

НАУЧНАЯ ШКОЛА КАФЕДРЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ И ФОТОТРОПНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Заведующий кафедрой д-р хим. наук, профессор С. М. Рамш

Одна из старейших химико-технологических кафедр технических вузов России, кафедра химической технологии органических красителей и фототропных соединений Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), всего лишь на 6 лет моложе самого института. Она является прямой наследницей красильной и колористической мастерских, образованных в 1834 году в составе Технологического института и действовавших под наблюдением профессора химии, в обязанности которого входило *«основательное объяснение воспитанникам процессов крашения и составления красок»*. Актуальные и сейчас требования к программам обучения студентов предусматривали *«...основательные познания практической химии в отношении к ремеслам и искусствам...»*, *«...красильное искусство и аппретуру тканых материй»*. В наши дни кафедра красителей – единственное подразделение института, исторически связанное с основанием «Техноложки».

Красильная мастерская расширялась и многократно преобразовывалась вместе с институтом, который в 1861 году стал высшей технической школой. На первых порах красильной мастерской заведовали профессора химии: с 1842 по 1849 год Н. И. Витт, а затем с 1849 по 1863 год – Ф. С. Илиш. В 1863 году кафедра химической технологии питательных и красильных веществ отделилась от кафедры химии, и красильная мастерская перешла под руководство заведующего отделившейся кафедры. С 1863 по 1888 год этой кафедрой и красильной мастерской руководил Н. П. Ильин, с 1888 по 1911 год – Л. Г. Богаевский. В 1884 году химическая технология красящих и волокнистых веществ обособилась в отдельную кафедру, на которой читались отдельные курсы технологии пигментов (красителей) и химической технологии волокнистых веществ. С 1893 по 1903 год лекции по технологии красящих веществ читал ученик Ф. Ф. Бельштейна А. А. Курбатов. В 1905 году при химической лаборатории было открыто пигментное отделение под заведованием А. Е. Порай-Кошица, которое в 1911 году объединилось с лабораторией химической технологии волокнистых веществ (красильной лабораторией, «красильней»). В результате этого слияния кафедра (лаборатория) химической технологии красящих и волокнистых веществ возродилась в новом качестве – уникального образовательного и научно-исследовательского центра, с курсом технологии пигментов и курсами красильной технологии.

А. Е. Порай-Кошиц (с 1935 года – действительный член Академии наук СССР) руководил кафедрой с 1911 до 1949 год, затем до 1969 года кафедру возглавлял его сын Б. А. Порай-Кошиц. Непродолжительное время кафедрой руководили доцент В. Г. Абозин и академик Н. Н. Ворожцов, а с 1971 до 1999

года почти три десятилетия кафедрой возглавлял А. В. Ельцов. С 1999 года по настоящее кафедрой заведует С. М. Рамш.

В годы первых пятилеток в организационных рамках кафедры химической технологии красящих и волокнистых веществ сформировались как отдельные специальности две кафедры: кафедра технологии красящих веществ («синтез красителей»), руководимая А. Е. Порай-Кошицем, и кафедра химической технологии волокнистых веществ («крашение»), руководимая профессором Д. Н. Грибоедовым (как самостоятельная кафедра она окончательно обособилась после 1935 года). При этой кафедре в 1924 году по инициативе Д. Н. Грибоедова была открыта специализация по химической технологии искусственных волокон. На основе последней в 1929 году была учреждена самостоятельная кафедра технологии искусственного волокна, которой до 1930 года также заведовал Д.Н. Грибоедов. В 1930 году эта кафедра получила отдельное помещение, а ее заведующим был утвержден профессор С. Н. Данилов, впоследствии – член-корреспондент АН СССР. Эта кафедра несколько раз переименовывалась и в настоящее время называется кафедрой химии и технологии высокомолекулярных соединений.

