

Химические исследования в Санкт-Петербургском государственном университете



Этот номер журнала составлен из обзорных статей сотрудников Химического факультета и НИИ химии Санкт-Петербургского государственного университета.

Химический факультет, отметивший в 2004 году свое 75-летие, ведет свою родословную от химического отделения физико-математического факультета Императорского Санкт-Петербургского университета. Преподавание химии в университете началось в 30-е годы XIX века, а уже в 1868 г. разросшаяся кафедра химии была разделена на три отделения — неорганической, органической и аналитической химии, которые возглавили Д.И.Менделеев, А.М.Бутлеров и Н.А.Меншуткин соответственно. В разное время на химическом факультете СПбГУ работали академики Д.П.Конвалов, В.Е.Тищенко, А.Е.Фаворский, С.В.Лебедев, В.Г.Хлопин, Б.П.Никольский, И.И.Черняев, А.А.Байков, члены-корреспонденты академии наук М.С.Вревский, И.И.Жуков, профессора Л.А.Чугаев, С.А.Щукарев, Р.Л.Мюллер, Я.В.Дурдин, А.В.Сторонкин и другие выдающиеся представители отечественной науки.

В 1934 г. в университете на базе Химического факультета и вновь созданного НИИ химии был образован учебно-научный центр химии (УНЦХ). В 2003 г. к ним присоединился НИИ лазерных исследований.

Сейчас на факультете и в институтах работают академики А.И.Русанов и М.М.Шульц, члены-корреспонденты РАН Н.А.Смирнова и В.Б.Алесковский, 70 профессоров и докторов наук, около 300 кандидатов наук. По результатам исследований, проведенных в последние 10 лет, сотрудниками опубликовано более 2400 статей и обзоров в отечественных и зарубежных изданиях, 38 монографий, 84 учебника, 33 сборника научных трудов, получено 13 патентов, более 200 грантов РФФИ, РФФИ-ННИО, РФФИ-ИНТАС, CRDF, DAAD, INTAS, Volkswagen Foundation, NWO, INCO-COPERNICUS, NATO Science Programme, программ «Уни-

верситеты России», Министерства образования и науки РФ, Министерства обороны.

Химический факультет плодотворно сотрудничает со многими российскими классическими университетами, институтами РАН, академиями наук, научными организациями и фирмами США, Канады, Японии, Китая, Кореи, ЮАР, большинства стран Европы, принимает активное участие в организации различных конференций, симпозиумов и семинаров.

Научная деятельность факультета неразрывно связана с его педагогической деятельностью. На факультете ведется широкомасштабная подготовка специалистов почти по всем химическим специальностям. Ежегодно факультет принимает 150 студентов из разных регионов России. Значительная часть выпускников продолжает свое обучение в аспирантуре, а некоторые — затем и в докторантуре.

В настоящее время в состав Химического факультета и двух институтов входят 13 кафедр и 17 отделов: квантовой химии, коллоидной химии, физической химии, химической термодинамики и кинетики, электрохимии, общей и неорганической химии, аналитической химии, органической химии, физической органической химии, высокомолекулярных соединений, химии природных соединений, радиохимии, химии твердого тела, полупроводников и лазерных исследований.

Основными направлениями научных исследований *кафедры и отдела квантовой химии* являются развитие теоретико-групповых методов для изучения электронной и колебательной структуры сложных молекул и кристаллов; анализ природы химической связи в кристаллических твердых телах (оксиды переходных металлов, высокотемпературные сверхпроводники, фуллерены); изучение колебательных свойств сложных кристаллов; разработка методов расчета электронной структуры, электронных спектров, валентной структуры и магнитных характеристик комплексных соединений переходных металлов; развитие теории

атомных структур с учетом релятивистских и квантово-электродинамических эффектов и влияния среды; неэмпирические расчеты поверхностей потенциальной энергии основного и возбужденных состояний метастабильных и эксимерных катионов; развитие теории валентности атомов в молекулах, радикалах и кристаллах; квантовая химия органических соединений.

Кафедра и отдел коллоидной химии по целому ряду направлений (электрокинетические явления, термодинамика поверхностных явлений, физико-химическая гидродинамика капиллярных систем, мицеллообразование и поверхностное разделение веществ) занимают одно из лидирующих мест в мировой науке. Сделанные открытия относятся к поведению поверхностных слоев, механохимии, смачиванию и нуклеации. Принципиальные результаты получены в теории мицеллообразования, теории смачивания шероховатых поверхностей с учетом линейных явлений, теории пен, капиллярных волн и струй, в области компьютерного моделирования малых систем, включая кластеры полярных веществ. Существенные успехи достигнуты в изучении структурных, адсорбционных, электрокинетических и фильтрационных параметров реальных и модельных дисперсных систем и мембран различной химической природы, включая пористые стекла; в исследовании поверхностного натяжения, поверхностного электрического заряда и потенциала, поверхностной проводимости и процессов поверхностного разделения. В последнее время получила развитие теория уравнения состояния. Это направление исследований нашло отражение в обзоре академика А.И.Русанова «Новый подход к уравнению состояния флюидных систем, основанный на концепции фактора исключения».

