

THE CHEMISTRY  
OF SYNTHETIC  
DYES

VOLUME IV

Edited by K. VENKATARAMAN

National Chemical Laboratory  
Poona, India

ACADEMIC PRESS · 1971  
NEW YORK AND LONDON

ХИМИЯ  
СИНТЕТИЧЕСКИХ  
КРАСИТЕЛЕЙ

ТОМ IV

Под редакцией К. ВЕНКАТАРАМАНА

Перевод с английского  
*Р. С. Карлинской, Э. М. Познанской,  
И. А. Троянова, В. В. Шабурова*

Под редакцией проф. Л. С. ЭФРОСА

ИЗДАТЕЛЬСТВО „ХИМИЯ“  
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ · 1975

Х46 **Химия синтетических красителей, т. IV, под ред. К. Венкатарамана. 1971. Пер. с англ. под ред. проф. Л. С. Эфроса. Л., «Химия», 1975.**

488 стр., 40 рис., 11 табл., список литературы 1990 ссылок.

Монография является продолжением широко известного советскому читателю многотомного издания, вышедшего в свет на русском языке в 1956—1974 гг. Она написана коллективом крупнейших специалистов из разных стран мира под общей редакцией К. Венкатарамана.

В этой книге содержатся сведения по применению красителей при крашении и печати, фотохимии красителей, а также цветной фотографии. Отдельные главы посвящены красителям для синтетических волокон и цианновым красителям.

Книга является ценным пособием для научных и инженерно-технических работников химической и текстильной промышленности, занятых синтезом, исследованием и применением синтетических красителей. Она может быть полезна также для преподавателей, аспирантов и студентов вузов соответствующих специальностей.

X  $\frac{31408-045}{050(01)-75}$  45-75

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Список сокращений . . . . .	10
Предисловие к русскому изданию . . . . .	12
Предисловие к английскому изданию . . . . .	14
<b>Глава I. Применение красителей для крашения текстильных материалов (О. Гленц) . . . . .</b>	<b>16</b>
Характеристика волокон . . . . .	16
Целлюлозные волокна . . . . .	16
Белковые волокна (шерсть) . . . . .	26
Волокна из синтетических полимеров . . . . .	27
Идентификация волокон . . . . .	35
Способы крашения и красителя . . . . .	38
Крашение хлопка и других целлюлозных волокон . . . . .	38
Крашение шерсти . . . . .	58
Крашение волокон из синтетических полимеров . . . . .	64
Литература . . . . .	84
<b>Глава II. Применение красителей в текстильной печати (К. Нейфанг) . . . . .</b>	<b>86</b>
Исторический обзор . . . . .	86
Принципы и основные способы печатания тканей . . . . .	87
Технология процесса печатания . . . . .	88
Печатание тканей из целлюлозных волокон . . . . .	92
Печатание шерсти . . . . .	101
Печатание шелка . . . . .	102
Печатание волокон из синтетических полимеров . . . . .	102
Определение устойчивости окрасок . . . . .	106
Литература . . . . .	108
<b>Глава III. Основные красители (Н. Р. Айягар и Б. Д. Тилак) . . . . .</b>	<b>109</b>
Введение . . . . .	109
Свойства основных красителей . . . . .	110
Применение основных красителей . . . . .	113
Крашение основными красителями . . . . .	113
Прочностные свойства окрасок . . . . .	115
Дифенилметановые красители . . . . .	116
Трифенилметановые красители . . . . .	120
Механизм образования трифенилметановых красителей . . . . .	139
Пространственные эффекты в трифенилметановых красителях . . . . .	143
Основные красители других типов . . . . .	146
Некоторые реакции основных красителей . . . . .	151
Органические пигменты из основных красителей . . . . .	156
Множительные копировальные (переводные) материалы . . . . .	158
Литература . . . . .	160

Глава IV. Катионные красители для синтетических волокон (Д. Р. Бэр) . . . . .	163
Введение . . . . .	163
Классификация катионных красителей для синтетических волокон . . . . .	165
Красители с локализованным зарядом в боковой цепи . . . . .	166
Азокрасители . . . . .	167
Антрахиноновые красители . . . . .	172
Прочие красители с зарядом в боковой цепи . . . . .	175
Красители с делокализованным зарядом . . . . .	176
Ди- и трифенилметановые красители . . . . .	177
Азиновые красители . . . . .	179
Цианиновые красители и их производные . . . . .	181
Нафтостироловые красители . . . . .	197
Прочие красители с делокализованным зарядом . . . . .	198
Красители с катионом, образующимся при протонировании . . . . .	201
Поликатионные красители . . . . .	202
Тенденции развития катионных красителей для синтетических волокон . . . . .	203
Литература . . . . .	204
Глава V. Цианиновые красители (Г. Е. Фикен) . . . . .	207
Введение . . . . .	207
Синтезы и механизмы реакций . . . . .	208
Метинцианины . . . . .	209
Триметинцианины . . . . .	212
Пентаметинцианины . . . . .	216
Заместители в гетероциклах . . . . .	217
Тиазолы и оксазолы . . . . .	217
Бензоксазолы . . . . .	219
Бензотиазолы и родственные соединения . . . . .	219
Бензимидазолы . . . . .	228
Индолы . . . . .	231
Хинолины . . . . .	232
Заместители у атома азота . . . . .	234
Соединения с необычными для цианинов гетероциклами . . . . .	236
Азотсодержащие гетероциклы . . . . .	236
Гетероциклы с азотом, содержащие кислород или серу . . . . .	243
Гетероциклы, не содержащие азота . . . . .	245
Карбоциклы . . . . .	250
Вариации в полиметиновой цепи и в анионе . . . . .	255
Заместители в цепи . . . . .	255
Цепи, включающие циклические группировки . . . . .	260
Азацианины . . . . .	263
Цианины, содержащие другие гетероатомы в цепи . . . . .	267
Анионы . . . . .	268
Мероцианины и родственные красители . . . . .	269
Циклические карбонильные компоненты . . . . .	269
Нециклические карбонильные компоненты . . . . .	272
Вариации в полиметиновой цепи . . . . .	274
Некоторые свойства мероцианинов . . . . .	275
Гемииоксонолы и оксонолы . . . . .	277
Многоядерные красители . . . . .	278
Красители с разветвленной цепью . . . . .	278
Родацианины и родственные соединения . . . . .	281
Другие тетрациклические красители . . . . .	284
Полимерные красители . . . . .	285
Красители, структурно связанные с цианинами . . . . .	287
Цианиновые основания . . . . .	287
Стириловые красители . . . . .	287

Гемидцианины . . . . .	288
Красители с открытой цепью . . . . .	290
Фосфинины . . . . .	292
Прочие производные цианинов . . . . .	293
Некоторые свойства цианиновых красителей . . . . .	295
Спектральные свойства . . . . .	295
Стереохимия . . . . .	297
Способность к агрегированию . . . . .	298
Кислотно-основные и некоторые другие свойства . . . . .	299
Некоторые области применения цианиновых красителей . . . . .	299
Фотосенсибилизаторы . . . . .	299
Модуляторы добротности для лазеров . . . . .	300
Реактивы для химического анализа . . . . .	300
Медицинские препараты . . . . .	302
Литература . . . . .	303
Глава VI. Процессы цветной фотографии (Д. Бейли, Л. А. Вильямс) . . . . .	320
Введение . . . . .	320
Аддитивная цветная фотография . . . . .	320
Субтрактивная цветная фотография . . . . .	321
Получение изображения на основе красителей, образующихся при окислительном сочетании . . . . .	328
Азотметинные и индоанилиновые красители . . . . .	329
Азиновые красители . . . . .	354
Азокрасители . . . . .	356
Красители, содержащие цианоалкеновые заместители . . . . .	358
Литература . . . . .	353
Глава VII. Фотохимия красителей (Г. Майер) . . . . .	363
Закономерности фотохимических процессов . . . . .	364
Основные законы фотохимии . . . . .	364
Основы кинетики фотохимических процессов . . . . .	366
Возбужденные электронные состояния и фотохимия . . . . .	374
Фотохимические реакции красителей в растворе . . . . .	386
Фотовыцветание модельных соединений . . . . .	386
Типы фотохимических реакций . . . . .	388
Связь между фотоактивностью красителей и природой возбужденных состояний . . . . .	417
Фотохимия красителей на субстратах . . . . .	426
Методы изучения . . . . .	426
Внешние воздействия на фотовыцветание . . . . .	440
Влияние внутренних физических факторов . . . . .	442
Влияние химической структуры . . . . .	445
Пути повышения светостойкости . . . . .	448
Фотосенсибилизирующее действие красителей . . . . .	449
Общие аспекты . . . . .	449
Сенсибилизированное фотовосстановление . . . . .	450
Сенсибилизированное фотоокисление . . . . .	454
Процессы переноса энергии . . . . .	459
Фотосенсибилизация в природе . . . . .	463
Заключение . . . . .	466
Литература . . . . .	467
Предметный указатель . . . . .	482

## СОДЕРЖАНИЕ ТОМА I

- I. Введение
- II. Сырье
- III. Промежуточные продукты
- VI. Диазотирование и соли диазония
- V. Классификация красителей
- VI. Применение красителей
- VII. Цвет и его измерение
- VIII. Цвет и химическое строение
- IX. Нитроокрасители
- X. Нитроокрасители
- XI. Азокрасители. Общая характеристика
- XII. Моноазо- и дисазокрасители
- XIII. Протравные азокрасители
- XIV. Строение металлических комплексов красителей
- XV. Трисазо- и полиазокрасители
- XVI. Производные мочевины и циануровой кислоты
- XVII. Прямые красители для хлопка, упрочняемые на волокне
- XVIII. Пиразолоновые красители
- XIX. Тиазоловые красители
- XX. Стильбеновые красители
- XXI. Азокрасители для ацетатного шелка
- XXII. Азодные красители

## СОДЕРЖАНИЕ ТОМА II

- XXIII. Дифенилметановые и трифенилметановые красители
- XXIV. Ксантеновые и акридиновые красители
- XXV. Азины, оксазины и тиазины
- XXVI. Бензофеноновые, бензохиноновые и нафтохиноновые красители
- XXVII. Антрахиноновые красители для ацетилцеллюлозы
- XXVIII. Антрахиноновые протравные красители
- XXIX. Кислотные антрахиноновые красители
- XXX. Антрахиноновые кубовые красители
- XXXI. Антрахиноновые кубовые красители, производные антрахинона
- XXXII. Антрахиноновые кубовые красители — производные антраона
- XXXIII. Индигоидные и тиюндигоидные красители
- XXXIV. Растворимые кубовые красители
- XXXV. Сернистые красители
- XXXVI. Серусодержащие кубовые красители
- XXXVII. Фталоцианины
- XXXVIII. Цианиновые красители
- XXXIX. Разные красители
- XL. Действие света на красители и окрашенные волокна
- XLI. Зависимость между химическим строением красителей и субстантивностью

- XLII. Идентификация, анализ и испытания красителей
- Именной указатель
- Предметный указатель
- Указатель красителей

## СОДЕРЖАНИЕ ТОМА III

- XLIII. Введение
- XLIV. Сырье
- XLV. Промежуточные продукты
- XLVI. Цвет и электронное состояние органических молекул
- XLVII. Диазотирование и азосочетание
- XLVIII. Азокрасители
- XLIX. Химия металлических комплексов красителей
- L. Дисперсные красители



## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

## Производственные компании

AAP	Koppers Co. Inc., Pittsburg, Pennsylvania (American Aniline Products Inc.)
ACC	Augusta Chemical Co., Augusta, Georgia
Acta	Aziende Colori Nazionali Affini A. C. N. A., Milan, Italy
BASF	Badische Anilin- und Soda-Fabrik A. G., Ludwigshafen a. Rhein, Germany
Brc	British Celanese Ltd., London, England
CCC	American Cyanamid Co., Bound Brook, New Jersey
CFM	Cassella Farbwerke Mainkur A. G., Frankfurt a. Main, Germany
Chinoin	Chinoin Gyogyszer-es Vegyeszeti Termelek Gyara RT, Budapest, Hungary
Ciba	Ciba Ltd., Basle, Switzerland
CL	Celanese Corporation of America, New York
CN	Compagnie Nationale de Matieres Colorantes et de Produits Chimiques du Nord reunies Etablissements Kuhlmann, Paris, France
DGS	Deutsche Gold- und Silber Scheideanstalt vormals Roessler, Frankfurt, Germany
DH	Durand & Huguenin S. A., Basle, Switzerland
Dow	Dow Chemical Co., Midland, Michigan
DuP	E. I. Du Pont de Nemours Co., Wilmington, Delaware
EKCo	Eastman Kodak Co., Rochester, New York
Ethicon	Ethicon Inc., Somerville, New Jersey
FBy	Farbenfabriken Bayer A. G., Leverkusen, Germany
FH	Farbwerke Hoechst A. G., Frankfurt/Main-Hoechst, Germany
Filature Provoust	Filature de Laine Provoust, Roubaix, France
Fran	Compagnie Francaise des Matieres Colorantes, Paris, France
FW	Farbenfabrik Wolfen, Kr., Bitterfeld, Germany
G	General Aniline & Film Corporation, New York
Gy	J. R. Geigy S. A., Basle, Switzerland
HCC	Hodogaya Chemical Co., Ltd., Tokyo, Japan
HH	Hardman and Holden Ltd., Manchester, England
HWL	Hickson & Welch Ltd., Castleford, England
IC	Interchemical Corporation, Hawthorne, New Jersey
ICI	Imperial Chemical Industries Ltd., Manchester, England
IG	I. G. Farbenindustrie A. G., Frankfurt a. Main, Germany
K	Kalle & Co., A. G., Biebrich a. Rhein, Germany
Kewanee	Kewanee Oil Co., Bryn Mawr, Pennsylvania
KYK	Nippon Kayaku Co., Ltd., Tokyo, Japan
LBH	L. B. Holliday & Co., Huddersfield, England
MCI	Mitsubishi Chemical Industries Ltd., Tokyo, Japan
MDW	Mitsui Chemical Industry Co., Ltd., Tokyo, Japan
MLB	Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Bruning, Hoechst a. Main, Germany
NAC	Allied Chemical Corporation, New York
Nepera	Nepera Chemical Co., Inc., Harriman, New York

NSK	Sumitomo Chemical Co. Ltd., Osaka, Japan
OBM	Otto B. May, Inc., Newark, New Jersey
PCC	Peerless Color Co., Passaic, New Jersey
PHO	Phoenix Color & Chemical Co., Paterson, New Jersey
Pitt	Pittsburgh Coke & Chemical Co., Pittsburgh, Pennsylvania
RL	Rohner Ltd., Pratteln, Switzerland
S	Sandoz Ltd., Basle, Switzerland
TE	Eastman Chemical Products (Eastman Kodak Co.), Kingsport, Tennessee
Ube-Ditto	Ube-Ditto Kasai Ltd., Osaka, Japan
UCC	Union Carbide Corporation, New York
VGf	Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A. G., Wuppertal-Elberfeld, Germany
Vond	N. V. Fabriek van Chemische Producten, Vondelingenplaat, Holland
Whitten	H. A. Whitten Co., New York
YDC	Yorkshire Dyeware & Chemical Co Ltd., Leeds, England

## Журналы обзоры и книги

Применены сокращения названий журналов, приведенные в Кратком справочнике химика, издание второе, т. I, стр. 150. Используются также следующие сокращения:

BIOS	British Intelligence Objectives Sub-Committee Final Report
CI	Colour Index, 2-nd edition, 1956
CIOS	Combined Intelligence Objectives Sub-Committee Report
CIS	Colour Index, 2-nd edition, Supplement 1963
FIAT	Field Intelligence Agency Technical Report
PB	Technical Report of the Office of the Publication Board, now Office of the Technical Services of the U. S. Department of Commerce
Ullmann	Ullmanns Enzyklopaedie der Technischen Chemie
XCK	К. Венкатараман «Химия синтетических красителей»

## ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Предлагаемый вниманию читателей IV том «Химии синтетических красителей» является вторым дополнительным томом к известной монографии профессора К. Венкатарамана того же названия, вышедшей на русском языке в 1956—1957 гг. Так же, как и III том, выпущенный издательством «Химия» в 1974 г., эта книга, написанная рядом авторов — крупных специалистов из разных стран мира — под общей редакцией К. Венкатарамана, охватывает мировую литературу по красителям с 1950 до 1970 г. включительно.

Знакомясь с содержанием IV тома, в котором представлены как традиционные, так и совершенно новые разделы химии синтетических красителей, невольно поражаешься грандиозным успехам, достигнутым в ней за последние 20 лет.