Во время войны подготовка специалистов в области технологии искусственного волокна на этой кафедре была прекращена и возобновилась в 1945 году на вновь созданной в Ленинградском текстильном институте им. С. М. Кирова (ныне – Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна) кафедре технологии химических волокон. Ее первым заведующим стал ученик А. Е. Порай-Кошица профессор А. И. Меос. В настоящее время эта кафедра носит название «кафедра наноструктурных, волокнистых и композиционных материалов им. А. И. Меоса».

Возглавляемая Д. Н. Грибоедовым кафедра химической технологии волокнистых веществ в 1941 году, буквально накануне войны, была переведена в состав организованного в 1938 году химико-технологического факультета Текстильного института, где она стала называться кафедрой химической технологии волокнистых материалов. Долгие годы ею заведовал ученик А. Е. Порай-Кошица засл. деятель науки и техники РСФСР профессор А. А. Хархаров. Сейчас она называется кафедрой химических технологий и по существу является «единоутробной сестрой» кафедры красителей Технологического института.

Встававшие перед кафедрой красителей Технологического института в течение ее долгой истории задачи успешно решались поколениями преподавателей, научных сотрудников и аспирантов под руководством крупных ученых, составлявших ее ядро. Постепенно крашение из ремесленного искусства сделалось наукой, одним из серьезнейших разделов химической и смежных технологий. Замена природных красителей синтетическими привела к необходимости углубленной химико-технологической подготовки студентов, организации и проведения научных исследований в области химии и технологии органических красителей, ароматических и гетероароматических полупродуктов и фототропных соединений. Достигнутые успехи в области

химии и технологии синтетических красителей внесли неоценимый вклад в развитие органической химии в целом, явились базой для создания не только отечественной анилино-красочной промышленности, но и других смежных химических отраслей: производства лекарственных и душистых веществ, пестицидов, фотохимикатов, вспомогательных веществ для производства и переработки полимеров и других.

За многолетнюю историю кафедры круг научных интересов ее сотрудников в разные периоды времени охватывал целый ряд тематических направлений: создание теории цветности и теории крашения; внедрение физико-химических методов исследования в химию органических красителей; разработку методов синтеза оригинальных красителей с уникальными свойствами; изучение механизмов реакций ароматических и гетероароматических соединений; исследование строения и реакционной способности ароматических diaзосоединений и процессов образования азокрасителей; синтез и исследование новых азотистых гетероциклов, фотохромных соединений, катализаторов фотоотверждения полимеров, светочувствительных соединений и композиций; синтез разнообразных биологически активных веществ; оригинальные исследования в области фотохимии.

На протяжении всей истории кафедры красителей большое внимание уделялось не только фундаментальным исследованиям, но и прикладным разработкам, которые, как правило, имели большое народно-хозяйственное значение. В первую очередь следует отметить следующие из них: разработку и внедрение промышленных технологий получения фурфурола из природного сырья и производства дикетена; создание (совместно с фармакологами), разработку и внедрение промышленной технологии знаменитого лекарственного препарата «Дибазол»; создание бессеребряных светочувствительных материалов для процессов бессеребряной фотографии (диазотипии) и получения рельефных изображений на металлах, полупроводниках и диэлектриках (фоторезистов для фотолитографии), что применяется в микроэлектронике для создания микросхем и в полиграфии (офсетная печать); создание и производство полимерных пленочных светофильтров для кино- и фотоаппаратуры, цветного телевидения и космической техники (совместно с кафедрой пластмасс); создание, разработку и внедрение промышленной технологии мономера для термостойкого полимера «ВНИВЛОН»; разработку лазерных ИК-красителей и светозащитных композиций; активное содействие промышленному внедрению большого числа промежуточных продуктов и красителей.

Колористическая школа кафедры красителей добилась значительных успехов в изучении свойств синтетических красителей и развитии физической химии крашения. Успешно развивались исследования в области светостойкости красителей. Были разработаны рецептуры для крашения различных субстратов, оригинальные методы светостойкого колорирования природного янтаря для «Янтарной комнаты» в Екатерининском дворце г. Пушкина.

