения глубоких эвтектических растворителей в процессах синтеза и очистки биодизеля, основанного на оценке эффективности различных DES, и для поиска фундаментальных термодинамических и кинетических закономерностей поведения изученных систем.

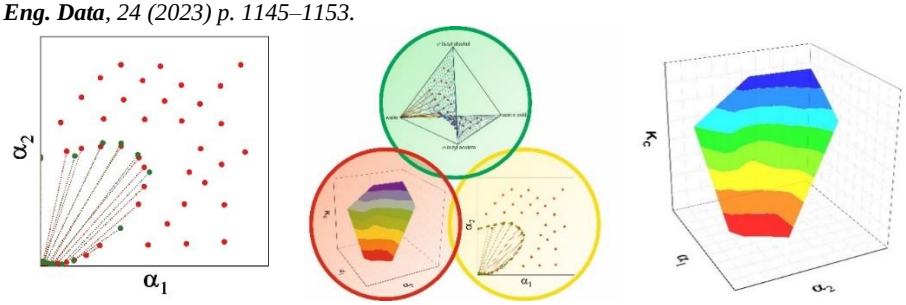
Всего в 2023 году научной группой опубликовано 5 статей WOS/Scopus, из них 2 статьи в журналах уровня **Q1**.

Ключевые публикации 2023 год

1. *Alexander Smirnov, Alexandra Golikova, Alexander Toikka, Artemiy Samarov and Maria Toikka,* ***Industrial & Engineering Chemistry Research****, 62 (2023) p. 586-597.* ***Q1***

2. *Alexandra Golikova, Anna Shasherina, Yuri Anufrikov, Georgii Misikov, Maria Toikka, Irina Zvereva and Alexander Toikka,* ***International Journal of Molecular Sciences****, 24 (2023) 5137.* ***Q1***

3. *Maria Toikka, Alexander Smirnov, Maya Trofimova, Alexandra Golikova, Igor Prikhodko, Artemiy Samarov, and Alexander Toikka,* ***J. Chem. Eng. Data****, 24 (2023) p. 1145–1153.*



Композитные материалы для аккумуляторов и суперконденсаторов

Руководитель: научной группы профессор, д.х.н. В.В. Кондратьев

https://elchemspbu.com/ru/kondratievrg.html

В 2023 году исследования были направлены на разработки новых катодных материалов для водных цинк-ионных аккумуляторов с улучшенными функциональными свойствами и гель-полимерных электролитов, анодных материалов литий ионных аккумуляторов на основе феррита цинка ZnFe2O4 (РНФ №22-23-00245).

В ходе выполнения исследований были получены по следующие основные результаты:

1.Разработан ряд методов химического и электрохимического синтеза новых композитных органо-неорганических катодных материалов для цинк-ионных аккумуляторов на основе оксидов ванадия и марганца, и анодных материалов на основе феррита цинка. Получены репрезентативные образцы материалов, которые охарактеризованы различными структурно-химическими методами, включая методы рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

2. Проведено исследование электрохимических свойств материалов катодов и анодов методами циклической вольтамперометрии и гальваностатического заряда-разряда.

Изучен механизм процессов интеркаляции.

3. Разработаны новые гель полимерные электролиты для литий ионных аккумуляторов.

4. Синтезированы новые анодные материалы литий ионных аккумуляторов на основе феррита цинка и установлены их функциональные свойства.

Гранты: РНФ 23-23-00245 «Электрохимические свойства дефектной структуры ZnFe2O4 с кислородными вакансиями»;

Грант СПбГУ Pure ID 107346437 по программе поддержки совместных проектов СПбГУ и Технологического университета имени Шарифа «Синтез, характеристики и электрохимические свойства высоковольтных катодных материалов на основе LiNiO.5Mnl.5O4 для применения в литий-ионных аккумуляторах с использованием проводящего связующего».

В 2023 году опубликовано **16** статей, из них **10** в журналах первого квартиля (**Q1**), и 8 тезисов докладов на международных и российских конференциях. Сделано 4 устных доклада на конференциях.