Гл. I и II посвящены применению красителей для крашения и текстильной печати. Значительное развитие, которое характерно для этих важнейших областей применения красителей, прежде всего связано с ростом производства и расширением ассортимента синтетических волокон, широким использованием тканей и изделий из смешанных волокон, а также с появлением новых типов красителей, потребовавших разработки специальных способов крашения и печати. Содержание этих глав будет интересно не только синтетикам и колористам, но и химикам-текстильщикам, занятым процессами крашения и отделки текстильных материалов.

В гл. III описаны основные красители, являющиеся одним из старейших классов, практическое значение которого в настоящее время казалось бы невелико. Однако и здесь внимание читателей привлекут интересные данные о строении трифенилметановых красителей и новых областях их применения, например для получения копируемых материалов.

В отличие от этого гл. IV представляет собой первый в мировой литературе исчерпывающий обзор по катионным красителям — новому и весьма перспективному классу красителей, предназначенному для крашения синтетических волокон, которого 20 лет назад вообще не существовало. Несмотря на то, что строение значительной части красителей этого класса сохраняется в секрете фирмами, которые их производят, автор сумел удачно систематизировать материал и описать оригинальные методы, используемые при их синтезе.

В гл. V собраны обширные литературные данные по цианиновым красителям и родственным соединениям. Глава построена по несколько формальному принципу, но зато очень полно охватывает литературу, в том числе работы А. И. Киприанова и его большой школы.

Гл. VI посвящена процессам цветной фотографии и развитию этой области химии красителей за последние 20 лет. Содержание этой ярко написанной главы привлечет внимание не только анилинокрасочников, но и многочисленных химиков, работающих в кинофотопромышленности.

Исключительно интересна гл. VII «Фотохимия красителей», в которой впервые систематизированы и на современной научной основе рассмотрены процессы выцветания красителей, фотодеструкции волокон, сенсibiliзирующее действие красителей в технике и в природе. Освещая эти вопросы, автор рекомендует пути повышения светопрочности красителей и намечает широкие перспективы новых областей их использования, например в качестве фотокатализаторов окислительных и восстановительных процессов, в солнечных батареях, в полупроводниковой и лазерной технике и т. д. Список литературы, насчитывающий более 800 ссылок, свидетельствует о том внимании, которое привлекают к себе эти совершенно новые сферы использования красителей.

Таким образом, IV том «Химии синтетических красителей» найдет широкую аудиторию среди советских химиков, работающих в области синтеза и применения красителей, фотохимии и кинофотопромышленности, и будет содействовать дальнейшему развитию работ в этих областях. Книгу можно также рекомендовать в качестве учебного пособия для студентов старших курсов химических и химико-технологических вузов.

*Проф. Л. Эфрос.*

## ПРЕДИСЛОВИЕ К АНГЛИЙСКОМУ ИЗДАНИЮ

В течение нескольких лет я продумывал возможность выпуска нового издания «Химии синтетических красителей». В результате бесед со многими друзьями и коллегами, знакомыми с содержанием первых двух томов, я пришел к выводу, что необходимо не пересмотр всего материала, так как лишь незначительная его часть устарела, а добавление новых сведений, полученных после 1950 г.

Успехи химии синтетических красителей за последние 20 лет поразительны. Одним из крупнейших достижений является открытие активных красителей. Проводились также обширные исследования в области промежуточных продуктов, дисперсных, катионных, цианиновых красителей, пигментов, которые привели к значительному расширению наших знаний. Поэтому я пришел к выводу, что одному человеку невозможно дать точный и авторитетный обзор всех достижений в каждой из специализированных областей химии синтетических красителей. К счастью, я получил положительный ответ на все мои приглашения участвовать в работе над дополнительными томами. Главы написаны известными учеными, работавшими в течение многих лет по теме, которая является предметом обсуждения, их имена ассоциируются со многими патентами и статьями.

В дополнительных томах дается не только описание почти всех типов синтетических красителей, но и различных видов сырья, промежуточных продуктов, а также рассматриваются такие важные проблемы, как цвет и электронные состояния органической молекулы, измерение цвета, фотохимия красителей, физическая химия крашения. Включена и отдельная глава по флуоресцентным отбеливающим агентам, так как они весьма близки к синтетическим красителям.

Дополнительные тома предназначаются в первую очередь для химиков и технологов, работающих в области синтеза красителей, однако большинство глав представляет собой обзоры по синтетической органической химии и ознакомление с ними будет интересно и вообще для всех химиков-органиков. Отличительной чертой книги является тщательное и полное освещение вопроса с критической оценкой запатентованной и опубликованной в научных журналах литературы. Обзоры достижений, имеющиеся в данных томах, указывают также направление дальнейших научных поисков.

Я глубоко признателен авторам за то, что они приняли мое приглашение. Я также должен поблагодарить руководство фирм, которые нашли возможным выделить необходимое для работы время своим ведущим ученым. План этого труда многих авторов принял конкретные формы в течение тех 10 дней, которые я провел в исследовательском отделе фирмы Farbenfabriken Bayer. Я в неоплатном долгу перед профессором Петерсоном, доктором Дельфсом и их коллегами за ценные предложения. Я благодарен доктору Дэвису из отдела красителей фирмы ICI (Манчестер), который очень много помог мне. Я благодарен также Райяну, который помогал мне в редакторской работе.

Издательство «Academic Press» взялось за выпуск этой книги с присущей ему эффективностью, и мне доставляет удовольствие поблагодарить его сотрудников. Наконец, мне хотелось бы с признательностью отметить радушие Национальной химической лаборатории и ее директора Тилака и генерального директора центра научных и технических исследований Аتما Рама, без помощи которых я не смог бы осуществить свой план.

*К. Венкатараман*

Национальная химическая лаборатория, Пуна, Индия

# ПРИМЕНЕНИЕ КРАСИТЕЛЕЙ ДЛЯ КРАШЕНИЯ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

О. Главц

Отдел технического применения Фирмы  
Farbenfabriken Bayer A. G., Леверкузен, ФРГ

## ХАРАКТЕРИСТИКА ВОЛОКОН

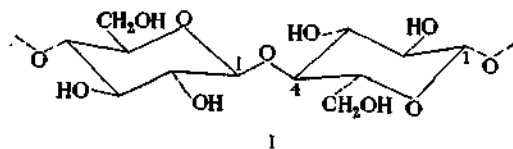
### ЦЕЛЛЮЛОЗНЫЕ ВОЛОКНА

#### Хлопок

Несмотря на колоссальный рост производства химических волокон, хлопок продолжает оставаться наиболее распространенным волокном в текстильной промышленности. В 1969 г. мировое производство хлопка составляло примерно 11,5 млн. т и намного превышало выпуск шерсти, равный примерно 1,6 млн. т, и регенерированных целлюлозных волокон, составлявший 8,07 млн. т [1].

В настоящее время, помимо тканей из 100%-ного хлопка, все чаще употребляют смеси хлопка с синтетическими волокнами: 30—80% хлопка и 70—20% полиэфирных волокон, 50% хлопка и 50% полиакрилонитрильных волокон; 80—90% хлопка и 20—10% полиамидных волокон. Реже применяют смеси из трех видов волокон — хлопка, полиэфира и полиакрилонитрила. Во всех случаях и в тканях, и в трикотажных изделиях хлопок высоко ценится благодаря его способности поглощать и отдавать воду.

Хлопок практически представляет собой чистую целлюлозу. Структура и конфигурация молекулы целлюлозы, состоящей из многократно повторяющихся элементарных звеньев целлобиозы, изображена ниже:



1

Целлобиоза, в свою очередь, состоит из двух остатков глюкозы. Естественные целлюлозные волокна содержат 3000—5000 остатков глюкозы, что соответствует молекулярной массе 300000—500000.

Надмолекулярная структура целлюлозы по меньшей мере так же важна для понимания химических и биохимических свойств хлопка, как и ее молекулярная структура. Рентгенограммы пока-

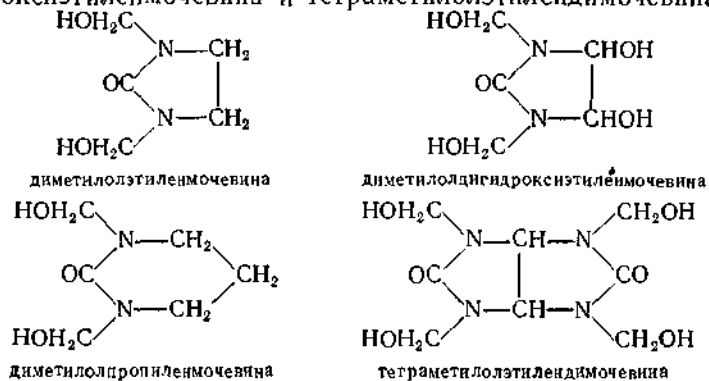
зывают, что длина элементарной ячейки вдоль оси волокна точно соответствует значению 1,04 нм (10,4 Å), высчитанному для молекулы целлобиозы. Отсюда следует, что цепи вытянуты вдоль оси волокна [2, 3]. Из пучков параллельно ориентированных цепочек (мицелл) образуются надмолекулярные кристаллиты. Около 80% целлюлозных цепочек находится в кристаллическом состоянии, а остальные 20% аморфны. Мицеллы и некристаллические компоненты вместе образуют мицеллярные структуры, которые удерживаются в микрофибриллах за счет побочных валентностей. Внутри этих микрофибрилл создается микрокапиллярная система. Распределение микрофибрилл в хлопковом волокне может привести также и к макрокапиллярной системе. Эти две капиллярные системы ответственны за все процессы набухания и адсорбции, которые очень важны для крашения и отделки хлопка [4].

Одним из важнейших свойств хлопка является его способность поглощать воду. Набухание хлопка в воде — анизотропный процесс: в поперечном направлении диаметр волокна увеличивается на 40%, а длина только на 1%. В отличие от регенерированной целлюлозы прочность хлопка во влажном состоянии на 10—20% выше, чем в сухом виде. Разбавленные минеральные кислоты вызывают только набухание хлопка, но при более высоких концентрациях начинается гидролиз, приводящий к снижению механической прочности [5].

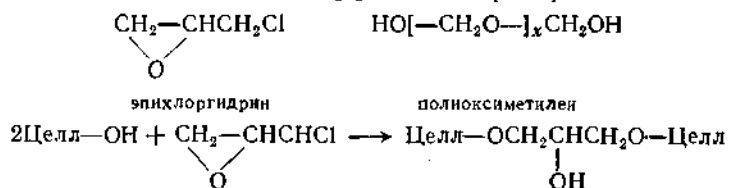
Сумма всех продуктов гидролиза целлюлозы от глюкозы до неизменной молекулы целлюлозного волокна называется гидроцеллюлозой. Благодаря наличию альдегидных групп гидроцеллюлоза обладает восстановительным действием и сравнительно легко растворима в щелочах [6]. Целлюлоза реагирует с каустической содой, образуя при низкой температуре в основном щелочную целлюлозу. Такая обработка разрушает надмолекулярную структуру целлюлозы и приводит к увеличению способности адсорбировать воду (мерсеризация) [7]. Окислители также вызывают деструкцию целлюлозы с образованием оксидцеллюлозы [8]. К действию восстановителей целлюлоза устойчива.

Хотя способность хлопка поглощать и отдавать воду является одним из самых ценных свойств для одежды, но с ней связан и крупный недостаток — потеря формы во влажном состоянии. Поэтому в последние годы предложено множество химических процессов для снижения способности к набуханию и сохранения формы изделий из хлопка при стирке и других мокрых обработках. Широко распространены процессы обработки синтетическими смолами для придания материалу несминаемости. При применении производных мочевины или меламиноформальдегидных смол улучшение влагоустойчивости происходит за счет образования поперечных связей. Среди таких соединений чаще всего используются диметилполэтиленмочевина, диметилполпропиленмочевина, диметилод-

дигидроксиэтиленмочевина и тетраметилоэтилендимочевина:



Кроме того, структурирование целлюлозы можно проводить с помощью полиоксиметилена [9] и эпихлоргидрина:



Процессы структурирования обычно проводят при 140—150 °С в кислой среде (в присутствии аммониевых или магниевых солей сильных кислот), а при применении эпихлоргидрина и некоторых других соединений — в щелочной среде [10, 11].

Для закрепления изделий в форме, которую они приобрели во время отделки, был предложен процесс термостабилизации [12], который можно проводить перед отделкой или после нее. При предварительной термостабилизации ткань обрабатывают структурирующими агентами и катализаторами, а потом подвергают нагреванию, в ходе которого реакции структурирования и поликонденсации только начинаются. Затем проводится термостабилизация с одновременной отделкой для придания изделию формы при 220—240 °С в течение 15—20 с на горячих прессах.

В процессе последующей термостабилизации ткань пропитывают структурирующими средствами и катализаторами, а затем осторожно высушивают, но не подвергают нагреванию. Реакция структурирования проходит только после отделки, т. е. при формовании в специальных отделочных печах при 170—175 °С в течение 15—20 с.

### Регенерированная целлюлоза

Степень полимеризации регенерированной целлюлозы значительно ниже, чем у хлопка (300—400), и вследствие этого, а также благодаря различиям в надмолекулярной структуре, она обладает

значительно более высокой способностью к набуханию, чем хлопок. Прочность при растяжении у набухшей регенерированной целлюлозы снижена примерно до 50% первоначальной величины. Очень высокое поглощение влаги регенерированной целлюлозой приводит к тому, что при мокрых обработках волокно становится жестким и это отрицательно сказывается на его качестве. Этот эффект, однако, зависит от температуры. При повышении температуры волокно снова отдает воду и гибкость его возрастает. Кроме того, существуют общедоступные текстильные вспомогательные средства, способные частично нейтрализовать жесткость, появляющуюся от действия влаги.

Наилучшими волокнами из регенерированной целлюлозы являются так называемые волокна НММ (волокна, имеющие высокий модуль во влажном состоянии), у которых степень набухания и способность растягиваться значительно снижены [13]. Волокна такого типа имеют удлинение ниже 15% при нагрузке ~250 Н·м/кг (2,5 г/денье). Более низкое набухание и растяжение волокон НММ по сравнению с нормальной регенерированной целлюлозой объясняются более высокой степенью полимеризации, достигающей 900. Кроме того, оболочка этих волокон толще, а иногда она растягивается через все поперечное сечение волокна. Эти свойства волокон НММ достигаются с помощью специального процесса осаждения прядильного раствора после выхода из фильеры [14].

### Вторичный ацетат целлюлозы

Ацетатные волокна получают из хлопкового пуха или очищенной древесной целлюлозы посредством ацетилирования при 50 °С уксусным ангидридом в присутствии ледяной уксусной кислоты и концентрированной серной кислоты. Степень полимеризации при этом заметно снижается, и поэтому становится возможным получение высококонцентрированных растворов, пригодных для прядения.

Этерификация приводит сначала к триацетату целлюлозы (62,5% связанной уксусной кислоты), который применяют для производства триацетатного волокна. Триацетат целлюлозы подвергают частичному омылению для получения вторичного ацетата — продукта, содержащего 53—55% связанной уксусной кислоты, который осаждается в теплой разбавленной уксусной кислоте.

Для получения прядильного раствора ацетилцеллюлозу растворяют в ацетоне. Обычно применяют сухой способ прядения волокна, так как он обеспечивает высокую скорость процесса и полученное волокно не нуждается в дальнейшей обработке.