С 70-х годов прошлого века на кафедре проводятся фундаментальные исследования в области теоретической и прикладной фотохимии, получившие признание научной общественности в стране и за рубежом. Были синтезированы и исследованы соединения спиропиранового ряда, аналоги соединений Чичибабина и другие фотохромные соединения, пригодные для обратимой записи информации с помощью света. Был выполнен цикл работ по аккумуляции солнечной энергии, созданы уникальные фотохимические установки для научных исследований. В числе первых в России были начаты и продолжаются в настоящее время исследования по влиянию микроволнового излучения на протекание реакций органического синтеза.

В последние десятилетия особое место на кафедре занимали исследования в области химии тетразола, межфазного катализа с использованием солей тетразолия, синтеза новых биологически активных соединений триазепинового ряда.

Впечатляющие научные достижения кафедры красителей неотделимы от неизменно высокого качества подготовки специалистов. Симбиоз науки и образования характерен для всей ее истории. Выдающиеся ученые, работавшие на кафедре, всегда уделяли первостепенное внимание организации учебного процесса, содержанию и методам преподавания специальных дисциплин, сочетанию инженерно-технологической и научно-исследовательской подготовки будущих инженеров и исследователей. Сотрудники кафедры подготовили множество учебников, учебных пособий, монографий, перевели лучшие зарубежные книги по специальности.

В настоящее время кафедра готовит бакалавров и магистров по направлению «Химическая технология», но с традиционной специализацией в области тонкого органического синтеза, главным образом – в области химии и технологии органических красителей и лекарственных субстанций. Ведется подготовка научно-педагогических кадров в аспирантуре по органической химии и технологии органических веществ. За долгую историю на кафедре подготовлены тысячи инженеров-технологов, сотни кандидатов и десятки докторов наук. Выпускники кафедры красителей, получающие фундаментальную подготовку и обладающие широкой химической эрудицией, оказывали и оказывают значительное влияние на развитие промышленности тонкого органического синтеза, химической науки и химического образования в нашей стране. Они работают преподавателями вузов, научными сотрудниками научно-исследовательских организаций, технологами, главными специалистами и руководителями предприятий анилино-красочной, химико-фармацевтической и других отраслей химической промышленности. Ряд выпускников кафедры добились успехов в собственном бизнесе.

На кафедре бережно относятся к традициям, сохраняют достижения научно-педагогической школы и устоявшиеся направления научной деятельности, но наряду с этим постоянно совершенствуют учебный процесс, внедряют передовые технологии обучения, ищут новые точки приложения научно-исследовательского потенциала и расширяют тематику научных

исследований и разработок. Ниже приведены основные результаты, полученные сотрудниками кафедры за последние 20 лет.

Под руководством д. т. н. Т. А. Юре синтезированы металлофталоцианины с *s*-, *d*- и *f*- элементами с различными периферийными заместителями и аксиальными лигандами. Эти соединения выступают как «строительные» функциональные блоки при конструировании супрамолекулярных наногетероструктур различной архитектуры с полупроводниковыми свойствами. В сотрудничестве с ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН проведено систематическое исследование физико-химических свойств синтезированных металлофталоцианинов. Определены их фундаментальные фотоэлектрические параметры, характеризующие способность данных соединений выступать в качестве фотогенерирующих и/или транспортных слоев в оптоэлектронных преобразователях энергии. Комплекс проведенных исследований привел к разработке фотоуправляемых супрамолекулярных систем на основе фталоцианинов. Установлена возможность их применения в качестве мультиполосных фотопреобразователей энергии с контролируемым спектральным контуром максимальной фоточувствительности. В результате получена модель органической ячейки солнечных батарей – перспективного альтернативного источника энергии.

С 2008 г. исследования по этой тематике продолжаются под руководством к. х. н., доцента А. В. Зимина. Были разработаны методы синтеза 4-(гидразинилфенилокси(тио))фталоцианинов с варьированием положения заместителей в фениленовом кольце; эти соединения являются универсальными строительными блоками для синтеза фталоцианинов с азотсодержащими гетероциклическими заместителями. Вторым направлением синтеза перспективных фталоцианинов является синтез фталоцианинов с тетразолсодержащими заместителями.