Ключевые публикации 2023 года

1. Q. Zhang, Q. Ma, R. Wang, Z. Liu, Y. Zhai, Y. Pang, Y. Tang, Q. Wang, K. Wu, H. Wu, Y. Zhang, L. Zhang, C. Zhang, L. Fu, S. Eliseeva, V. Kondratiev, Y. Wu. ***Mater. Today****. 65 (2023) 100–121. IF 26.94, Q1;*

2.H. Li, Q. Ma, Y. Yuan, R. Wang, Z. Wang, Q. Zhang, L. Zhang, J. Zhu, S. Zhang, J. Mao, H. Li, S. Eliseeva, V. Kondratiev, Y. Zhang, C. Zhang, Y. Wu Mesoporous N. ***Adv. Funct. Mater****. (2023) 2301987. IF 19.93, Q1;*

3.A. Enayati-Gerdroodbar, S.N. Eliseeva, M. Salami-Kalajahi. ***J. Energy Storage****. 68 (2023) 107836. IF 8.91, Q1.*

Лаборатория синтеза биоактивных малых молекул

Руководитель: профессор, д.х.н. Д.В. Дарьин

https://vk.com/lsbamm, https://www.krasavin-group.org

В 2023 году в Лаборатории проводилась работа по трем основным синтетическим направлениям для медицинско-химических приложений:

1) развитие методов построения и модификации гетероциклических скаффолдов на основе химии диазосоединений (проф. Д.В. Дарьин),

2) исследование новых возможностей реакции Кастаньоли-Кушмана (доц. О.Ю. Бакулина),

3) разработка подходов к синтезу гетероциклов среднего размера (доц. А.В. Сапегин).

В качестве магистральных направлений в области медицинской химии можно выделить исследования по разработке противораковых, антибактериальных и офтальмологических препаратов.

При поддержке РНФ продолжается активная работа по новому направлению исследований, нацеленному на расширение инструментария для направленной деградации аберрантно гиперактивных белков (PROTAC). Данное направление реализуется в сотрудничестве с Тольяттинским государственным университетом и Институтом Макса Планка (Германия).

Продолжено сотрудничество с группой проф. Р.Р. Гайнетдинова (Институт трансляционной биомедицины), направленное на разработку новых модуляторов рецепторов, ассоциированных со следовыми аминами 1 (TAAR1).

Продолжено сотрудничество с Санкт-Петербургским Институтом фтизиопульмонологии (разработка противотуберкулезных препаратов) и Институтом микробиологии и эпидемиологии имени Л. Пастера (Санкт-Петербург).

В прошедшем году были завершены работы по трем проектам РНФ (руководители доц. Бакулина О.Ю., доц. Сапегин А.В. и ст. преп. Калинин С.А.) и одному проекту РФФИ (руководитель проф. Дарьин Д.В.). Продолжается исследовательская работа по одному проекту РФФИ (доц. Сапегин А.В.) и двум проектам РНФ под руководством инж-иссл. Кантина Г.П. и проф. Дарьина Д.В.

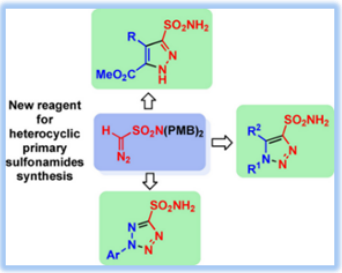
В 2023 году опубликовано **23** статей WOS/Scopus, из них **8** в журналах уровня **Q1**.

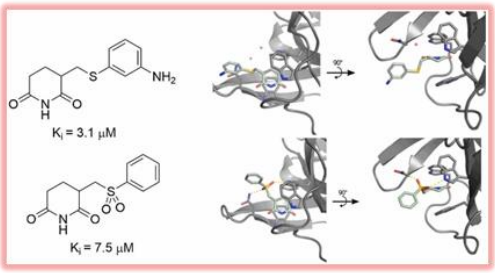
Ключевые публикации 2023 год

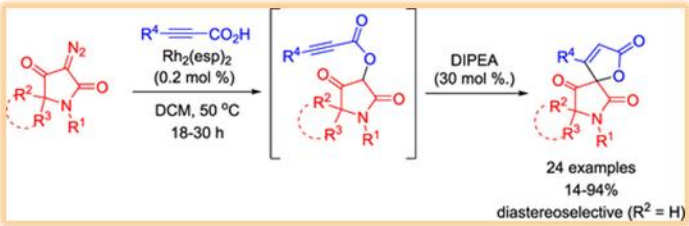
1. Krivovicheva, V.; Bubyrev, A.; Kalinin, S.; Dar'in, D.; Gureev, M.; Burianova, V.; Vullo, D.; Krasavin, M.; Supuran, C. T. ***ChemMedChem****, 18 (2023), e202200607;*

2. Krasavin, M.; Adamchik, M.; Bubyrev, A.; Heim, C.; Maiwald, S.; Zhukovsky, D.; Zhmurov, P.; Bunev, A.; Hartmann, M. D. ***Eur. J. Med. Chem.****, 246 (2023), 114990;*