Таблица 1.1

Волокно	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Количество адсорбированной воды (при 65%-ной относительной влажности), %	Степень набухания, %	Прочность нити на разрыв, кПа·м <sup>2</sup> /кг (км)	Относительное удлинение, %	
					Физико-химические свойства волокон*	
					сухого волокна	мокрого волокна
Хлопок	1500—1540	7	45	270—440 (27—44)	6—10	7—11
Вискозное	1500—1520	13	90—125	180—270 (18—27)	18—25	20—30
Вискозное (волокно НВМ)	1500—1520	11—13	60—90	320—450 (32—45)	10—20	12—25
Полинозное	1500—1520	11—13	55—70	320—540 (32—54)	5—15	7—18
На основе вторичного ацетата	1290—1330	6,5	20—25	110—140 (11—14)	22—45	35—90
Триацетатное	1300	3,2	12—18	100—140 (10—14)	22—45	30—50

свойства волокон*			
Стойкость к светополоде	Устойчивость к действию кислот	Устойчивость к действию щелочей	Устойчивость к действию отбеливающих средств
От плохой до умеренной	Неустойчив к горячим разбавленным и холодным концентрированным кислотам, устойчив к холодным и слабым кислотам	Не разрушается под действием щелочей, но набухает (мерсеризация)	Отбеливается NaOCl, NaClO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
То же		Неустойчиво к 10%-ному раствору NaOH (набухает и может разрушиться). В 8—10%-ном NaOH растворяется при 20 °С 50—60% волокна	Устойчиво к NaOCl и NaClO <sub>2</sub> в больших концентрациях, неустойчиво к высоким концентрациям H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> при высоких температурах
»	Устойчивость такая же, как у хлопка	Устойчивость такая же, как и у вискозного волокна. В 8—10%-ном NaOH растворяется при 20 °С 40—50% волокна	
»	Неустойчиво к концентрированным сильным кислотам	Устойчиво к сильным щелочам (омыление)	Неустойчиво к сильным окислителям; устойчиво к отбеливающим растворам NaOCl и H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
»	Неустойчиво к концентрированным сильным кислотам, так же как и волокно из вторичного ацетата	Неустойчиво к концентрированным сильным щелочам (омыление), устойчиво к растворам с рН 9,5 при 95 °С	То же

Продолжение

Волокно	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Количество адсорбированной воды (при 65% относительной влажности), %	Степень, набухания, %	Прочность нити на разрыв, кПа·м <sup>3</sup> /кг (кМ)	Относительное удлинение, %	
					сухого волокна	мокрого волокна
Шерсть	1320	13—15	42	90—180 (9—18)	25—45	30—60
Найлон 6	1140	3,5—5	9—12	360—630—810 (36—63—81)	25—46	30—50
Найлон 66	1040	3—4,5	9—12	360—630—810 (36—63—81)	25—46	30—50
Найлон 11	1040	1,2	—	480—630 (48—63)	15—38	20—40
Полиэфирное	1380	0,3—0,4	3—5	340—600—860 (34—60—86)	16—38	16—38
Полиакрилонитрильное	1000—1500	1—1,5	4,5—6	220—290	25—35	25—35
Полуретановое эластомерное	1000—1200	0,3—3	—	45—130 (4,5—13)	450—490	450—490

Стойкость к светопогоде	Устойчивость к действию кислот	Устойчивость к действию щелочей	Устойчивость к действию отбеливающих средств
От плохой до умеренной	Неустойчива к концентрированной серной кислоте, устойчива к другим кислотам	Неустойчива к щелочам, в слабых щелочах происходит свойлачивание волокна	Отбеливается перекисями или SO <sub>2</sub>
Очень хорошая **	Неустойчив к сильным минеральным кислотам, в бензойной и щавелевой кислоте теряет прочность и эластичность	Устойчивость высокая	Отбеливается NaClO <sub>2</sub>
То же	Устойчив к слабым кислотам так же, как и найлон 6	Устойчивость такая же, как у найлона 6	Отбеливается
»	Неустойчив к концентрированным кислотам и кипящим пикриновой и муравьиной кислотам, устойчив к разбавленным и слабым кислотам	Неустойчив к концентрированным щелочам при температуре выше 60 °С	В зависимости от типа отбеливающего средства устойчивость от умеренной до хорошей
От очень хорошей до умеренной	Неустойчиво, частично разлагается в концентрированной H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Неустойчиво к сильным щелочам при высоких температурах	Устойчиво к отбеливающим средствам и другим окислителям
Очень хорошая	Устойчиво к большому количеству минеральных кислот	Устойчиво к слабым щелочам	То же
То же 3*	Неустойчиво к концентрированным H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> и HNO <sub>3</sub> . Очень высокая устойчивость к разбавленным кислотам	Устойчиво к слабым щелочам	Неустойчиво к NaOCl (обесцвечивается), устойчиво к отбеливающим средствам, выделяющим кислород в обычной концентрации при 60 °С

Продолжение

Волокно	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Количество адсорбированной воды (при 65%-ной относительной влажности), %	Степень набухания, %	Прочность нити на разрыв, кПа·м <sup>2</sup> /кг (кМ)	Относительное удлинение, %	
					сухого волокна	мокрого волокна
Полипропиленовое	900—910	0,01—0,1	—	225—540 (22,5—54)	20—30	20—90
Поливинилспиртовое	1300	3,4	25	360—540 (36—54)	20—25	20—25
Поливинилхлоридное	1380	0,1	0—6	220—260 (22—26)	23	23

\* В основу таблицы положены данные Научно-исследовательского института текстиль  
 \*\* Стойкость ухудшается, если материал плохо защищен от света.  
 \*\* Стойкость к светопогоде такая же, как у нейлона, но окраска меняется полупурета

Молекулы ацетилцеллюлозы из-за наличия ацетильных групп имеют очень громоздкую структуру, затрудняющую плотную упаковку молекул или кристаллитов. Затруднено также образование водородных связей, поэтому у ацетатного волокна низкая разрывная прочность.

В ацетатном волокне гидроксильные группы целлюлозы частично блокированы, и поэтому оно значительно меньше набухает в воде, чем другие целлюлозные волокна (табл. I.1). Ацетатные волокна благодаря наличию в их молекулах эфирных групп растворимы в большинстве полярных и нерастворимы в большей части неполярных растворителей, однако в некоторых они все же набухают. Под действием щелочей, а также в воде при температурах выше 80°C ацетатные группы на поверхности волокна омыляются, и в результате появляется эффект матирования. Ацетатное волокно значительно устойчивее к действию кислот и окислителей, чем другие целлюлозные волокна. Размягчение ацетат-

Стойкость к светопогоде	Устойчивость к действию кислот	Устойчивость к действию щелочей	Устойчивость к действию отбеливающих средств
От умеренной до хорошей	Устойчиво к большинству разбавленных холодных кислот, желтеет в разбавленных HCl и H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Устойчиво к большинству щелочей	Устойчивость высокая
От плохой до умеренной	Неустойчиво к хлорсульфоновой кислоте и окислителям, устойчиво к большинству кислот	Устойчиво к щелочам (неустойчиво к окислителям)	Устойчиво к отбеливающим средствам, хорошо отбеливается NaClO <sub>2</sub>
Очень хорошая	Неустойчиво к концентрированным кислотам, устойчиво к разбавленным кислотам, горячим и холодным	Устойчиво к горячим и холодным сильным щелочам	Устойчивость высокая

ной промышленности, ФРГ.

новое эластичное волокно желтеет.

ного волокна начинается при температуре ниже 100°C (т. пл. 240°C). Это необходимо учитывать при проведении последующих обработок.

### Триацетат целлюлозы

Триацетат — промежуточный продукт при производстве вторичного ацетата — применяется в виде 20%-ного прядильного раствора в хлористом метиле; волокно получается в процессе сухого формования. По способу крашения триацетатное волокно должно быть отнесено к химическим волокнам, так как оно имеет сильно-гидрофобный характер. Триацетатные волокна более устойчивы, чем волокна из вторичного ацетата. В кипящей воде триацетат не гидролизует и не матируется. Его точка плавления равна примерно 300°C, а поглощение воды при нормальных условиях составляет 3—4%. В отличие от вторичного ацетата триацетат нерастворим в ацетоне, тетрагидрофуране и других полярных



растворителях, но растворим в хлороформе. Отбеливание триацетатного волокна обычно проводят хлоритом натрия.

Для придания триацетатным тканям несминаемости и для стабилизации их проводят обработку горячим воздухом, перегретым паром или горячей водой. Такая обработка приводит к увеличению кристаллических зон волокна.

### БЕЛКОВЫЕ ВОЛОКНА (ШЕРСТЬ)

Шерстяные волокна состоят в основном из кератина, т. е. содержащего серу белка. Кератин построен из 19 различных аминокислот, связанных в полипептидные цепи. Полипептидная цепь содержит примерно 350—400 молекул аминокислот. Важнейшие из них — это глутаминовая кислота (15,3%), цистин (12,7%), лейцин (11,3%), аргинин (10,4%) и серин (9,4%). Предполагают, что пептидная цепь изогнута в форме спирали вокруг воображаемой оси (спиральная структура) [15] таким образом, что на каждый оборот спирали приходится 3,7 аминокислотного остатка. Спиральной структурой объясняется необычайно высокая способность шерсти к растяжению (особенно во влажном состоянии).

Химические свойства шерсти обусловлены химической структурой кератина и наличием в нем групп, способных взаимодействовать друг с другом (остатков цистина и цистеина), солевыми связями между остатками глутаминовой и аспарагиновой кислот и свободными аминогруппами и, наконец, водородными связями. Кератин шерсти, таким образом, химически представляет собой полиэлектролит. Шерстяное волокно состоит в основном из трех слоев: 1) чешуйчатый поверхностный слой (кутикула); 2) волокнистый, или фибриллярный, слой (корковое вещество); 3) сердцевинный слой (мозговое вещество). Отдельные слои (а также и промежуточные слои, которые здесь не упоминались) отличаются друг от друга по строению полипептидных цепей.

Пептидные цепи шерсти относительно устойчивы к действию кислот. Однако в слабых кислотах, а при высоких температурах даже в воде, происходит разрыв солевых и водородных связей. Процесс этот обратим. Под действием щелочи разрываются также и цистиновые мостики. В сильных щелочах шерсть разрушается за счет гидролиза пептидной цепи. Окислители и восстановители разрушают цистиновый мостик. Некоторые методы придания шерстяным изделиям устойчивой формы основаны на временном восстановлении цистинового мостика (например, с помощью тиогликолята аммония [16—18]).

Как и всякое амфотерное вещество, шерсть имеет изоэлектрическую зону при pH 4,5—5. При этом значении pH шерсть не имеет электрического заряда и, следовательно, наиболее устойчива к химическим воздействиям. Поэтому крашение шерсти и другие обработки нужно проводить как можно ближе к этим значениям

pH для обеспечения максимальной защиты материала от химических воздействий.

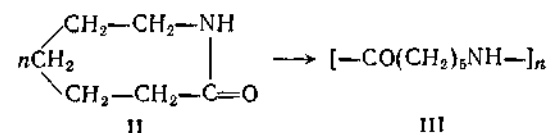
Цель химических процессов, направленных на изменение поверхностной структуры шерсти, — снизить ее способность к свойлачиванию. Вследствие чешуйчатого строения поверхностного слоя трение шерстяных волокон в продольном направлении больше, чем в поперечном. Поэтому усадка происходит в тех случаях, когда шерсть подвергается механическому воздействию, особенно во влажном набухшем состоянии.

Давно уже идет борьба со способностью шерсти к свойлачиванию. Это стало особенно настоятельной потребностью в наше время, когда уходу за одеждой стараются уделять как можно меньше времени, и этому требованию как нельзя лучше соответствуют изделия из синтетических волокон. Для придания шерсти противоусадочных свойств применяются следующие методы [18—21]: 1) удаление чешуек окислением (хлором, веществами, способными выделять хлор, перекисными окислительными агентами); 2) покрытие поверхности волокна продуктами полимеризации или поликонденсации; 3) межповерхностная полимеризация шерстяного волокна с образованием полиамидов.

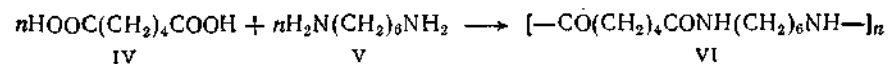
### ВОЛОКНА ИЗ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

#### Полиамидные волокна

Среди синтетических волокон наибольшее значение имеют полиамидные волокна. Самыми распространенными среди них являются волокна типа найлон 6 и найлон 66 [22]. Найлон 6 (III) — это продукт полимеризации ε-капролактама (II) [23]:

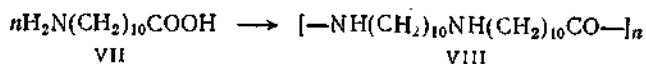


Найлон 66 (VI) получается при поликонденсации адипиновой кислоты (IV) и гексаметилендиамина (V) [24]:



Эти два типа найлона несколько отличаются друг от друга по следовательностью функциональных групп и числом метиленовых связей. Этим можно объяснить некоторую разницу в физико-химических свойствах и в поведении этих волокон при крашении. Ответственными за сродство к красителям являются аминогруппы и кислотные группы, расположенные на концах макромолекул.

От этих волокон заметно отличается nylon 11 (VIII), получаемый из  $\omega$ -аминоундекановой кислоты (VII), который значительно менее распространен [25]



**Модифицированные полнамидные волокна.** Модификацией нйлонов 6 и 66 были получены полнамидные волокна, обладающие повышенным сродством к красителям. Удалось также получить полнамидные волокна, которые окрашиваются не кислотными, а основными красителями. Эти волокна применяют, в первую очередь, для изготовления ковров. Смеси разных типов волокон можно окрашивать в различные тона, а также получать многоцветный рисунок однотонным способом при соответствующем подборе красителей (см. стр. 67).

Все полнамидные волокна подвергаются пластификационной вытяжке, в процессе которой они растягиваются в 3,5—5 раз. Этот процесс значительно снижает способность филаментного волокна к удлинению и заметно увеличивает его прочность на разрыв. Изменения, происходящие в процессе вытягивания, вызваны ориентацией макромолекулярных цепочек вдоль волокна и усилением межмолекулярных взаимодействий между карбамидными группами.

Небольшие различия в степени вытяжки, особенно около 300%, приводят к колебаниям в скорости адсорбции красителя волокном. Менее растянутые участки волокна выбирают краситель быстрее и поэтому окрашиваются в более темные тона. Кроме того, менее растянутое волокно имеет больший диаметр, и поэтому такие менее вытянутые участки после крашения кажутся более темными. Таким образом, различия в степени вытяжки волокон могут стать причиной трудностей при получении равномерных окрасок нйлона [26, с. 101]. Однако и во время последующих процессов промывки, фиксации и переработки могут произойти изменения, еще более нарушающие равномерность окраски полнамидных волокон или изделий.

Полнамидные волокна отличаются сравнительно хорошей устойчивостью к действию щелочей при высоких температурах, однако по отношению к кислотам они менее устойчивы. Даже разбавленные минеральные кислоты вызывают разрушение волокна при длительном воздействии. Органические растворители на эти волокна не действуют, но некоторые типы полнамидных волокон растворимы в фенолах даже на холоду (см. табл. I. 1). Важным свойством полнамидных волокон является их способность адсорбировать влагу. При 65%-ной относительной влажности и 20—22 °С нйлон 6 поглощает 4—4,5% влаги, а нйлон 66 3,8—4,2%, т. е. их

адсорбционная способность выше, чем у других химических волокон (см. табл. I. 1).

С поглощением влаги связано набухание волокна в воде. Ниже приведено влагопоглощение (в %) химических волокон:

Нйлон 66 . . . . .	13	Шерсть . . . . .	42
Нйлон 6 . . . . .	13	Хлопок . . . . .	45
Полиэфирное . . . . .	0,5	Вискозное . . . . .	95
Полиакрилонитрильное . . . . .	2		

По сравнению с природными волокнами синтетические намного меньше адсорбируют влагу и поэтому высыхают примерно в 5—6 раз быстрее, чем хлопок или шерсть.

Однако светопрочность полнамидного волокна значительно хуже, чем у природных волокон. Продолжительное воздействие солнечного света приводит к потере прочности. Этот недостаток может быть устранен обработкой солями марганца (например, пирофосфатом марганца) [27] или титана (например, гексагидратом треххлористого титана) [28].

Среди применяемых в текстильной промышленности полнамидов важную роль играют текстурированные волокна. Они могут обладать высокой эластичностью (нйлоновый эластик) или же, наоборот, их эластичность может быть снижена в процессе стабилизации (см. также стр. 30).

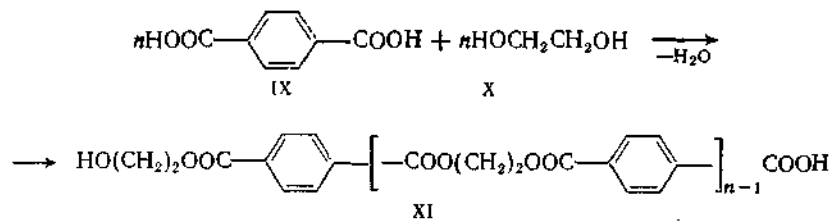
Для достижения максимальной безусадочности ткани и трикотажа из полнамида подвергают термостабилизации [26, с. 664]. Термостабилизацию тканей обычно производят врасправку, нйлона 66 при 200—225 °С, а нйлона 6 при 190—195 °С. Продолжительность процесса во многом определяется массой 1 м<sup>2</sup> ткани и теплопередачей установки для термостабилизации [26, с. 652]. На обычных рамах термостабилизация продолжается 30 с.

### Полиэфирные волокна

В последнее время полиэфирные волокна [29] приобрели особенно важное значение. Их применяют и в виде чистого 100%-ного волокна в простой или текстурированной форме, и в виде смесей практически со всеми природными или синтетическими волокнами. Особенно часто используются смеси с хлопком или вискозным штапельным волокном для изготовления верхнего платья и непромокаемых плащей и смеси с шерстью для камвольных тканей. Можно также получать смеси из трех видов волокон: полиэфирного, полиакрилонитрильного и хлопка. Смесей с полнамидными волокнами встречаются редко.