На основе оригинальных фталоцианинов были получены периферийно замещенные металлофталоцианины, содержащие люминофорные и/или фармакофорные периферические гетероциклические фрагменты. Синтезированные макрогетероциклические красители, обладающие высокой термической и химической стабильностью, а также светостойкостью, могут найти применение в качестве фотокатализаторов, фотополупроводниковых материалов, в оптоэлектронике, фотодиагностике и фотодинамической терапии (ФТД) рака, а также антимикробной фотодинамической терапии. Так, фталоцианин цинка с четырьмя 3,5-трифторметилпиразольными заместителями оказался перспективным фотополупроводником для органических солнечных элементов. Металлофталоцианины с катионными пиразолсодержащими гетероциклическими заместителями оказались перспективными фотосенсибилизаторами для антимикробной фотодинамической терапии, а анионные соли металлофталоцианинов с тетразолными заместителями – для фотодинамической терапии раковых заболеваний. Фотосенсибилизаторы – это молекулы, способные под действием света генерировать активные формы кислорода (АФК) (синглетный кислород, радикалы). АФК могут окислять (разрушать) как раковые клетки, так и стенки вредоносных бактерий.

Наряду с разработкой методов синтеза и получения разнообразных металлофталоцианинов, группой А. В. Зиминова создана оригинальная установка для изучения фотогенерации синглетного кислорода и определения его квантового выхода. Практически все синтезированные металлофталоцианины показали высокие квантовые выходы синглетного кислорода – не ниже или даже выше, чем у лекарственных препаратов, разрешенных к медицинскому применению.

Под руководством к. х. н. Л. И. Рудой разработаны методы синтеза и дизайна полимерных материалов, образующих однородные и в высшей степени упорядоченные пленки, применяемые при создании гибких высокоэффективных солнечных элементов. Совместно с ИВС РАН проведена оценка возможности их использования при конструировании тонкопленочных органических солнечных элементов (фотовольтаических ячеек). В рамках данного направления проведены фундаментальные исследования, касающиеся изучения физико-химических свойств и способности к мезоморфизму нового класса жестко-гибких полиэфиров с нестандартными нелинейными асимметричными мезогенами. Такие полиэферы используются для изготовления абсорбирующих слоев на основе термотропных жидкокристаллических полимеров со сложными нелинейными T- или V-образными бинарными мезогенными фрагментами, состоящими из электронодонорной и электроноакцепторной частей, ковалентно соединенных друг с другом.

Этой же научной группой созданы уникальные, имеющие стратегическое значение высокотермостойкие фоторезисты – полифункциональные материалы для микро- и радиоэлектроники: фотолак термостойкий прозрачный ФЛТП (ТУ 2378-001-02698594-2013) и фотолак термостойкий непрозрачный ФЛТНП (ТУ 2378-002-02698594-2013). Наряду с термостойкостью они обладают высокими электрофизическими параметрами и химической стойкостью, что позволяет их использовать в качестве межслойного диэлектрика и защитного покрытия монолитных интегральных схем (МИС), в производстве полевых транзисторов с барьером Шотки (ПТШ) на нитриде галлия (GaN). Разработанные на кафедре термостойкие композиты с высокой диэлектрической проницаемостью позволили создать новую технологию изготовления блокировочных конденсаторов для конструкции мощных биполярных кремниевых СВЧ транзисторов с выходной мощностью 200 Вт в полосе частот 1.2÷1.4 ГГц. Полимерные связующие – полигетероарилены, используемые в качестве адгезива, позволили создать уникальную технологию изготовления конформных печатных плат методом внутреннего монтажа.

В целях борьбы с контрафактной продукцией группой Л. И. Рудой разработаны высокотермостойкие люминесцентные и лазерочувствительные композиты для новой технологии маркировки товаров и грузов как гражданского, так и военного назначения. Большой интерес представляет также разработка серии уникальных термостойких композитов для формирования матрицы цветных фильтров для ЖК-дисплеев. Эти материалы, обеспечивая требуемые параметры фильтра, позволяют сократить число технологических

операций при его формировании с 15 до 5. Все разработки защищены патентами РФ. Только за последние 15 лет этой группой получено порядка 20 патентов РФ, а разработанные материалы востребованы промышленностью как для выполнения гособоронзаказов, так и для производства продукции гражданского назначения, что особенно актуально в плане решения задач по импортозамещению.