Одним из направлений научной деятельности **кафедры и отдела физической химии** является изучение ионного обмена, ионометрия, оксидометрия. Другим — термодинамика и молекулярно-статистическое моделирование флюидных систем: установление количественных связей между молекулярными характеристиками веществ и макроскопическими свойствами образуемых ими растворов (флюидных фаз); разработка новых вариантов квазихимических моделей растворов; разработка дырочной квазихимической модели флюидной фазы в групповом варианте; экспериментальное изучение и моделирование фазовых равновесий флюидных систем методом Монте-Карло; термодинамика жидкокристаллических систем. Обзор члена-корреспондента РАН Н.А.Смирновой «Фазовое поведение и формы самоорганизации растворов смесей поверхностно-активных веществ» посвящен современным исследованиям растворов смесей поверхностно-активных веществ.

Кафедра и отдел химической термодинамики и кинетики проводят исследования гетерогенных равновесий в многокомпонентных системах, термодинамики реакционно-массообменных процессов, термодинамики и кинетики процессов в высокотемпературных оксидных системах, фазовых диаграмм водно-солевых систем. Осуществляется моделирование термодинамического поведения растворов электролитов в области высоких концентраций; изучаются термодинамика мембранных процессов, кинетика жидкофазных реакций в сильно неидеальных концентрированных средах, сложные межмолекулярные взаимодействия (бифуркантные водородные связи, общий кислотно-основный катализ), полимолекулярные промежуточные реакционно-способные ассоциаты, структура и термодинамика водных растворов органических соединений и их реакционная способность в водных средах.

Традиционной тематикой **кафедры и отдела электрохимии** является изучение равновесия и кинетики электродных процессов в растворах электролитов переменного состава. Исследуется влияние строения двойного электрического слоя

на скорость электродных реакций и процессов, осложненных объемными химическими реакциями. В последние годы интенсивно развивается новое направление — электрохимия модифицированных электродов, т.е. электродов с пленками проводящего полимера неорганической или органической природы со смешанной ионно-электронной проводимостью.

В научных изысканиях **кафедры и отдела общей и неорганической химии** большое место занимают исследования координационных и кластерных соединений, а также молекулярных комплексов. Создана общая теория электронного строения кластеров переходных металлов с лигандами слабого и сильного поля, разработана методика структурно-динамического моделирования внутримолекулярного переноса электрона в полиядерных металлоорганических транспортных цепях. К принципиальным достижениям относятся обнаружение новых классов превращений ненасыщенных органических лигандов на полиядерных координирующих центрах; создание модели колебательного квантового туннелирования электронов и теории редокс-реакций; объяснение высокотемпературной сверхпроводимости, гигантской магниторезистивности, электронно-ионной проводимости оксидов с гетеровалентными атомами. Ведутся исследования в области строения и свойств водных растворов солей, термодинамики и кинетики газофазных реакций, природы донорно-акцепторной связи в молекулярных комплексах.

В исследованиях **кафедры и отдела аналитической химии** можно выделить несколько направлений: методы разделения и гибридные методы анализа, спектральные методы, исследование реакционной способности комплексов. Основными достижениями явились разработка новых хроматографических методов анализа (жидкостно-газовой и жидкостно-газоадсорбционной хроматографии), хроматомембранных методов непрерывного разделения веществ в потоке, методов детектирования с применением зеемановской модуляционной поляризационной спектроскопии, мессбауэровской и рентгеновской спектроскопии малоугловых рассеяний; открытие новых реакций лигандов в комплексах. На кафедре интенсивно развиваются люминесцентные, электрохимические методы, методы проточно-инжекционного, парофазного, капиллярно-электрофоретического анализа, в том числе на принципах микрочипов. Каждое из этих направлений нашло практическое применение: разработано методическое обеспечение экологического мониторинга акваторий в реальном времени, созданы новые приборы для проточно-инжекционного и спектрального анализа, разработаны новые технологии оксигенации крови, дезоксигенации воды и гомогенного катализа. Обзор А.Л.Москвина и Л.Н.Москвина «Вода и водные среды: химический анализ «on-line», проблемы и решения» посвящен проточным методам анализа, а обзор Н.А.Бокач и В.Ю.Кукушкина «Присоединение НО-нуклеофилов к свободным и координированным нитрилам» — новым реакциям лигандов в комплексах.