Стандартное полиэфирное волокно (XI) получается поликонденсацией терефталевой кислоты (IX) и этиленгликоля (X) [30];

оба исходных продукта должны обладать очень высокой степенью чистоты



Полиэфирное волокно — наиболее важное химическое волокно, содержащее в цепи ароматические ядра. Наличием ароматических структур объясняется особенно высокая кристалличность, которая вызвана появлением межмолекулярных связей после ориентации молекул. Этим же определяется и очень высокая эластичность и превосходная устойчивость к сминанию. Однако крашение полиэфирных волокон затруднено.

Из химических свойств полиэфирных волокон наиболее ценна их устойчивость к действию кислот и щелочей. Обработка концентрированной уксусной или муравьиной кислотой при 80 °С в течение 72 ч приводит к уменьшению прочности волокна менее чем на 6%. Концентрированные минеральные кислоты (выше 30%) вызывают более сильное разрушение. Кальцинированная и каустическая сода в мягких условиях только слегка повреждают волокно поэтому можно проводить мерсеризацию смеси полиэфирного волокна с хлопком. При повышенных температурах растворы каустической соды гидролизуют волокно, которое медленно разрушается, образуя хлопья. Поэтому полиэфирное волокно не выдерживает бучения. Но оно обладает высокой устойчивостью к действию окислителей и восстановителей и к светопогоде.

Для сохранения постоянной ширины тканые и трикотажные изделия из полиэфирного волокна подвергают термостабилизации [26, с. 638], повышающей их эластичность и несминаемость. Материю из полиэфирных волокон и из смесей с хлопком растягивают до предельной ширины и в этом виде фиксируют при 195—220 °С. Если смесь содержит шерсть, термофиксацию нельзя проводить при температуре выше 185 °С.

Большая часть выпускаемого в настоящее время полиэфирного волокна применяется для изготовления женского готового платья, главным образом трикотажных изделий из текстурированных волокон. Текстурирование [31] придает волокну извитость, которая создает у готовых изделий повышенную объемность, напоминающую шерсть [26, с. 854]. Наиболее широко известен метод так называемой ложной крутки, в процессе которого волокно после непрерывного чередования обработок приобретает высокую степень

извитости. Затем материал подвергают стабилизации и раскручивают снова до исходного состояния. После повторной стабилизации достигается эффект объемности, а эластичность при этом все же соответствует стандартам для трикотажных и чулочных изделий.

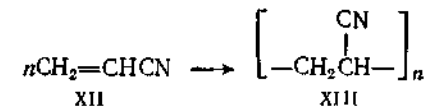
Для крашения текстурированных синтетических волокон очень важно, чтобы при крутке и стабилизации соблюдалась предельная точность температуры, натяжения и скорости прохождения материала через красильный раствор, так как в противном случае может получиться неравномерное окрашивание из-за неодинакового поглощения красителя разными участками материала.

**Модифицированные полиэфирные волокна.** Если при получении полиэфира в процессе поликонденсации с гликолем заменить терефталевую кислоту изофталевой, то структура полиэфирного волокна становится менее плотной и облегчается проникновение красителя в волокно. Если же в изофталевую кислоту ввести дополнительно кислотную сульфогруппу, то полученное из такого полимера волокно можно окрашивать основными красителями (избирательное крашение) [32].

### Полиакрилонитрильные волокна

Полиакрилонитрильные (акриловые) волокна широко используются в производстве трикотажных и чулочных изделий, а также обивочных тканей. Кроме того, они применяются в виде смесей с полиэфирными волокнами, вместе с хлопком и без него. Филаментные волокна из полиакрилонитрила идут на изготовление галстуков. Из полиакрилонитрильных ворсовых тканей делают ковры и дорожки.

Полимер XIII акрилонитрила XII с большим трудом поддается крашению и применяется главным образом для технических целей в виде филаментного волокна или штапеля



Применяемое в текстильной промышленности полиакрилонитрильное волокно содержит приблизительно 10% добавок, обычно метакрилата, включенного в состав полимера. В дальнейшем при упоминании полиакрилонитрильных волокон будут подразумеваться полимеры, содержащие подобные добавки. В противоположность полимерам такого типа существуют сополимеры с более высоким содержанием добавок, по свойствам значительно отличающиеся от полиакрилонитрила.

Так как полиакрилонитрил не может подвергаться прядению из расплава без разложения, волокно получают только из растворов [33]. Для получения прядильных растворов чаще всего в качестве растворителя применяют диметилформамид; 15%-ный раствор поступает из фильер в длинные туннельные камеры при 400 °С. Такой процесс называют сухим способом прядения.

При мокром способе 10—25%-ные растворы полиакрилонитрила в диметилформамиде продавливают в водные растворы солей или спиртов, в которых полиакрилонитрил коагулирует. Волокна, полученные сухим и мокрым способом прядения, имеют разную поверхность, и эти различия влияют на кинетику процесса крашения [34]. Как и у других химических волокон, процесс прядения сопровождается вытяжкой до длины, превышающей первоначальную в 8—12 раз.

Адсорбцию и закрепление катионных красителей полиакрилонитрильными волокнами можно объяснить образованием солевых связей между катионами красителя и кислотными группами, расположенными на концах полимерной цепи [35]. Кроме основных красителей для крашения полиакрилонитрила в светлые тона применяются также дисперсные красители.

Полиакрилонитрильное волокно имеет сравнительно низкую плотность (см. табл. I. 1). Полученное из него объемное штапельное волокно высокообъемно и по выделке напоминает шерсть. По своей эластичности оно превосходит все остальные синтетические волокна.

Полиакрилонитрильные волокна отличаются высокой устойчивостью к кислотам (кислотозащитная спецодежда изготавливается из полиакрилонитрила), а также устойчивостью к действию окислителей и восстановителей, обычно применяемых в текстильной промышленности. Однако по отношению к щелочам оно менее устойчиво, хотя и соответствует стандартам. Высокая погодо- и светопрочность полиакрилонитрила, а также стойкость к ультрафиолетовому излучению дают возможность применять его для производства тентов и других изделий, подвергающихся длительным атмосферным воздействиям. При нормальных условиях адсорбция воды полиакрилонитрилом составляет 1—1,5%. Удерживание воды и, следовательно, степень набухания равны 4,5—6%.

Ткани из полиакрилонитрильных волокон при нагревании садятся, и поэтому они должны быть подвергнуты фиксации. Безусадочность достигается горячей обработкой насыщенным паром в течение 10 мин (пряжа в мотках подвергается обработке в горячей, слегка подкисленной водяной ванне) или на сушильно-ширительной раме в течение 30 с при 180 °С.

Усадка волокна используется при производстве высокообъемной пряжи. Для ее получения берут 60% волокна, подвергнутого предварительной стабилизации, и 40% нестабилизированного волокна и подвергают прядению. Волокно, не подвергавшееся стаби-

лизации, во время процесса усадки сжимается, и в результате получается естественная извитость, так называемый «эффект высокообъемной пряжи».

Чтобы полиакрилонитрил можно было окрашивать кислотными красителями, его модифицируют винильным мономером основного характера, например производными винилпиридина [26, с. 144].

Термин «модакриловое волокно» употребляют по отношению к сополимерам с винилхлоридом или винилиденхлоридом, содержащим ниже 85% акрилонитрила [26, с. 158]. Они окрашиваются основными красителями в присутствии переносчиков. Модакриловые волокна употребляют все больше и больше в качестве обивочного материала для покрытия сидений в автомобилях, в смесях с другими волокнами для производства верхней одежды и тканей с ворсом типа штапеля, а также для изготовления париков.

### Полиуретановые эластомерные волокна

В текстильной промышленности полиуретановые волокна применяются преимущественно в виде эластомерных волокон для корсетных изделий, купальных и спортивных костюмов, чулок, носков и т. д. Полиуретановые эластомерные волокна состоят по меньшей мере из 85% полиуретановых твердых сегментов — кристаллического высокоплавкого полиуретана и из мягких сегментов — низкоплавких аморфных простых или сложных полиэфинов. Водородные связи образуются в основном между твердыми сегментами [36, 37].

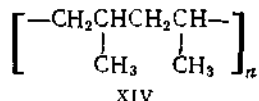
Благодаря своей химической структуре, аналогичной структуре полиамидов, полиуретановые волокна проявляют сродство к красителям почти всех классов, хотя в некоторых случаях окраска оказывается неустойчивой к свету и к влаге. Наиболее подходящими оказались металлсодержащие красители.

Плотность полиуретановых волокон равна 1000—1200 кг/м<sup>3</sup>. Адсорбция влаги при нормальных условиях 0,3—3%, а удлинение при разрыве доходит до 450—900%. Эластомерные волокна устойчивы к действию разбавленных кислот на холоду, а также и к щелочам. Полиуретан растворим в кипящем диметилформамиде, но нерастворим в ацетоне, уайт-спирите и в концентрированных соляной и муравьиной кислотах. При температурах выше 150 °С наблюдается пожелтение и потеря прочности.

По сравнению с эластичными резиновыми нитями полиуретановые эластомерные волокна имеют следующие преимущества: они устойчивы к окислению, более светопрочны и имеют меньшую массу, в два раза больше вытягиваются, обладают в 2—4 раза большей прочностью на разрыв, превосходной устойчивостью к истиранию и стабильной эластичностью.

### Полипропиленовые волокна

Полипропиленовые волокна сначала применяли главным образом для технических целей (например, полиолефиновая упаковочная лента), но в последнее время их стали более широко использовать (особенно в США и в Японии) для производства ковров и других декоративных тканей. Для этой цели применяют изотактический полипропилен, у которого все  $\text{CH}_3$ -группы расположены с одной стороны (XIV):



Аналогично полиэфирным волокнам они получают прядением из расплава, который продавливают через фильеры при  $290^\circ\text{C}$ , охлаждают на воздухе и затем наматывают при высокой скорости (600—900 м/мин). Далее проводят вытяжку, после которой длина волокна увеличивается в 3—8 раз.

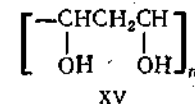
Так как полипропиленовые волокна не содержат групп, способных взаимодействовать с красителями, единственным возможным методом крашения прежде было крашение в расплаве. Однако недавно модификация полипропилена дала возможность производить такие волокна, которые способны окрашиваться кислотными или дисперсными красителями. Кроме того, волокна, модифицированные никелевыми комплексами, легко окрашиваются дисперсными красителями, способными к хелатообразованию.

Полипропиленовые волокна отличаются высокой прочностью к растяжению и устойчивостью к действию кислот и щелочей. При комнатной температуре они нерастворимы во всех растворителях, но набухают в углеводородах и хлорсодержащих углеводородах. Несмотря на относительно низкую прочность к свету и действию окислителей, полипропиленовые волокна устойчивы к воздействию раствора хлорита натрия (5 г/л  $\text{NaClO}_2$ ; pH 4;  $80^\circ\text{C}$ ). Плотность полипропиленового волокна равна примерно  $900 \text{ кг/м}^3$ , т. е. оно легче воды и принадлежит к самым легким волокнам (см. табл. I.1).

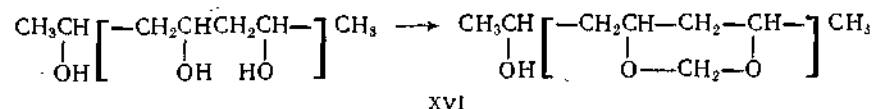
### Поливинилспиртовые волокна

Поливинилспиртовые волокна по свойствам более всего напоминают естественные и регенерированные волокна. Они имеют довольно большое значение, особенно в Японии, где их применяют для производства тканей в смеси с целлюлозой. Кроме того, их используют для технических целей, для изготовления рыболовных снастей и т. д.

### Исходный материал — поливинилловый спирт (XV)



производят омылением поливинилацетата, который, в свою очередь, получается из ацетилен и уксусной кислоты с последующей полимеризацией продукта взаимодействия. Прядение водного раствора осуществляют обычным мокрым способом в водную осадительную ванну с добавкой электролитов. Для предотвращения усадки коагулированные филаментные волокна просушивают и подвергают термической обработке кратковременным сухим нагревом до  $210\text{--}230^\circ\text{C}$  или обработке раствором сульфата аммония при  $140^\circ\text{C}$  под давлением. Затем обычно следует ацеталирование формальдегидом для уменьшения гидрофильности и растворимости в воде:



Поливинилспиртовые волокна легко окрашиваются большинством обычных красителей: прямыми, кубовыми, дисперсными, металлсодержащими, основными и сернистыми. Эластичность поливинилспиртовых волокон выше, чем вискозных и натурального шелка, но ниже, чем нейлона, полиэфирных и полиакрилонитрильных волокон. Адсорбция воды при 65% относительной влажности равна 3,4%, а способность удерживать воду (степень набухания) 25%. Поливинилспиртовые волокна обладают очень высокой устойчивостью к действию щелочей и хорошей — к кислотам и большому количеству органических растворителей, кроме формалина, фенола, крезола и муравьиной кислоты при температуре выше  $60^\circ\text{C}$  (см. табл. I.1).

### ИДЕНТИФИКАЦИЯ ВОЛОКОН

Идентификация волокон в настоящее время стала очень трудоемким и сложным процессом вследствие появления огромного количества химических волокон. Естественные волокна всегда можно распознать с помощью микроскопирования продольных срезов и поперечного сечения, проб на сжигание и окрашивание специальными красильными растворами.

Трудно поддаются идентификации синтетические волокна, с более или менее гладкой или же профилированной поверхностью (в процессе прядения применяли специальный тип фильер). Поперечные сечения таких волокон имеют одинаковую круглую или овальную форму.

Природу синтетического волокна можно узнать, наблюдая за поведением его при нагревании. На стр. 38 приведены точки размягчения и плавления синтетических волокон [38].

## Поведение волокон

О б о з н а ч е н и я: н. р. — не растворяется; р. — растворяется при комнатной температуре кипения; н. р. из. — не растворяется, но при температуре кипения изменяются (образуются комки, которые набухают, осаждаются и т. д.); разл. — разлагается при температуре кипения, образуются крупные или мелкие частицы; о. р. — растворяется до определенной степени при температуре кипения, а не растворен

Растворитель	Воло					
	на основе вторичного ацетата	триацетатное	полиэфирное	найлон 66	найлон 6	найлон 11
Соляная кислота 37%-ная	р.	р.	н. р.	р.	р.	н. р. из.
Серная кислота 97—98%-ная	р.	р.	р.	р.	р.	р.
Азотная кислота 65%-ная	р.	р.	о. р.	р.	р.	р. кип.
Муравьиная кислота 90—100%-ная	р.	р.	н. р.	р.	р.	р. кип.
Ледяная уксусная кислота	р.	р. <sup>5*</sup>	н. р.	р. кип.	р. кип.	р. кип.
Едкое кали 40%-ное	н. р.	п. р.	разл.	н. р.	н. р.	п. р.
Ацетон	р.	о. р. <sup>7*</sup>	п. р.	н. р.	н. р.	н. р.
Циклогексанон	р. кип.	р. кип.	н. р.	н. р.	н. р.	р. кип.
Этилацетат	разл.	н. р. <sup>8*</sup>	н. р.	н. р.	н. р.	н. р.
Толуол	н. р.	н. р.	н. р.	н. р.	н. р.	н. р.
Фенол 90%-ный	р.	р.	р. кип.	р.	р.	р.
Диметилформамид	р.	р. кип.	р. кип.	н. р.	р. кип.	р. кип.
Диоксан	р.	р.	н. р.	п. р.	н. р.	н. р.
Метиленхлорид	разл.	р.	н. р.	н. р.	н. р.	н. р.
Хлороформ	разл.	р.	н. р.	п. р.	н. р.	н. р.
Монохлорбензол	н. р.	н. р.	н. р.	н. р.	н. р.	н. р.
о-Дихлорбензол	н. р. из.	н. р. <sup>9*</sup>	р. кип.	н. р.	н. р.	р. кип.
Этилендиамингидрат	р.	р. кип.	разл.	н. р.	н. р.	н. р.
Нитробензол	р. кип.	р. кип.	р. кип.	н. р. <sup>6*, 10*</sup>	разл.	р. кип.

\* По Бумиллеру; Chemiefasern, 13, 488, 1963.

\*\* Волокно при комнатной температуре изменяет цвет (например, от желтого до оранжевого).

\*\*\* Волокно изменяет цвет при температуре кипения (в желтый, коричневый или черный).