3. *Dar'in, D.; Kantin, G.; Glushakova, D.; Sharoyko, V.; Krasavin, M.* ***J. Org. Chem.****, (2023), https://doi.org/10.1021/acs.joc.2c02600.*







Лаборатория биоматериалов

Руководитель: доцент, к.х.н. В.А. Коржиков-Влах

https://chem.spbu.ru/home/laboratory/213-sectiondepartment/medchem/2173-laboratorii.html

В 2023 году исследования были направлены на: (1) получение и *in vivo* тестирование имплантируемых в кость матриц, способных одновременно бороться с остаточными микобактериями туберкулёза и способствовать регенерации костной ткани; (2) разработке систем для комбинированной терапии опухолевых заболеваний.

Помимо легких, туберкулез поражает и другие органы, в том числе кости и суставы. В случае костного туберкулеза современные протоколы лечения включают некрэктомию в сочетании с обычной противотуберкулезной терапией, с последующей регенерацией образовавшихся костных дефектов. Нами были получены имплантаты, способные одновременно снижать вероятность рецидива туберкулёза и способствовать росту новой костной ткани. Для этого методом 3D-печати были получены пористые композитные материалы на основе поли(ε-капролактона) и модифицированной поли(глутаминовой кислотой) нанокристаллической целлюлозы. Кроме того, к имплантатам прикрепляли мезенхемальные стволовые клетки. Эффективность имплантатов была изучена на заражённых туберкулёзом кроликах. Срок регенерации костной ткани в экспериментальной группе составил 6 месяцев, тогда как в контрольной группе регенерация кости не наблюдалась.

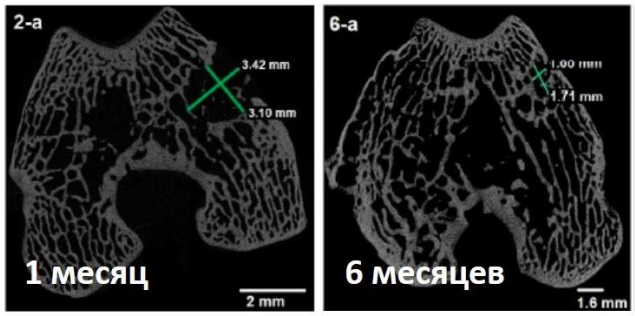
Повышение эффективности лечения онкологических заболеваний остаётся приоритетным вызовом для учёных во всем мире. Одним из путей является комбинация в одной лекарственной форме нескольких препаратов разного действия с использованием систем доставки лекарств. Нами были разработаны частицы на основе полиаминокислот, способные соинкапсулировать и контролируемо высвобождать различные низкомолекулярные цитостатики, а также малые интерферирующие РНК, способные препятствовать росту сосудов в опухоли. С использованием релевантных клеточных линий опухолевых клеток было показано, что комбинированные системы обладают повышенной эффективностью против различных видов рака.

В 2023 году опубликовано **8** статей WOS/Scopus, из них **4** статьи в журналах уровня **Q1**.

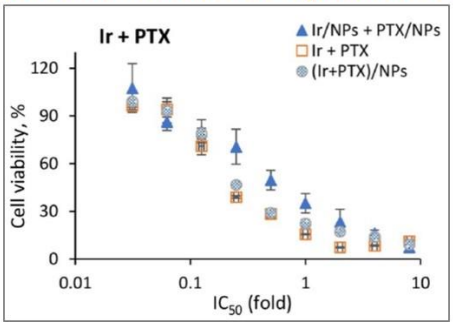
Ключевые публикации 2023 год

1. *T.I. Vinogradova, M.S. Serdobintsev, E.G. Korzhikova-Vlakh, V.A. Korzhikov-Vlakh et al.* ***Biomedicines****. 11 (2023) 2229;*
2. *A. Dzhuzha, E. Gandalipov, V. Korzhikov-Vlakh et al.* ***Pharmaceutics****. 15 (2023) 1308;*
3. *M. Stepanova, I. Averianov, I. Gofman, N. Shevchenko et al.* ***Polymers****. 15 (2023) 3957;*
4. *N. Zashikhina, E. Gandalipov, A. Dzhuzha, V. Korzhikov-Vlakh, E. Korzhikova-Vlakh.* ***J. Microencapsul****. 40(8) (2023) 630–648.*
5. *N. Zashikhina, S. Gladnev, V. Sharoyko, V. Korzhikov-Vlakh, E. Korzhikova-Vlakh, T. Tennikova.* ***Int. J. Mol. Sci.*** *24 (2023) 3702.*
6. *R.G. Sakhabeev, D.S. Polyakov, E.S. Sinitsyna, E.G. Korzhikova-Vlakh, V.A. Korzhikov-Vlakh, M.M. Shavlovsky.* ***J. Evol. Biochem. Physiol.*** *59 (2023) 504–512.*