Следует отметить, что разработанные на кафедре высокотермостойкие полимерные связующие – полигетероарилены – и композиты на их основе широко востребованы рядом российских научных организаций и производственных предприятий как для замены импортных материалов, так и для разработки новых уникальных процессов, приборов и устройств.

Д. х. н., профессором А. И. Поняевым выявлена фотохромная активность химического или физического характера органических молекул различных классов. Установлены структурные факторы, влияющие на эффективность образования и спектрально-кинетические характеристики фотоиндуцированных форм органических фотохромов. На основе анализа спектрально-кинетических характеристик впервые изученных *орто*-нитрометиларильных производных азотистых гетероциклов предложен механизм фотохромных превращений. Обоснована замкнутая схема кислотно-основных превращений нитроарил(гетарил)алканов, связывающая исходное соединение, его сопряженную кислоту и фотоиндуцированные азамероцианин и анион. Выявлены закономерности обратимой фотохимической реакции окрашивание–обесцвечивание в рядах нафтотиазиновых и акридиновых спиропиранов, отличающихся выгодным с точки зрения возможного практического применения сочетанием фотостабильности, глубины окраски и квантовой эффективности фотоокрашивания. Предложена схема фото- и термопревращений формазанов с гетероциклическими заместителями, учитывающая их пространственное строение и положение таутомерного равновесия.

В рамках решения проблемы аккумуляции солнечной энергии путем фотокаталитического разложения воды до водорода получены новые анионные ксантеновые красители с повышенной эффективностью преобразования и фотостойкостью. Установлены закономерности изменения их фотофизических и фотокаталитических характеристик в зависимости от строения. Выявлено позитивное влияние атома серы в молекуле ксантенового красителя на эффективность фоторазложения воды. Созданная двухкомпонентная фотокаталитическая система на основе тетрабромтиофлуоресцеина эффективно проработала сотни часов с начальной квантовой эффективностью 15%.

Для расширения круга потенциальных механофлуорофоров (новый класс «умных» материалов с оптическими свойствами, которые изменяются в ответ на внешние силовые воздействия) А. И. Поняевым изучены стерически затрудненные 2,5-диарил-1,3,4-оксадиазолы. Показано, что скручивание молекулы приводит к увеличению интеркомбинационной конверсии и, как следствие, к заселению триплетного состояния T. Синтезированы оксадиазолы с *орто*-заместителями, которые нарушают плоское строение исходной

молекулы 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазола. Экспериментально показано, что с увеличением угла разворота между оксадиазольным и фенильным циклами падает квантовый выход флуоресценции и появляется Т-Т поглощение, зарегистрированное при комнатной температуре методом импульсного фотолиза. Изменение величины квантового выхода триплетов и характеристики регистрируемых радикалов можно считать мерой динамического нагружения потенциальных механо-сенсоров на основе замещенных дифенилоксадиазолов.

Работы в этом направлении были поддержаны грантами Международного научного фонда и Российского фонда фундаментальных исследований.

К. х. н., доцентом В. В. Шабуровым (1939-2016) была предложена комплексная программа по химической утилизации тротила, внедрены в практику хроматографический и электрофоретический методы идентификации синтетических красителей в алкогольных напитках, синтезирован сольватохромный индикатор для определения полярности органических сред, предложен оригинальный комплексный подход к созданию таймер-индикаторов для контроля косметических процедур.