\*\*\*\* Некоторые марки волокна растворяются уже при комнатной температуре.

\*\*\*\*\* Иногда волокно растворяется только при температуре кипения.

\*\*\*\*\* Возможно разложение материала.

\*\*\*\*\*) Существуют разные типы триацетатных волокон; полностью растворимые, не растворимые, возможно разложение, образование комков; при температуре кипения изменяются.

\*\*\*\*\*) При кипячении некоторых марок волокна образуются комки.

\*\*\*\*\*) Иногда небольшая часть волокна, по-видимому, растворяется, так как через некоторое время после охлаждения растворителя выпадает небольшой осадок.

\*\*\*\*\*) Остается небольшое количество нерастворившегося волокна.

Таблица 1.2

## в растворителях \*

ре; р. кип. — растворяется при температуре кипения; н. р. из. — не растворяется, но при температуре кипения изменяются (образуются комки, которые набухают, осаждаются и т. д.); разл. — разлагается при температуре кипения, образуются крупные или мелкие частицы; н. р. — не растворяется; о. р. — растворяется до определенной степени при температуре кипения, а не растворен

Волокно	Волокно					
	полиуретановое эластомерное	на основе сополимера винилпиденхлорида с винилхлоридом	на основе сополимера винилхлорида с акрилонитрилом	на основе сополимера акрилонитрила с винилденхлоридом	полиакрилонитрильное	поливинилспиртовое
н. р.	н. р.	н. р.	н. р.	н. р.	р.	н. р.
р.	р. кип.	р. кип. **	р.	р.	р.	н. р. из. 3*
р. кип.	н. р.	р. кип.	разл.	р.	р.	н. р.
р. кип.	н. р.	н. р. из.	разл.	н. р. <sup>4*</sup>	р.	н. р.
н. р.	н. р.	н. р. из.	н. р.	н. р.	п. р.	н. р.
п. р. <sup>6*</sup>	н. р.	п. р. из. <sup>3*</sup>	н. р. <sup>3*</sup>	н. р. <sup>3*</sup>	н. р. <sup>5*</sup>	н. р. из.
н. р.	н. р.	р.	р. кип.	н. р.	н. р.	н. р.
р. кип.	р. кип.	р. кип.	р. кип.	н. р.	п. р.	р. кип.
н. р.	н. р.	н. р.	н. р.	н. р.	п. р.	н. р.
н. р.	р. кип.	н. р.	н. р.	н. р.	н. р.	р. кип.
р. кип.	р. кип.	р. кип.	разл.	н. р. из. <sup>7*</sup>	разл.	р. кип.
р. кип.	р. кип.	р.	р.	р. кип.	п. р. из.	разл.
н. р.	р. кип.	н. р. из.	н. р.	н. р.	н. р.	п. р.
н. р.	н. р.	н. р.	н. р.	н. р.	н. р.	н. р.
н. р.	н. р.	н. р.	н. р.	н. р.	н. р.	п. р.
н. р.	р. кип.	н. р. из.	н. р.	н. р.	н. р.	р. кип.
разл.	р. кип.	р. кип. <sup>3*</sup>	н. р.	н. р.	н. р.	р. кип.
н. р.	н. р. <sup>**</sup> , 3*	н. р. из.	р. кип. <sup>**</sup> , 9*	н. р.	разл.	н. р.
р. кип.	р. кип.	р. кип.	р. кип.	н. р. <sup>3*</sup>	н. р.	р. кип.

вого или коричневого) (кый).

мые, частично растворимые. В последнем случае при комнатной температуре волокно частичней не наблюдается.

рое время после охлаждения растворителя выпадает небольшой осадок.

	Начало промыш- ленного выпуска, год	Точка размягчения, °С	Точка плавления, °С
Найлон 6 . . . . .	1939	170	215
Найлон 66 . . . . .	1938	235	250
Найлон 11 . . . . .	1950	160	189
Полиэфирное . . . . .	1947	230—249	256
Полиуретановое эластомерное . . . . .	1900	175	250
Полиакрилонитрильное . . . . .	1942	235—330	Разла- гается до плавления
Полвинилспиртовое . . . . .	1939	200	230—238
Полипропиленовое . . . . .	1959	150—155	163—175
Волокно на основе сополиме- ров			
60% винилхлорида + +40% акрилонитрила . . . . .	1949	125—135	190—200
80% акрилонитрила + +20% других винильных производных . . . . .	1956	150—230	Карбони- зуется до плавления

При идентификации синтетических волокон к перечисленным выше пробам необходимо прибавить еще и пробу на растворимость (табл. 1.2). Однако и она может оказаться ошибочной в тех случаях, когда не ясно, является ли испытуемый образец индивидуальным волокном или смесью.

## СПОСОБЫ КРАШЕНИЯ И КРАСИТЕЛИ

### КРАШЕНИЕ ХЛОПКА И ДРУГИХ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН

Крашение целлюлозных волокон проводят главным образом прямыми красителями. Устойчивость полученных окрасок может быть повышена последующей обработкой медными солями или взаимодействием с солями диазония или же диазотированием на волокне и сочетанием с соответствующими компонентами. В тех случаях, когда требуется более высокий уровень прочности, особенно к мокрым обработкам и светопогоде, применяют кубовые и нафтоловые (ледяные) красители.

Сернистые красители дают окраски, которые отличаются очень высокой стойкостью к мокрым обработкам и очень дешевы, но они все же несколько уступают кубовым красителям по прочности окраски к действию хлора и света.

Среди красителей, образующих пигмент на волокне, можно назвать фталогены, превращающиеся во фталоцианины. Окраски, полученные при крашении этими красителями, также соответствуют самым высоким требованиям. К красителям, дающим прочные окраски на целлюлозных волокнах, относятся и активные красители, которые образуют с волокном ковалентную связь, обеспечивающую очень высокую прочность к мокрым обработкам.

### Периодические методы крашения

Описываемые здесь процессы крашения проводятся при модуле ванны от 5:1 до 40:1 (модулем ванны называется отношение массы красильного раствора к массе окрашиваемого материала). Красители должны обладать средством к целлюлозе, чтобы извлекаться волоком из раствора. Выбор красильных аппаратов и машинного оборудования зависит от того, на какой стадии переработки волокна проводится крашение.

Машина для крашения пряжи на паковках (модуль ванны 10:1—15:1) применяется для крашения хлопкового или вискозного штапельного волокна в массе. Материал укладывают в красильный котел, и красильный раствор циркулирует попеременно от центра к периферии и от периферии к центру.

В машине для крашения пряжи на бобинах крестовой намотки (модуль ванны 10:1—15:1) перфорированные конусные бобины с намотанной на них пряжей помещают на перфорированные стержни, а красильный раствор циркулирует от центра к периферии и от периферии к центру.

Машина для крашения на навоях (модуль ванны 10:1) применяется для крашения основ и изделий из тканей или трикотажа. Текстильный материал наматывается на горизонтальный перфорированный цилиндр (навой). Красильный раствор циркулирует через материал по направлению от центра к периферии и, наоборот, от периферии к центру.

Для всех этих красильных машин характерно, что материал остается неподвижным, а красильный раствор циркулирует то в одном, то в другом направлении. Крашение на них можно вести при нормальном давлении при 100 °С или в автоклавах при повышенном давлении и 120—130 °С.

Ниже дается описание красильных машин, в которых в неподвижном растворе перемещается текстильный материал.

Машина для крашения пряжи в мотках (модуль ванны 15:1—20:1) используется в тех случаях, когда материал не должен подвергаться натяжению. Мотки укрепляют на палках и окунают в красильный раствор через определенные промежутки времени.

Механическая жгутовая красильная барка (модуль ванны 20:1—30:1) применяется для крашения штучных изделий при минимальном натяжении. Изделия, сшитые в бесконечную ленту, проходят по баранчикам через красильный раствор в приемный лоток.

Роликовая красильная машина, или джиггер (модуль ванны 3:1—5:1), предназначена для крашения длинных полотнищ ткани. Материал перематывается попеременно с одного ролика на другой, проходя при этом через красильную ванну. Такой способ дает возможность проводить крашение с наименьшим модулем до полного истощения ванны.



Три последних вида красильных машин бывают открытого и закрытого типа и поэтому могут с успехом применяться для крашения при высоких температурах, особенно красильные барки и, реже, джиггеры и машины для крашения пряжи в мотках.

**Прямые красители.** Крашение прямыми красителями волокна в массе, пряжи и штучных изделий на одной из описанных выше машин проводится следующим образом. Краситель растворяют в горячей воде и доводят раствор до требуемого объема водой при 50—60 °С. В раствор добавляют 5—20% сульфата натрия и 0,5—2% кальцинированной соды (в зависимости от типа и количества применяемого красителя). Материал погружают в красильный раствор или раствор накачивают в красильную машину. Температуру затем повышают в течение 30 мин и крашение продолжают при этой температуре еще около 1 ч. По окончании крашения раствор сливают и материал тщательно прополаскивают.

В этот стандартный процесс могут быть внесены различные изменения, связанные со свойствами применяемого красителя. Прямые красители характеризуются главным образом эгализирующей способностью и температурным оптимумом. Они разделяются на красители с оптимальной температурой крашения 40—60 °С, т. е. красители холодного крашения, и красители с оптимальной температурой крашения около 100 °С, т. е. красители горячего крашения. Большинство прямых красителей принадлежит к красителям теплого крашения с температурным оптимумом около 80 °С. При применении красителей холодного крашения в описанном выше стандартном процессе необходимо соответственно изменить температуру крашения. Если крашение проводят смесью красителей, то можно применять только красители одного типа.

Температурный оптимум у прямых красителей не является физическим понятием, точно поддающимся определению. В него входит термодинамический фактор, т. е. равновесное распределение красителя между волокном и раствором, и кинетический фактор, т. е. скорость диффузии. Если бы крашение можно было растянуть во времени до бесконечности, то холодное крашение стало бы возможным во всех случаях, так как равновесие красителя между волокном и красильным раствором при повышении температуры сдвигается в сторону раствора [39, с. 109]. Это явление использовано в так называемом процессе холодного плюсования (см. стр. 53), при котором равновесие при крашении прямыми красителями достигается только после того, как высококонцентрированный красильный раствор находился в контакте с текстильным материалом в течение 24 ч.

Оптимальная температура крашения тем выше, чем ниже скорость диффузии красителя [39, с. 303]. При повышении температуры диффузия красителя ускоряется. С другой стороны, красители с низкой скоростью диффузии дают окраски более прочные

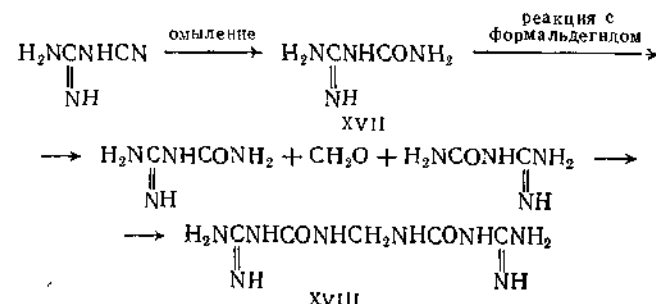
к мокрым обработкам, так как диффузия является одной из составных частей процесса десорбции.

Для крашения в роликовых красильных машинах наиболее пригодны красители, у которых при нормальной продолжительности процесса и температуре крашения от 40 до 80 °С сродство к волокну остается почти постоянным, так как в противном случае могут получиться разные оттенки на краях и в середине материала. Это явление объясняется тем, что края намотанного на ролик материала высыхают быстрее, чем его середина, и поэтому они всегда немного холоднее.

При применении смеси красителей необходимо тщательно подбирать компоненты с одинаковой эгализирующей способностью. Добавление неопоногенных и анионоактивных вспомогательных веществ повышает эгализирующую способность красителей.

В принципе вискозное штапельное волокно окрашивают таким же способом, что и хлопок, но здесь особенно важна эгализирующая способность красителя, так как крашение идет значительно быстрее благодаря другой молекулярной структуре и гораздо более высокой адсорбционной способности вискозного штапеля. Для предотвращения появления у регенерированной целлюлозы жесткости под действием воды материал вносят в красильную ванну при возможно более высокой температуре и добавляют туда же 0,5—1 г/л анионного смягчающего агента. Такое ведение процесса также предохраняет ткань от появления заломов при кипячении и перемешивании.

Для улучшения прочности к стирке окрасок, полученных при крашении прямыми красителями, можно провести заключительную обработку катионными вспомогательными средствами, например продуктом поликонденсации дициандиамидина (XVII) с формальдегидом, имеющим молекулярную массу около 1000—3000:



Действие подобных веществ основано на образовании ионной связи с сульфогруппами красителя на волокне, что приводит к уменьшению растворимости и улучшению прочности к мокрым обработкам. Окрашенный материал прополаскивают и проводят его обработку этими вспомогательными средствами в количестве



1—4% от массы материала в зависимости от глубины требуемого оттенка в слабокислом растворе при 20—60°C в течение 30 мин.

Красители, способные образовывать медные комплексы, можно обрабатывать на волокне растворами медных солей. Такая обработка дает значительное улучшение светостойкости и устойчивости к мокрым обработкам. Одновременно имеет место батохромный сдвиг окраски, большей частью приводящий к более тусклым оттенкам. Следует отметить, что полученные после обработки медными солями комплексные соединения красителей могут потерять медь под действием содержащегося в поте гистидина и тогда цвет опять изменится и прочность окрасок снижается.

Обработку солями меди проводят следующим образом: материал, окрашенный прямыми красителями стандартным методом, тщательно прополаскивают и затем обрабатывают в ванне раствором, содержащим 1—3% сульфата меди и 2—3% уксусной кислоты (30%-ной) при 80—90°C в течение 30 мин.

**Диазотирующиеся красители.** Если прямые красители содержат одну или несколько способных диазотироваться аминогрупп, то можно провести на волокне диазотирование красителя и затем азосочетание и, вследствие увеличения молекулярной массы красителя и уменьшения его растворимости в воде, получить окраски более прочные к мокрым обработкам. Улучшения светостойкости при этом не наблюдается.

**Способ крашения.** Материал окрашивают обычным способом, затем прополаскивают и диазотируют в свежей ванне, содержащей 1,5—2,5% нитрита натрия, 5—7,5% соляной кислоты (30%-ной) или 3—5% серной кислоты (96%-ной), и снова тщательно прополаскивают.

Диазосоединения на прямом солнечном свете разлагаются, и даже рассеянный дневной свет снижает глубину оттенка и приводит к получению пятнистых окрасок. Поэтому после проведения диазотирования материал нужно оберегать от действия света и как можно скорее подвергать азосочетанию. Диазотируемые окраски нужно предохранять от действия щелочей, так как в щелочной среде образуются не способные к азосочетанию антидиазотаты. Кроме того, для предотвращения разложения диазосоединений следует избегать высоких температур.

Проявление продолжается 15—20 мин. Большой частью применяют следующие азокомпоненты: 1-фенил-3-метил-5-пиразолон для желтых и оранжевых тонов, β-нафтолят натрия для красных тонов и м-толуилендиамин гидрохлорид для коричневых тонов. Когда крашение закончено, материал подвергают полосканию и мыльной обработке.

Красители, способные к азосочетанию. Прямые красители, содержащие свободные амино- и гидроксильные группы и способные к азосочетанию, могут быть на волокне подвергнуты обработке солями диазония, в результате которой получают более глубокие тона и улучшается устойчивость к мокрым обработ-

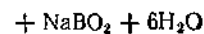
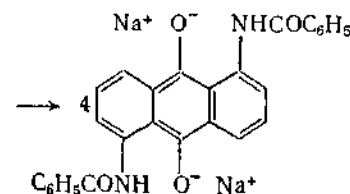
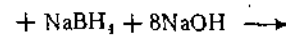
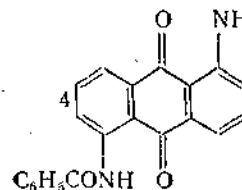
кам. Этот процесс менее распространен. Практически его можно проводить только с диазотированным *p*-нитроанилином, который выпускается в виде стабилизированной соли диазония. Сочетание проводят с 1,5—3%-ным раствором соли диазония в холодной нейтральной ванне.

**Кубовые красители.** Максимальная прочность окрасок на хлопке и регенерированных целлюлозных волокнах достигается при применении кубовых красителей. Кубовые красители — это нерастворимые в воде пигменты, которые в щелочном восстановительном растворе («кубе») переходят в растворимые лейкосоединения. Натриевые соли этих лейкосоединений обладают некоторым сродством к целлюлозе и поэтому извлекаются волокном из разбавленного красильного раствора. При последующем окислении кислородом воздуха или другими окислителями на волокне снова образуется исходный пигмент. Окраски, полученные при крашении кубовыми красителями, обладают максимальной устойчивостью к мокрым обработкам, а некоторые из них соответствуют наивысшим требованиям, предъявляемым к светостойкости.