Среди научных направлений **кафедры и отдела органической химии** главное место занимают химия непредельных соединений, напряженных карбо- и гетероциклов, изучение перегруппировок (в том числе таутомерных превращений), реакций с участием карбенов и реакционной способности органических соединений. Получены новые пяти- и семичленные гетероциклические соединения с атомами кислорода и азота, обладающие потенциальной биологической активностью, разработаны подходы к синтезу неприродных или труднодоступных природных аминокислот. Реакциям карбенов посвящен обзор А.Ф.Хлебникова, М.С.Новикова и Р.Р.Костикова «Иминиевые илиды из карбенов и карбеноидов: генерирование и применение в синтезе».

Основными направлениями исследований, проводимых на **кафедре и в отделе физической органической химии**

являются изучение механизмов гетеро- и гомолитических реакций. Достигнуты значительные успехи в области теоретической и экспериментальной разработки принципов и моделей, используемых для диагностики механизмов химических реакций и для управления селективностью химических реакций; в области детального изучения таутомерных превращений; в синтезе новых анион-селективных лигандов. Успешно развиваются работы по металлокомплексному катализу, направленному синтезу гетероциклических систем и новому перспективному направлению — химии этоксикантов.

Деятельность *кафедры и отдела химии высокомолекулярных соединений* направлена на синтез и изучение новых типов высокомолекулярных соединений различного функционального назначения: биodeградируемых полимеров, дендритных макромолекул и др. Разработаны принципы и методы получения дендритных полимеров на основе природных трифункциональных аминокислот, являющихся перспективными объектами для исследования процессов транспорта в биосистемах и для хроматографии. Впервые осуществлена самосборка дендритных макромолекул за счет электростатического взаимодействия полиэлектролитного сердечника с противоположно заряженными по фокальной точке дендронами. Разработан новый метод формирования пористых полимерных структур для тканевой инженерии на основе биodeградируемых полимеров.

На *кафедре и в отделе химии природных соединений* разработаны методы получения практически важных соединений пептидной природы — инсулина человека, брадикинина, вазопрессина, окситоцина и его аналогов, люлиберина и его аналогов, пептида δ -сна, ангиотензинов I и II, сомногенных пептидов, нейротензина, холецистокинина, бомбезина и его аналогов. Предложены схемы полного синтеза аналогов стероидных эстрогенов, изучено их строение в кристалле и в растворе. Получены новые соединения с избирательными биологическими свойствами — преимущественным антисклеротическим, остеопротекторным или иммуно-супрессивным действием при пониженной гормональной активности; изучены биологические свойства многих природных веществ.

Кафедра и отдел радиохимии проводят исследования в различных областях химии и физики радионуклидов. Изучено влияния ядерной предыстории на характер радиационных нарушений в облученных металлах; исследованы структуры и процессы миграции примесных «горячих» атомов (примесных радиационных дефектов), образовавшихся в металлах и сплавах в результате деления и трансмутации ядер под воздействием заряженных частиц, нейтронов или

вследствие радиоактивного распада; разработаны диффузионно-термические методы выделения радионуклидов без носителей. Методом радиоактивных изотопов исследованы свойства мембран химических сенсоров (диффузия, электропроводность, ионный обмен раствор/твердые материалы) и созданы новые химические сенсоры (для определения тяжелых металлов и др.) и сенсорные системы типа «электронный язык».

На *кафедре и в отделе химии твердого тела* ведутся исследования в области ионики твердого тела, химии высокоорганизованных веществ, химии поверхности и поверхностных соединений, химии наноструктур и наноструктурированных материалов, УВИ- и ИК-спектроскопии поверхности и наноструктур, прецизионного синтеза высокоорганизованных твердых веществ и наноструктурированных материалов. Сформировано новое научное направление — химия высокоорганизованных веществ. На основе «остовой гипотезы» разработаны методы синтеза твердых веществ и материалов. Метод молекулярного наслаивания положен в основу создания сорбентов, катализаторов, люминофоров, дисперсно-упрочненных композиционных материалов, тонкопленочных структур для электроники и др.

В *отделах полупроводников и лазерных исследований* ведутся исследования среднего порядка в стеклах и стеклообразующих расплавах, перехода полупроводник – металл, природы суперионного состояния. В рамках нового научного направления — лазерного материаловедения — впервые методом УФ-лазерного напыления были получены высокоэффективные материалы для оптических усилителей ИК-диапазона — наноструктурированные пленки халькогенидного стекла, допированного редкоземельными ионами. Особое внимание уделяется взаимодействию лазерного излучения с веществом и происходящим при этом химическим процессам. Обнаружен эффект радикального фотоиндуцированного изменения оптической ширины запрещенной зоны и показателя преломления халькогенидных пленок, полученных лазерным напылением.

В настоящем выпуске представлена лишь часть обзоров, подготовленных сотрудниками Химического факультета СПбГУ. В последующих номерах журнала будут опубликованы обзоры, отражающие результаты других научных направлений.

Д.В.Корольков, декан Химического факультета,
руководитель УНЦХ СПбГУ;
А.Б.Валиотти, директор НИИ химии