К. х. н., доцентом Н. Б. Соколовой продолжаются исследования и разработки в области полимерных пленочных светофильтров, не утратившие актуальности и в наши дни. В частности, продолжаются исследования светостойкости новых фильтровых красителей, как индивидуальных, так и в смесях с известными гидрофобными красителями, наиболее часто используемыми при создании пленочных светофильтров. Это направление исследований связано не только с изучением органических красителей (исследованием их физико-химических и колористических свойств, синтезом неизвестных ранее красителей с уникальными спектральными характеристиками), но и требует владения методами полимерной химии, навыками спектрального анализа органических веществ, знанием устройства оптических приборов, в которых применяются светофильтры. Участие в процессе обучения в этих комплексных исследованиях открывает перед выпускниками кафедры широкие перспективы трудоустройства после окончания вуза.

Еще одна очень востребованная в настоящее время область применения органических красителей – производство косметических и парфюмерных изделий. Хорошо известно, что продукция этой ветви индустрии моды колорируется преимущественно органическими красителями. По заказу ООО «Юникосметик» (известно по товарному знаку «Estel») на кафедре проводятся работы по колорированию волос. Разработаны научные основы колорирования полиамида для рекламных проспектов красителей для волос, красящие составы для натуральных волос, а также методики испытаний устойчивости окрасок на различных типах волос, по которым исследован весь ассортимент красок, выпускаемых на данном предприятии. Предложены подходы к корректировке технологии крашения и оттенков волос. Привлекая студентов к проведению этих работ, кафедра готовит широко востребованных специалистов для косметической отрасли.

Под руководством д. х. н., профессора Г. И. Колдобского (1933-2009) продолжались исследования в области химии тетразола. Были найдены высокоэффективные катализаторы межфазного переноса – соли тетразолия, начато систематическое изучение химии серозамещенных тетразолов, предложен способ получения ранее труднодоступных бензотриазепинов. Была показана высокая эффективность микроволновой активации (МВА) при получении тетразолов, обнаружено влияние МВА на региоселективность алкилирования 5-замещенных тетразолов, открыты уникальные реакции и термопревращения тетразолов.

В настоящее время работы в этом направлении продолжают под руководством д. х. н., доцента Л. В. Мызникова. Им обнаружена высокоэффективная каталитическая система для получения тетразолов из нитрилов, тиоцианатов и гетерокумуленов. Детальное изучение механизма каталитического действия этой системы в реакции циклоприсоединения азидиона к указанным субстратам привело к разработке универсальной методологии синтеза тетразолов, получившей сегодня широкое распространение в синтезе биологически активных веществ и функциональных материалов. Под руководством Л. В. Мызникова продолжается также изучение серозамещенных тетразолов; в частности, разработан ряд новых методов их функционализации. Им же развивается и более традиционное для кафедры красителей направление – синтез флуоресцентных красителей как сенсорных молекул для качественного и количественного определения ДНК и РНК.

Д. х. н., профессором С. М. Рамшем выполнено систематическое изучение алкилирования циклических тиомочевин α -галогенкарбоновыми кислотами и их эфирами. Обнаружена новая рециклизация в ряду 5-арилиденпсевдотиогидантоинов, установлен ее механизм и выделены лабильные ациклические интермедиаты. Выявлен необычный характер гидроксиметилирования роданина и псевдотиогидантоина. Получены новые спиросистемы на основе роданина, псевдотиогидантоина и креатинина. Впервые осуществлено переаминирование циклического основания Манниха аминокислотами. Разработаны методы аминометилирования мочевины, тиомочевины и гуанидина с использованием в качестве аминок компонента аминокислот и диаминов, в результате синтезированы оригинальные моно-, поли- и макрогетероциклические соединения, среди которых найдены обладающие высокой биологической активностью. Совместно с Институтом экспериментальной медицины ведутся работы по поиску селективных лигандов рецепторов возбуждающих аминокислот в ряду производных имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты. Разработан оригинальный концептуально-методологический подход к изучению механизмов двойственного реагирования амбидентных анионов с помощью корреляционного анализа.

Таким образом, научная школа кафедры красителей проводит фундаментальные исследования и выполняет практические разработки как в традиционных направлениях, так и в новых, соответствующих приоритетным направлениям научно-технологического развития Российской Федерации и мировым трендам развития науки и технологий.