В качестве восстановителя обычно применяют дитионит натрия. Восстановление проводят в растворе каустической соды, которая дает возможность полностью проявиться редокс-потенциалу и, кроме того, переводит лейкосоединение в натриевую соль. Количество дитионита, требующееся для восстановления, и устойчивость куба зависит от редокс-потенциала кубовых красителей. Редокс-потенциалы можно определить с платинокаломельными электродами [39, с. 330]. Для обычно применяемых кубовых красителей значения редокс-потенциала расположены между —0,5 и —1,2 В.

В некоторых случаях дитионит натрия полностью или частично заменяют борогидридом щелочного металла в щелочном растворе или каким-нибудь инициатором, например тетрацианоникелатом натрия  $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ .

Восстановление проходит по реакциям:



Преимущество такого восстановителя перед дитионитом натрия состоит в том, что он химически более устойчив и по отношению к кислороду воздуха и к красителям и скорость его разложения в холодном плюсовочном растворе значительно ниже, чем дитионита натрия. При высоких температурах, например в условиях запаривания, борогидриды металлов так же активны, как и дитионит натрия.

Кубовые красители окрашивают хлопковое или вискозное штапельное волокна на всех стадиях их переработки из разбавленных красильных растворов. Процесс выбирания красителя из ванны обычно проводят в джиггерах, красильных барках и в машинах для крашения пряжи на бобинах.

Крашение можно проводить при различных температурах и с разными количествами каустической соды и дитионита натрия в зависимости от типа применяемого красителя. Как и в случае прямых красителей, способы крашения делятся на три типа: холодный, теплый и нормальный. Нормальная температура крашения 50—60 °С, теплое крашение проводят при 45—50 °С, а холодное при 20—25 °С. Количество каустической соды и дитионита натрия, требующихся при крашении, растет от холодного к нормальному способу.

Ниже приведены состав красильной ванны и условия крашения кубовыми красителями:

	Холодное крашение	Теплое крашение	Нормальное крашение
Каустическая сода 32,5%-ная, мл/л . . . . .	6	8	15; 22*
Дитионат натрия концентрированный раствор, г/л . . . . .	2,5	3	3,5
Глауберова соль, г/л . . . . .	25	15	—
Температура крашения, °С . . . . .	20—25	45—50	50—60
Продолжительность крашения, мин . . . . .	30—60	30—60	20—45

\* Для специальных марок кубовых красителей.

Кубовые красители различаются по их способности к кубованию: у красителей холодного крашения она очень высокая, а нормального — низкая. До некоторой степени с этим согласуется и сродство красителей к целлюлозному волокну: у красителей нормального крашения адсорбция красителя волокном очень высокая; для увеличения адсорбции к красителям теплового крашения требуется добавлять умеренное количество соли, а к красителям холодного крашения — большее количество соли. Эгализирующая способность, наоборот, очень высока у красителей холодного крашения и сравнительно невелика у красителей нормального крашения. В последнем случае эгализирующую способность можно повысить с помощью специальных предохранительных мероприятий.

Ниже приведены свойства кубовых красителей:

Состояние раствора . . . . .	Холодное крашение	Теплое крашение	Нормальное крашение
	Молекулярная дисперсия	Частично ассоциирован	Значительно ассоциирован
Способность к кубованию	++	+	+
Адсорбция . . . . .	—	+	++
Эгализирующая способность	+++	++	—
Скорость диффузии в волокно . . . . .	++	+	—
Способность к повторному окислению . . . . .	—	+	++
к омылению и дегалогенированию . . . . .	—	+	++

Обозначения, +++ очень высокая; ++ высокая; + средняя; — низкая.

Кубование сначала проводят в течение 5—20 мин с требуемым количеством каустической соды и дитионита натрия при температуре около 50 °С. После этого ведут крашение при сильном перемешивании материала или раствора. У красителей холодного крашения процесс начинается при 40—50 °С и сродство к волокну повышается при понижении температуры. У красителей теплового и нормального крашения начальная температура процесса 20—30 °С; при медленном повышении температуры сродство увеличивается. Крашение обычно заканчивается через 20—60 мин.

Необходимо принять меры для того, чтобы в течение всего процесса крашения количество щелочи и восстановительных агентов не опускалось ниже минимального значения, в противном случае может произойти окисление, в кубовом растворе выпадет нерастворимый пигмент и получится пятнистое окрашивание или же окрашенный материал окажется непрочным к трению. Эти процессы особенно опасны в тех случаях, когда поверхность красильного раствора контактирует с воздухом, например в механических красильных барках. Если количество каустической соды падает ниже определенного уровня, в осадок выпадает свободная кислота лейкосоединения кубового красителя, не имеющая сродства к волокну. Поэтому рекомендуется постоянно проверять куб на щелочность и редокс-потенциал.

По окончании крашения материал прополаскивают и затем окисляют лейкосоединение на волокне. Кроме кислорода воздуха в качестве окислителей можно применять перборат натрия, перекись водорода и хлорит натрия.

В некоторых случаях при крашении кубовыми красителями затанувшая окислительно-восстановительные процессы вызывают ослабление целлюлозного волокна. Волокна, окрашенные такими красителями, под действием солнечного света подвергаются деструкции с образованием оксицеллюлозы (см. гл. VII).

Предполагают, что краситель под действием света сначала восстанавливается, а затем превращается в перекисное соединение, которое окисляет волокно по мере того, как снова образуется пигмент [40, 41].

**Красители, образующиеся путем азосочетания на волокне** (нафтоловые или лебяные). Эти красители не содержат солибилизирующих сульфогрупп и поэтому очень прочны к мокрым обработкам и, кроме того, дают очень яркие окраски. Азосоставляющие этих красителей — нафтолы обладают некоторым сродством к целлюлозе и поэтому выбираются волокном из разбавленного красильного раствора. Обработанное таким образом волокно погружают в водный раствор диазосоставляющей, и реакция сочетания происходит на волокне.

Способы приготовления раствора могут изменяться в зависимости от типа применяемого нафтала.

**Метод горячего растворения.** 1 кг нафтала замешивают в пасту с диспергирующим маслом или защитным коллоидом и с 1,5 л раствора каустической соды (32,5%-ного). Эта паста растворяется и образует прозрачный раствор с 15 л горячей воды. Затем добавляют 15 л холодной воды и 1 л формальдегида (33%-ного) и через 5 мин доводят до нужного объема холодной водой.

**Метод холодного растворения.** 1 кг нафтала замешивают в пасту с 1 л спирта и к этой пасте добавляют 0,5 л раствора каустической соды (32,5%-ного). К полученному раствору при помешивании добавляют 1,5 л холодной воды и 0,5 л формальдегида (33%-ного) и через 10 мин раствор сливают в ванну, содержащую 10 мл/л каустической соды (32,5%-ной) и диспергирующее масло или защитный коллоид.

Для улучшения сродства к волокну можно добавить к щелочному раствору нафтала 10—50 г/л глауберовой или поваренной соли; сродство заметно ухудшается с повышением температуры, и поэтому обычно обработка раствором нафтала при крашении периодическим методом проводится при 30 °С. Для обеспечения хорошего проникновения красителя в волокно и ровных окрасок, особенно при проведении крашения в красильных машинах, температуру повышают до 40—45 °С. Избыточный щелочной раствор нафтала следует с материала удалить, так как в его присутствии может образоваться нерастворимый нафтоловый краситель, часть которого механически закрепляется на волокне, и впоследствии устойчивость к трению снижается. Для удаления раствора нафтала материал отжимают на вальцах, вакуумируют или центрифугируют. Нафтол, нанесенный на материал, легко смывается водой, поэтому для сохранения ровной окраски материал следует оберегать от попадания брызг воды, действия кислых испарений и от неравномерного высушивания.

Для образования красителя нафтолированный материал проявляют раствором соли соответствующего диазония, который берут в избытке для того, чтобы в реакцию азосочетания смог вступить весь нафталят, пропитавший волокно. Растворимые в соляной кислоте амины диазотируют, прибавляя к солянокислому раствору

нитрит натрия. Амины, нерастворимые в соляной кислоте, замешивают в пасту с раствором нитрита натрия, и эту пасту постепенно вносят в разбавленную соляную кислоту при температуре не выше 10—15 °С. Происходящая реакция экзотермична, и поэтому для предотвращения разложения нужно обеспечить охлаждение. Признаками разложения являются выделение пузырьков газа и образование пены. Разложение может быть вызвано действием света, тепла и присутствием металлов, катализирующих эту реакцию. Поэтому для хранения и транспортировки растворов солей диазония нельзя применять медные, жестяные и железные контейнеры.

Полученный, как описано выше, диазораствор вливают в холодную воду, приготовленную для проявления, и добавляют туда же 20—50 г/л соли для предохранения нафтolyта, которым предварительно был пропитан материал, от смывания. Проявление обычно проводят при комнатной температуре в течение 20—30 мин. Для упрощения процесса крашения выпускаются стабилизированные соли диазония, из которых легко получить диазораствор простым растворением их в воде.

Для обеспечения высокой прочности к мокрым обработкам и трению окрашенный материал после азосочетания следует тщательно прополоскать и прокипятить с 2—3 г/л соды или с диспергирующими средствами. После этой операции закрепленная на волокне окраска становится ярче и глубже по тону и часто приобретает повышенную прочность к свету и хлору.

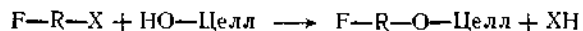
**Фталоены** (фталоцианиновые проявляющиеся красители). Фталоены представляют собой мономерные аминоиминоизоиндолины или полимерные металлические комплексы последних [42]. Они легко превращаются на волокне во фталоцианины и дают очень интенсивные синие, бирюзовые и зеленые окраски, по светопрочности не уступающие кубовым красителям, с очень высокой устойчивостью к мокрым обработкам и к трению.

Обычно для крашения к раствору аминоиминоизоиндолинов добавляют медный комплекс ЭДТА (этилендиаминтетрауксусной кислоты), и ткань плюсоют этим раствором на плюсовочных каландрах при рН от 7 до 8. Затем плюсованный материал высушивают при 70—80 °С и проводят проявление при 140 °С в течение нескольких минут. Для удаления побочных продуктов реакции и избыточного пигмента ткань сначала подвергают обработке кислотой, а затем, после прополаскивания, кипятят с мылом.

**Активные красители.** Начиная с 1956 г., для крашения целлюлозных волокон стали использовать новую группу красителей. Эти красители образуют с целлюлозой в результате химической реакции ковалентные связи. Активные красители дают возможность получать максимально прочные к водным обработкам окраски при очень простом способе крашения. По прочности к стирке современные активные красители не уступают индантеновым.

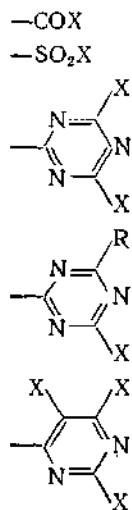
В дополнение к высокой прочности, объясняющейся образованием связи между красителем и волокном, окраски, полученные при крашении активными красителями, обладают необычайно яркими тонами. Обычно очень яркие тона дают красители, имеющие только один хромофорный центр и благодаря этому обладающие сравнительно низкой молекулярной массой. Прямые красители для появления у них достаточного сродства к целлюлозным волокнам должны иметь довольно крупные молекулы, и поэтому они обычно дают окраски средней яркости. Далее будет показано, что, хотя сродство к волокну и играет некоторую роль при крашении активными красителями, однако оно не является решающим, как у прямых красителей. И поэтому при построении молекул активных красителей можно не добиваться их субстантивности.

Химическую структуру активных красителей можно выразить формулой  $F-R-X$ , где  $F$  — молекула красителя,  $R$  — активная группа и  $X$  — так называемая удаляющаяся группа. Реакция с целлюлозным волокном протекает следующим образом:

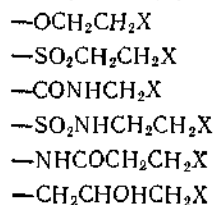


Удаляющаяся группа отщепляется в виде аниона кислоты. Связь с целлюлозой, в зависимости от активной группы, может быть эфирной простой или сложной. От типа образованной связи зависит ее устойчивость к кислотному или щелочному гидролизу. Простая эфирная связь более прочна к гидролизу, чем сложно-эфирная. Наиболее распространенные активные группы приведены ниже:

Активные группы, образующие сложное эфирное соединение



Активные группы, образующие простое эфирное соединение



Скорость, с которой в каждом случае подвижная группа обменивается на анион целлюлозы, зависит от строения активной группы, от структуры молекулы красителя и от условий крашения. Наибольшее значение при крашении имеют температура и щелочность среды. Некоторые красители реагируют с целлюлозой в содовощелочном растворе при  $20^\circ\text{C}$  (активная группа — дихлортриазин), другие в содовощелочном растворе реагируют только при  $70-80^\circ\text{C}$  (активная группа — монохлортриазин). Все активные красители способны взаимодействовать не только с волокном, но и с водой. Взаимодействие с водой приводит к образованию гидролизованного красителя, не проявляющего какой-либо активности по отношению к волокну. Способность красителей к гидролизу тем больше, чем выше их активность. Необходимо, подбирая соответствующие условия при крашении, принимать меры для снижения гидролиза до минимума.

Активные красители должны иметь некоторое сродство к целлюлозному волокну, особенно при крашении из разбавленных растворов, так как в противном случае ванна не будет выбрана полностью. Даже при низком модуле ванны, т. е. при крашении непрерывным и полунепрерывным способом, необходимо наличие некоторого сродства к волокну, так как реакция красителя с волокном начинается после его выщипывания из ванны.

Чем выше сродство красителя к волокну, тем менее адсорбция зависит от воздействия воды и влажного воздуха. Красители со сравнительно высоким сродством могут быть закреплены на волокне даже при большой влажности воздуха, в то время как красители с низким сродством закрепляются только в абсолютно сухой атмосфере (термофиксация).

Активные красители можно применять для крашения из разбавленных растворов хлопка и вискозного штапеля на всех стадиях обработки волокна. Пряжу на бобинах, ткани и штучные изделия окрашивают на красильных барках или роликовых красильных машинах (джигтерах). Как уже указывалось выше, крашение с высоким модулем ванны следует проводить красителями, обладающими определенным сродством к целлюлозному волокну. Сначала краситель выбирается волокном из нейтральной ванны, но никакой реакции не происходит. Через 20—30 мин добавляют щелочь и тогда начинается реакция с волокном. По мере прохождения реакции волокно продолжает извлекать краситель из раствора и вступать с ним в химическое взаимодействие.

Кривая, изображенная на рис. 1.1, показывает, что в процессе крашения до добавления щелочи происходит некоторое насыщение волокна красителем, связываемым с ним силами адсорбции, после добавления щелочи новая порция красителя выбирается волокном. Разница между пунктирной и сплошной линиями на рисунке представляет количество красителя, адсорбированного волокном, но не связанного с ним химически. Высота пунктирной

линии представляет так называемый предел фиксации соответствующего красителя. Если применяют смесь активных красителей, то необходимо, чтобы кривые их фиксации имели примерно одну и ту же форму, так как в противном случае могут наблюдаться различия в окраске на концах материала.

Стандартный метод крашения активными красителями состоит в следующем: материал опускают в красильную ванну при 20—25 °С, через 10 мин прибавляют 30 г/л сульфата натрия и еще через 20 мин 5 г/л кальцинированной соды, предварительно растворенной в воде; затем крашение продолжают в течение 1 ч при 20—60 °С. После этого окрашенный материал тщательно прополаскивают и кипятят с мылом 20—30 мин.

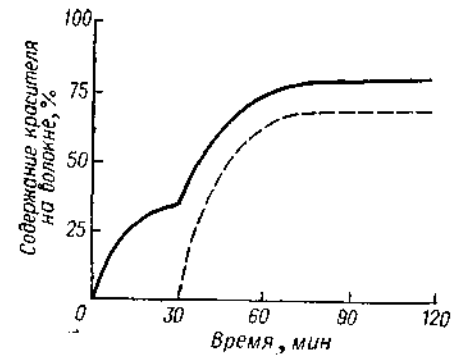


Рис. 1.1. Кривые адсорбции волокном активных красителей из разбавленных растворов:

— суммарное количество адсорбированного красителя; — — химически связанный краситель.