Регенерация костной ткани при костном туберкулёзе



Снижение выживаемости раковых клеток



Лаборатория биогибридных технологий

Руководитель: профессор, д.х.н. Т.Б. Тенникова

https://chem.spbu.ru/home/laboratory/213-sectiondepartment/medchem/2173-laboratorii.html

Разработка комбинированных систем доставки лекарств является актуальной задачей современной науки, поскольку такие системы позволяют сочетать вещества, различные по природе и спектру действия. Важными критериями разрабатываемых наноконтейнеров для направленного транспорта терапевтического средства является снижение общей системной токсичности, повышение биодоступности и увеличение времени действия в организме. Среди полимеров для конструирования таких систем представляют интерес амфифильные полиаминокислоты, по структуре схожие с природными белками и способные к инкапсулированию лекарственных веществ при самоорганизации в водных средах.

Проведена биологическая оценка биологических характеристик ряда полимеров на основе поли(α,L-лизина), модифицированного остатками различных гидрофобных и основных аминокислот. Методом МТТ выполнено определение уровня цитотоксичности нативных полимеров и эффективности действия, инкапсулированного в полимерные частицы паклитаксела. Показано, что исследуемые полимеры оказывают меньший цитотоксический эффект на нормальные клетки HEK 293T по сравнению с действием на раковые клетки HeLa и A549. Кроме того, обнаружен более низкий уровень токсичности гистидин-содержащих полимеров.

Проведены дополнительные исследования биогибридных систем, несущих anti-VEGF пептиды на своей поверхности. Показано, что линия Т-лимфоцитов человека Jurkat способна в течение недели удерживать без потери пролиферации до ~5 мкМ конъюгированного через DBCO пептида.

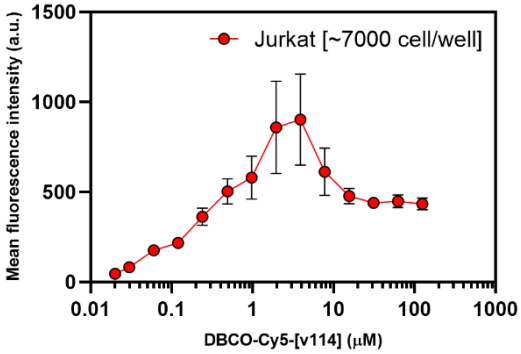
Для улучшения методической базы лаборатории проведена работа по созданию методики получения 3Д-сфероидов методом висячей капли на основе клеточной линии HepG2 гепатокарциномы человека. Использование такой системы позволит получать более детальную информацию о токсичности исследуемых малых молекул и полимеров.

В 2023 году подана заявка на патент РФ и опубликована **1** статья WOS/Scopus в журнале уровня **Q1**.

Ключевые публикации 2023 год

1. *Dzhuzha, Apollinariia, et al.,* ***Pharmaceutics*** *15.4 (2023) 1308.*

Исследуемый образец	IC_{50}, мкг/мл		
	HEK 293T	HeLa	A549
P[KK(V)K(R)]	-	71±14	25±3
P[KK(V)K(H)]	254±44	92±23	48±6
P[KK(I)K(R)]	-	57±3	28±4
P[KK(I)K(H)]	134±28	55±12	47±8
P[KK(Y)K(R)]	183±16	55±7	57±13
P[KK(Y)K(H)]	-	88±13	58±9
P[KK(F)K(H)]	234±38	118±22	90±18
P[KK(W)K(R)]	289±88	-	69±8
P[KK(W)K(H)]	306±95	-	134±19



Исследуемый образец	IC_{50}, нг/мл
Свободный PTX	5.1 ± 1.9
P[KK(I)K(R)] @PTX	6.2 ± 2.3
P[KK(I)K(H)] @PTX	4.7 ± 0.5
P[KK(Y)K(R)]@PTX	4.9 ± 1.5
P[KK(Y)K(H)]@PTX	4.4 ± 0.6
P[KK(F)K(H)]@PTX	5.6 ± 1.2
P[KK(W)K(H)]@PTX	4.5 ± 1.6

*PTX = паклитаксел