Выбор температуры крашения зависит от типа красителя: красители для холодного крашения, например производные дихлортриазина, способны окрашивать при 20—25 °С; красители теплого крашения, например производные монохлортриазина, — при 50—60 °С. При выборе температуры крашения определенную роль играет и величина молекулы красителя, от которой зависит скорость диффузии. Красители с высокой молекулярной массой (а таких много среди бирюзовых красителей различных марок) обычно следует применять при высоких температурах (70—80 °С), так как при более низких температурах скорость диффузии мала и поэтому предел фиксации снижен.

Выбор температуры крашения зависит и от того, какое именно изделие подлежит окраске. Например, штучные изделия из вискозного штапеля лучше всего окрашивать при 70 °С. Волокна из регенерированной целлюлозы обладают более высоким сродством к красителям. Это справедливо и для активных красителей. Для снижения сродства крашение ведут с добавлением только небольших количеств сульфата натрия.

### Непрерывный и полунепрерывный методы крашения

Непрерывный процесс имеет особенное значение для крашения хлопка и регенерированной целлюлозы, так как часто возникает необходимость окрашивать в одинаковые цвета большие партии тканей из этих волокон.

При крашении штучных изделий непрерывным способом применяются плюсовочные каландры различных конструкций. В принципе изделие всегда пропускают через красильный раствор один или несколько раз, а затем отжимают также один или несколько раз между двумя роликами врасправку. Очень важно, чтобы текстильные изделия удерживали определенное количество красильного раствора и, следовательно, точно вычисленное количество красителя. Таким образом, краситель равномерно распределен по всему изделию, однако фиксация его еще не достигнута. Процесс фиксации зависит от природы текстильного материала и от типа красителя.

При проведении любых процессов плюсования нужно, чтобы во время прохождения изделия через раствор краситель либо совсем не выбирался из ванны, либо выбирался в небольших количествах, так как в противном случае произошло бы уменьшение концентрации красильного раствора и это могло бы привести к различной окраске материала на концах, т. е. в начале и в конце цикла крашения. Во избежание этого продолжительность погружения окрашиваемого изделия должна быть сведена к минимуму (небольшая барка) или же необходимо уменьшить сродство красителя к волокну, повышая или понижая температуру.

**Прямые красители.** Растворимость прямых красителей, которая требуется для получения плюсовочных растворов, достигается только при высоких температурах, и поэтому необходимо выбирать красители, не проявляющие сильного сродства к хлопку при высоких температурах. Красильный раствор применяют, как было описано на стр. 40. Фиксацию прямых красителей на целлюлозных волокнах лучше всего проводить обработкой паром в запарной камере, где ткань врасправку в течение 1—3 мин подвергается воздействию насыщенного пара при температуре около 100 °С. Сухое тепло или перегретый пар для фиксации прямых красителей непригодны, так как было обнаружено, что для фиксации этих красителей необходимо наличие влаги. В зависимости от скорости фиксации прямые красители разделены на группы, отличающиеся по продолжительности запаривания.

Установка для непрерывного крашения прямыми красителями состоит из плюсовки и запарной камеры с примыкающими к ним промежуточными агрегатами. Она называется плюсовочно-запарной установкой. В первых ваннах промывного агрегата материал можно также обрабатывать катионоактивными вспомогательными веществами для улучшения прочности окрасок к мокрым обработкам или раствором сульфата меди в уксусной кислоте для повышения устойчивости окрасок к мокрым обработкам и к свету.

Полунепрерывный способ крашения можно осуществлять на установке пед-рол. Сначала материал плюсуют раствором прямых красителей, затем накатывают на ролик и периодически способом фиксируют в запарных камерах насыщенным паром при

70—95 °С. Прежде чем материал поступает в запарную камеру, он проходит через нагревательный канал с инфракрасными излучателями для доведения до требуемой температуры. Накатанная на ролик ткань остается в запарной камере от 3 до 6 ч (продолжительность пребывания в камере зависит от требующейся интенсивности окраски), затем ткань разворачивают и пропускают через промывной агрегат, в котором можно проводить и различные последующие обработки.

Плюсовочно-роликовый или плюсовочно-диггерный процесс также является полунепрерывным. Этот способ используется для крашения подкладочных материалов из вискозного филаментного волокна. Материал плюсуют, как было описано выше, а фиксацию красителя осуществляют в диггерах. Преимущество этого метода перед крашением в одной только роликовой красильной машине в том, что из-за более длительного цикла крашения выбравание красителя происходит равномернее.

**Кубовые красители.** Описанный выше плюсовочно-запарной процесс широко применяется при крашении кубовыми красителями. Процесс крашения состоит в плюсовании материала кубовыми красителями в форме пигмента и пропитывании материала щелочным раствором дитионита натрия незадолго до поступления в запарную камеру, в которой происходит восстановление в лейкосоединение и затем фиксация на волокне. После прохождения запарной камеры в промывных ваннах происходит окисление и затем мыльная обработка.

При таком процессе различной окраски на концах ткани не получается, так как краситель применяется в форме пигмента, не имеющего средства к волокну. Из запарной камеры должен быть вытеснен весь воздух, чтобы не могло произойти преждевременного окисления красителя. Этот процесс часто применяют для кубового крашения хлопка или вискозного штапеля, находящихся в смеси с полиэфирным волокном.

В так называемом процессе Стэндфаст фиксация восстановленного красителя проходит в расплавленном металле при 95—105 °С. Однако этот процесс применяют очень редко.

Крашение индантреновыми красителями по принципу плюсовочно-диггерного процесса часто употребляют для небольших партий материала. Краситель плюсуют в форме пигмента и затем в диггере последовательно проводят кубование и фиксацию.

**Красители, образующиеся путем азосочетания на волокне** (нафтоловые или ледяные). Они особенно пригодны для непрерывных процессов, так как крашение ими происходит очень быстро. Материал плюсуют на плюсовочных каландрах при возможно более высокой температуре (90—100 °С) раствором нафтолята, обладающего максимальным сродством к волокну. Затем материал равномерно отжимают и подвергают промежуточному

высушиванию в воздушной сушилке (горячим воздухом; без натяжения), на барабанной сушильной машине (контактный нагрев) или на ширильной раме (горячий воздух; с натяжением). Добавлять формальдегид не следует, так как при высоких температурах из нафтолята и формальдегида возможно образование нерастворимых соединений.

После промежуточной сушки материал пропускают через проявляющий раствор, предварительно доведенный до определенного рН и забуференный. Этого непродолжительного прохождения через раствор недостаточно для осуществления полного азосочетания, и поэтому рядом с плюсовочкой монтируют дополнительную камеру для прогона ткани по воздуху. При крашении непрерывным методом особенно важно сохранять постоянное значение рН во время всего процесса проявления, так как скорость азосочетания зависит от рН и при его изменении во время процесса крашения могут получиться различные окраски на концах ткани.

**Активные красители.** Плюсовочно-накатный холодный метод приобрел особое значение при крашении активными красителями хлопка и вискозного штапельного волокна. Материал плюсуют щелочным раствором красителя, отжимают до определенного привеса и накатывают на ролик. Ролик вращается медленно, чтобы реакция с волокном могла пройти полностью. В зависимости от активности красителя и от применявшейся щелочи продолжительность фиксации составляет от 2 до 24 ч. Для самых реакционноспособных красителей, например производных дихлортриазина, крашение проводят следующим образом. Ткань плюсуют на плюсовочных каландрах красильным раствором, содержащим определенное количество кальцинированной соды. Затем ее сразу же накатывают на ролик и защищают от высыхания завертыванием в пластикатную пленку. Примерно через 2—4 ч (продолжительность зависит от требуемой глубины окраски) ткань прополаскивают и кипятят с мылом. Вследствие высокой активности этой группы красителей щелочной красильный раствор остается стабильным не более 15 мин.

Для более длительных циклов крашения требуется автоматическое дозирующее устройство для подачи щелочи и красителя. В этом случае растворы щелочи и красителя хранят отдельно и сливают в плюсовочную ванну только перед самой обработкой ткани. Подача и дозирование раствора проводится с помощью насоса. Красители, имеющие среднюю активность, остаются стабильными в течение нескольких часов и поэтому дозирующего устройства не требуется. Продолжительность реакции тогда равна от 8 до 22 ч. Красители с низкой активностью (например, производные монохлортриазина) можно фиксировать каустической содой или другими сильными щелочами и для достижения оптимальной степени фиксации требуется, по меньшей мере, 24 ч. Для предотвращения гидролиза на плюсовочных каландрах вследствие



использования сильных щелочей рекомендуется применение дозирующих устройств.

Плюсовочно-запарной и плюсовочно-термозольный методы. Для непрерывных процессов крашения особенно пригодны активные красители, обладающие низким сродством к волокну. Крашение ими ведут на плюсовочных каландрах и, так же как и в плюсовочно-накатном процессе, щелочь добавляют предварительно или с помощью дозирующего насоса, в зависимости от активности красителя. Фиксацию плюсованного материала проводят непрерывно двумя способами: запариванием и обработкой сухим теплом. Продолжительность запаривания зависит в значительной степени от активности красителей и от применяемой щелочи. Высокоактивные красители можно фиксировать содой в течение 30—60 с. Менее активные требуют от 3 до 10 мин.

Фиксацию сухим теплом проводят при 140—150 °С в течение 30—60 с. Рекомендуют при этом добавлять к красильному раствору 100 г/л мочевины. Добавление мочевины значительно увеличивает количество фиксированного красителя. В любом случае после крашения проводят непрерывную промывку горячей водой. Чем ниже сродство красителей к материалу, тем легче смывается с волокна оставшийся на нем краситель, который подвергается гидролизу. Во всех случаях необходима тщательная промывка, так как остатки гидролизованного красителя на волокне ухудшают прочность к мокрым обработкам.

Фиксация активных красителей сухим теплом играет особую важную роль при крашении смеси полиэфира и хлопка, так как при этом способе оба компонента окрашиваются одновременно в одну стадию. Процесс крашения состоит в том, что активные и дисперсные красители растворяют или диспергируют вместе и плюсуют этим раствором ткань из смешанных волокон. Затем высушивают ее и фиксируют дисперсный краситель на полиэфирном волокне термозольным способом. Из-за отсутствия щелочи активный краситель при этом в реакцию с волокном не вступает. После термофиксации ткань вторично плюсуют раствором щелочи, снова высушивают и обрабатывают острым паром или сухим теплом для закрепления красителя. При правильном подборе красителей можно еще более упростить процесс и проводить плюсование раствором, содержащим одновременно щелочь, дисперсный и активный красители, а также загуститель. Такой процесс возможен, конечно, только с теми красителями, которые устойчивы к щелочам. После плюсования и сушки проводят термозольную фиксацию обработкой горячим воздухом. Далее, как всегда, следует водная промывка и мыловка.

**Пигменты.** Крашение пигментами существенно отличается от традиционного крашения. Нерастворимые цветные пигменты не имеют сродства к волокнам и не связываются с ними внутримолекулярными силами, а закрепление происходит с помощью связую-

щих веществ. В то время как обыкновенные растворимые красители (или же красители, проходящие через промежуточную растворимую стадию, такие, как кубовые красители) поглощаются в молекулярной или слегка ассоциированной форме, пигменты всегда представляют собой большие агломераты молекул и из-за отсутствия сродства к волокну не выбирают ткань. В этом случае можно применять только плюсование. С другой стороны, процесс крашения пигментами можно использовать для всех типов волокон, которые устойчивы при температурах, требующихся при этом способе. Это дает возможность получать прочные окраски смешанных тканей в одну операцию. При таком процессе сразу же виден окончательный цвет материала и поэтому его легче подогнать под эталон, чем при классических способах крашения. Большинство пигментов обладают высокой светопрочностью. Прочность к трению, стирке и растворителям зависит преимущественно от типа и стабильности связующего.

Связующие агенты образуют на волокне невидимую пленку, которая обволакивает частицы пигмента и таким образом фиксирует их на волокне. Связующая пленка должна быть эластичной, т. е. не хрупкой и не клейкой, и не должна терять своих свойств при последующих обработках текстиля (стирка, утюжка). Пленка должна быть устойчивой к старению и не должна становиться хрупкой или желтеть под действием света и тепла.

Особенно часто в качестве связующих применяют полиакрилаты. Для получения пленок и окрасок, достаточно устойчивых к мокрым обработкам и к растворителям, вещества, применяемые для пленкообразования, должны быть способны к образованию поперечных связей друг с другом или с другими компонентами. В настоящее время лучшей средой для пленкообразующих считается водная дисперсия.

Пигменты применяют только для крашения штучных изделий, т. е. тканых, вязаных и, возможно, и нетканых изделий; в последнем случае связующее для пигмента служит также и связующим для волокон. Процесс крашения состоит из плюсования, сушки и фиксации.

Подлежащий крашению материал, тщательно освобожденный от различных вспомогательных веществ и равномерно высушенный, плюсуют при комнатной температуре на плюсовочных каландрах, снабженных отжимными вальцами. Привес ткани (за счет впитывания из ванны) должен быть снижен до минимума (60—80%) для предотвращения миграции пигмента во время сушки. Материал должен быть высушен при 80—120 °С сразу же после плюсования. Сушку ведут в воздушной, ширильной или барабанной сушилке, в которой материал наматывается на барабан сначала одной, а потом другой стороной. Очень важно, чтобы материал нагревался равномерно по всей развернутой ширине, так как в противном случае на кромках могут получиться другие

оттенки. После сушки для структурирования связующего проводят термофиксацию, в результате которой окраски приобретают оптимальную прочность. Фиксация обычно проходит при 140°C в течение 5 мин. Ее можно ускорить, повышая температуру.

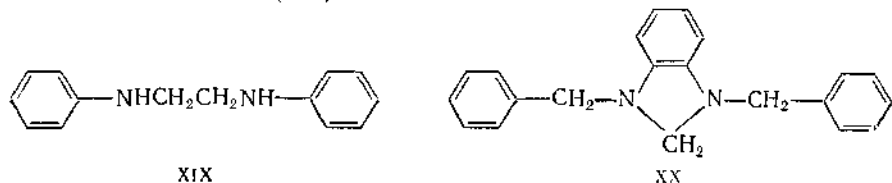
После фиксации процесс пигментного крашения завершается. В отличие от классических процессов, в которых крашение всегда основано на равновесии между содержанием красителя в растворе и на волокне, в этом случае пигмент используется полностью. При крашении пигментами не нужна последующая обработка для удаления незакрепленного или оставшегося на поверхности красителя, который обычно снижает прочность материала к трению.

### Крашение волокон из вторичного ацетата

При крашении ацетатного волокна следует избегать температур выше 70—80°C и присутствия щелочей, так как ацетат легко подвергается гидролизу и при этом теряет блеск, который для него типичен. Во вторичном ацетате большая часть спиртовых гидроксильных групп целлюлозы этерифицирована, и поэтому прямые красители обычно обладают небольшим средством к нему или не имеют его совсем. Поэтому чаще всего для крашения ацетата применяют дисперсные красители. Полученные окраски обладают высокой прочностью (по различным показателям).

**Способ крашения.** Дисперсный краситель, к которому уже добавлен диспергатор, замешивают с водой в пасту при 40—50°C и вносят пасту в красильный раствор, содержащий диспергирующие вещества или мыло и не содержащий свободной щелочи. Процесс крашения продолжается 45—60 мин при 70°C.

Вследствие того что ацетатное волокно адсорбирует нитрозные газы, его окраски, особенно полученные при крашении производными антрахинона, легко поддаются окислительному действию газов. Для противодействия этому эффекту добавляют ингибиторы в прядильный раствор, в красильную ванну или при последующей обработке после крашения. Ингибиторы связывают нитрозные газы за счет основных азотсодержащих групп. Очень хорошим ингибиторным действием обладают *N,N'*-дифенилэтилендиамины (XIX) и бензимидазолидины, например *N,N'*-дибензилбензимидазолидин (XX):



Многие ингибиторы растворимы в воде и применяются так же, как и дисперсные красители.

### Крашение волокон из триацетата целлюлозы

У триацетатных волокон все спиртовые гидроксильные группы этерифицированы, поэтому эти волокна обладают выраженным гидрофобным характером и ведут себя при крашении подобно синтетическим. Их почти всегда окрашивают дисперсными красителями, дающими прочные окраски.

Скорость адсорбции дисперсных красителей зависит от степени набухания волокна. У триацетатных волокон она выше, чем у полиэфирных, но ниже, чем у волокон из вторичного ацетата. Дисперсные красители с высокой прочностью к мокрым обработкам диффундируют внутрь волокна и дают кольцеобразные окраски (если рассматривать поперечное сечение, середина волокна окрашена слабее, чем его периферийная часть). Крашение ведут при высоких температурах. Применение переносчиков (ускорителей набухания) повышает скорость адсорбции, улучшает пенетрацию и обеспечивает полное выщелачивание красителя из ванны при нормальной продолжительности крашения, даже при окраске в глубокие тона.

Термофиксацию триацетата лучше всего проводить после крашения, так как этот процесс снижает средство волокна к красителям. Кроме того, термообработка после крашения повышает стабильность формы тканых или трикотажных изделий за счет перманентной фиксации волокна, что дает возможность получать долговременную плиссировку или гофрировку и улучшает прочность за счет дальнейшей диффузии красителя в волокно.

При проведении поверхностного омыления триацетатного волокна на его поверхности образуется регенерированная целлюлоза (так называемая шелковистая или глянцева отделка, которую проводят перед крашением). В результате этого процесса получается мягкий шелковистый материал с более высокой температурой глажения и высокой прочностью на разрыв, появляется антистатический эффект и улучшается устойчивость окрашенного материала к действию озона. Шелковистую отделку тканых и трикотажных изделий можно проводить только врасправку, так как образование складок может привести к неравномерному омылению поверхности. Процесс может проходить одновременно с промывкой материала от остатков прядильных растворов, предпочтительно при низком модуле ванны с добавлением 2 г/л неионогенного детергента, 3 г/л тринатрийфосфата и 20 мл/л 32,5%-ной каустической соды, в течение 2 ч при 95°C. Степень омыления может быть определена с помощью соответствующих красителей дающих более или менее интенсивное окрашивание регенерированной целлюлозы.

**Способ крашения.** Дисперсный краситель вносят при перемешивании в десятикратное (от его массы) количество теплой воды, содержащей около 2 г/л диспергатора. Дальнейшее разведение проводят теплой водой при 80°C. Материал



погружают при 40—50 °С в раствор, в котором с помощью муравьиной или уксусной кислот отрегулирован рН 4,5—5 и добавлено 1—4 г/л диспергатора и 0—6 г/л переносчика (количество добавок зависит от глубины требуемого тона окраски и модуля ванны). После достижения требуемых рН и температуры добавляют диспергированный краситель и повышают температуру до 85 °С в течение 15—20 мин. Крашение продолжают при этой температуре еще около 20 мин, затем раствор постепенно доводят до кипения. В зависимости от глубины тона окраски продолжительность процесса 1—2 ч. Затем материал хорошо прополаскивают, сушат и подвергают термофиксации сухим нагревом в течение 12—15 с до 205—220 °С или обработкой насыщенным паром в течение 30 мин при 110—125 °С.

**Крашение дисперсными красителями при высоких температурах.** В этом случае переносчик добавляют только тогда, когда крашение ведут для получения глубоких тонов. рН раствора доводят точно до 4,5—5 добавлением муравьиной или уксусной кислоты и прибавляют 0,5 г/л термостойкого выравнивателя. Крашение начинают при 40 °С, затем температуру ванны в течение 30 мин повышают до кипения и в следующие 30 мин доводят до 120 °С. В зависимости от требуемой глубины окраски высокотемпературный процесс продолжается 1—2 ч. В условиях высоких температур термофиксация проходит одновременно с крашением и поэтому никакой дополнительной обработки не требуется.

После термофиксации или по окончании высокотемпературного процесса рекомендуется проводить промывку, во время которой могут быть добавлены ингибиторы для повышения прочности к действию атмосферных газов, а также антистатические средства и смягчители. Промывку ведут с помощью 1—3 г/л неионогенного детергента в течение 30 мин при 50 °С.

**Непрерывное крашение дисперсными красителями по термозольному способу.** В этом процессе красители удобнее применять в форме пасты, так как в таком виде вследствие низкого содержания разбавителя и диспергирующего средства повышается выход красителя на волокно. Плюсовочный раствор содержит  $x$  г/л красителя, 5—10 г/л диспергатора и 1—5 г/л загустителя (например, нейтрального альгината). Материал плюсуют непрерывным способом при 40 °С до приблизительно 60%-ного привеса, затем подвергают промежуточному высушиванию при 100—140 °С с последующей термофиксацией в течение 60 с при 190—215 °С.

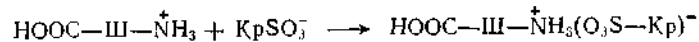
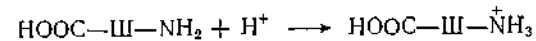
### КРАШЕНИЕ ШЕРСТИ

Для крашения шерсти применяют главным образом кислотные красители, которые с основными группами шерсти образуют солевые связи. В меньшей степени используются также основные красители, цветной катион которых связывается с карбоксильным анионом шерсти. Связывание красителей происходит не только за счет главных и побочных валентностей, но и за счет адсорбции. Для диффузии красителей в волокно очень важна также гистологическая структура шерсти.

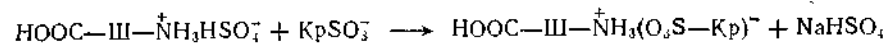
### Периодические методы крашения

Крашение шерсти периодическими методами может проводиться на разных стадиях обработки волокна, а именно: 1) волокно в массе—в машине для крашения пряжи на паковках; 2) камвольная шерсть—в машине для крашения на паковках в виде гребенных лент; 3) пряжа—в машине для крашения пряжи в мотках (материал неподвижен, раствор циркулирует), в машине для крашения пряжи на бобинах; 4) штучные изделия—в красильной барке (по возможности без натяжения), в машине для крашения на навоях. В принципе эти аппараты те же, что были описаны для хлопка (см. стр. 39), но при крашении шерсти всегда следует обеспечить наименьшее механическое натяжение для предохранения шерсти от свойлачивания.

**Кислотные красители.** Шерстяное волокно окрашивается анионными красителями в кислой среде. При этих условиях диссоциация карбоксильной группы шерсти ослаблена, а аминогруппы, присоединив протон, превращаются в ионы аммония, количество которых находится в прямой зависимости от рН красильного раствора. Краситель в воде диссоциирован и его анион электролитически связывается с шерстью за счет ионов аммония. Адсорбция красителя при снижении рН возрастает и достигает максимума при определенном его значении, зависящем от красителя



Крашение проходит в присутствии кислот (серной, муравьиной или уксусной), и, следовательно, в растворе присутствуют анионы кислот, которые, так же как и анионы красителя, могут соединяться с положительно заряженными группами шерстяного волокна. Анионы кислот благодаря своей малой величине быстрее диффундируют в шерстяное волокно и первыми соединяются с катионными группами. Однако цветные кислотные анионы красителя обладают более высоким сродством к положительно заряженным аминогруппам и постепенно вытесняют более мелкие анионы, занимая их место



Ясно, что сродство шерсти к кислотным красителям с возрастанием рН уменьшается. Следовательно, в щелочной среде кислотные красители в большей или меньшей степени могут быть удалены с волокна. Наоборот, кислая обработка шерсти после крашения кислотными красителями в нейтральной среде улучшает прочность к мокрым обработкам.

Кислотные красители заметно отличаются друг от друга по сродству к шерсти. Для предотвращения неравномерности окраски

крашение красителями, имеющими высокое сродство к волокну, следует проводить в менее кислой среде, чтобы уменьшить количество аммониевых ионов. Красители с более низким сродством можно применять в более кислой среде, не рискуя получить неровные окраски.

Красители, крашение которыми ведут в сильнокислой среде, называются хорошо выравнивающимися. Они слабо связаны с шерстяным волокном и поэтому легко переходят с него в раствор.

Красители, применяемые в слабокислой среде, образуют с шерстью более прочную связь, и при крашении ими труднее получить равномерные окраски. Поэтому крашение нужно вести медленно. Однако эти красители дают окраски более прочные к мокрым обработкам, чем хорошо выравнивающиеся красители. С другой стороны, хорошо выравнивающиеся красители дают окраски с более высокой светопрочностью.

Хорошо выравнивающиеся красители. Крашение этими красителями ведут в тех случаях, когда требуется провести крашение за очень короткий промежуток времени, например, если шерсть обладает сильной тенденцией к свойлачиванию; их используют также, если требуется безупречная равномерность окраски и глубина прокрашивания, например при крашении в жгутовой красильной барке различных модных изделий, для которых не требуется высокая прочность к мокрым обработкам.

**Способ крашения.** Краситель замешивают в пасту с небольшим количеством холодной воды и затем растворяют в горячей воде. В красильную ванну добавляют 10—20% (от массы материала) глауберовой соли и 3—4% серной кислоты 96%-ной (начальное значение pH около 1,8). Текстильный материал погружают в ванну, доводят красильный раствор до кипения. Ведут крашение при кипении в течение 0,75—1,5 ч. Затем ванну дают остыть по меньшей мере до 80 °С, после чего материал тщательно прополаскивают и высушивают. Добавление глауберовой соли в кислую ванну способствует выравниванию, так как ионы натрия подавляют диссоциацию красителя и он медленнее выбирается из ванны.

Плохо выравнивающиеся красители. Употребляются для окраски трикотажа и чулочно-носочных изделий, вяляных изделий и пр.

**Способ крашения.** Краситель растворяют тем же способом, что и хорошо выравнивающиеся красители: в красильную ванну добавляют 10—20% глауберовой соли и 3—5% уксусной кислоты 30%-ной (начальное значение pH около 3,5). Материал погружают при 40—50 °С в ванну, постепенно доводят раствор до кипения и продолжают крашение при кипении еще 30—45 мин. В случае необходимости новым добавлением кислоты можно добиться полного истощения ванны.

**Хромировочные красители.** Некоторые анионные красители способны образовывать комплексы с хромом. Эти хромовые комплексы обладают пониженной растворимостью в воде, поэтому их образование приводит к улучшению прочности к мокрым обработкам. В этом случае электростатическая связь между кислотными ионами красителя и аммониевыми ионами шерсти усиливается за счет координационной связи между хромовым комплексом краси-

теля и недиссоциированными аминогруппами шерсти. Благодаря этому достигается особенно хорошая фиксация красителя на волокне и такие окраски обладают высокой устойчивостью к мокрым обработкам. Хромирование оказывает также дубящее действие, поэтому окрашенная таким способом шерсть проявляет высокую устойчивость к действию микроорганизмов. Обработку солями хрома можно проводить тремя различными способами: предварительным, последующим и одновременным (синхронным). Наибольшее распространение получило крашение с последующим хромированием, оно обеспечивает оптимальную прочность окрасок и пригодно для многих красителей.

При крашении с последующим хромированием шерсть сначала окрашивают кислотным красителем, способным образовывать хромовые комплексы, как описано выше, и затем подвергают хромированию в той же ванне, после полного ее истощения. Ванна должна быть сначала охлаждена не менее чем до 70 °С, так как в противном случае может произойти неравномерное хромирование и окисление шерсти. Для хромирования применяют бихромат натрия, хроматы или трехфтористый хром. Комплексы с красителем способны образовывать только трехвалентный хром, и поэтому бихромат и хроматы должны быть сначала восстановлены. В процессе последующего хромирования восстановление происходит за счет самой шерсти, в то время как в других случаях приходится применять органические кислоты, обладающие восстановительным действием. Количество соли хрома зависит от требующейся глубины тона и обычно равно половине количества взятого красителя. Во всяком случае, берут не меньше 0,1% и не больше 3% хромата (от массы материала). После добавления соли хрома раствор в ванне снова доводят до кипения и проводят хромирование при кипении в течение 45—60 мин. Затем материал тщательно прополаскивают и сушат обычным способом.

Такие окраски шерсти являются самыми прочными. Этим способом окрашивают преимущественно ткани для костюмов, пальто, мундиров и др.

**Металлсодержащие красители.** Эти красители делятся на две группы: комплексы 1:1, у которых на одну молекулу красителя приходится один атом металла, и комплексы 2:1, у которых на один атом металла приходится две молекулы красителя. Обе группы удобнее в применении, чем хромировочные красители, так как отпадает процесс хромирования. Кроме того, облегчается подгонка цвета под эталон, так как полученный при крашении оттенок не претерпевает изменений, связанных с дополнительным хромированием.

**Хромсодержащие комплексы 1:1.** Эта группа красителей давно известна. Комплексы хорошо растворимы в воде, и их применение не представляет трудностей. Для получения равномерных окрасок крашение ими следует проводить при относительно

высоком содержании серной кислоты, которое может неблагоприятно сказаться на прочности шерсти, особенно в тех случаях, когда процесс крашения затягивается. Количество серной кислоты можно понизить применением хорошего выравнителя. Эта группа красителей дает окраски более прочные, чем кислотные, но менее прочные, чем хромировочные красители. Хромосодержащие комплексы 1:1 применяются для крашения тканей в средние тона, трикотажной пряжи в глубокие тона, купальных костюмов и т. д.

**Способ крашения.** В красильный раствор добавляют 5—10% серной кислоты 96%-ной (количество серной кислоты зависит от красителя и модуля ванны) и в некоторых случаях выравнитель. Материал помещают в ванну при 40 °С и раствор медленно доводят до кипения. Крашение ведут при кипении в течение 1,5 ч. Окрашенный материал тщательно прополаскивают и сушат обычным способом.

**Металлсодержащие комплексы 2:1.** При крашении красителями этой группы важную роль играет процесс растворения [43], так как растворимость их обусловлена не сульфогруппами, а другими гидрофильными группами, например  $\text{SO}_2\text{NH}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{SO}_2\text{NHCH}_3$  и др. Металлсодержащие комплексы 2:1 менее чувствительны к изменениям pH. Прочность окрасок близка к прочности окрасок, полученных при крашении красителями последующего хромирования, в то время как процесс крашения металлсодержащими комплексами проще и менее опасен для окрашиваемого материала. Прокрашивание красителями этой группы отличается равномерностью и глубиной.

**Способ крашения.** В красильный раствор добавляют 1—3% уксусной кислоты 60%-ной (pH 4—6,5) и около 10% глауберовой соли. Материал быстро погружают при 40—50 °С в красильный раствор с добавлением 1—2% вспомогательного смачивающего средства, прибавляют краситель и после непродолжительного перемешивания доводят раствор до кипения и кипятят в течение 30—45 мин. Окрашенный материал тщательно прополаскивают и сушат.

**Активные красители.** Шерсть окрашивается различными активными красителями методами, специфичными для них. Одной из основных трудностей крашения является получение равномерных окрасок. Процесс ведут с добавлением вспомогательных средств, блокирующих часть сульфогрупп активного красителя и этим облегчающих получение равномерных окрасок. Для этого применяют стабильные четвертичные соединения и диспергаторы. Однако добавление избытка четвертичной соли может привести к снижению растворимости красителя до такой степени, что он выпадает в осадок. Легче проводить процесс с добавлением аминопроводных полиэтиленгликоля, которые только в кислой среде образуют катионы, блокирующие часть кислотных анионов красителя. Количество добавляемых вспомогательных средств зависит от типа, количества красителя и от строения самого вспомогательного средства.

**Способ крашения.** В красильную ванну загружают краситель, вспомогательное средство и 10% глауберовой соли. Устанавливают начальное значение pH около 4—5 с помощью уксусной кислоты, ацетата аммония или другого соединения. Красильный раствор медленно нагревают до кипения и продолжают крашение до полного выбирания красителя из ванны при кипении. Затем красильный раствор немного охлаждают и добавлением аммиака доводят pH раствора до 6—8 (величина pH зависит от характера активной группы). Крашение при этом pH продолжают около 15 мин для полного закрепления красителя, так как активность красителя с повышением pH увеличивается.

Полнота закрепления активного красителя определяет высокие прочности окрасок. При крашении активными красителями часть красителя связывается с волокном подобно кислотному красителю. В зависимости от характера активной группы часть эта может составлять от 5 до 30%, и поэтому в некоторых случаях прочности не соответствуют требуемым показателям, особенно устойчивость к действию щелочного пота, мокрым обработкам и к свойлачиванию. Несмотря на это, полученные окраски отличаются хорошей прочностью к многократной стирке при 50 °С, очень хорошей прочностью к мокрой декатировке и яркостью тонов [44, 45].

### Непрерывный способ крашения камвольной шерсти

В то время как крашение целлюлозных и волокон из синтетических полимеров уже давно ведут непрерывным способом, шерсть все еще главным образом окрашивают периодически. Однако все большее внимание уделяют непрерывному процессу крашения камвольной шерсти.

Особое значение приобрел так называемый коацерватный процесс, основанный на образовании двухфазной системы в пропиточном растворе [46]. Краситель растворяют с добавлением соответствующего вспомогательного коацерванта, например продуктов конденсации жирных кислот и алкилоламинов или алкиларилполигликолевых эфиров, содержащих солюбилизующие группы или без них. К полученному раствору добавляют воду, и он разделяется на две фазы, смешение которых предотвращено добавлением загустителей с минимальным содержанием твердого вещества (например, солюбилизированных продуктов из муки плодов рожкового дерева и др.). Маслянистая фаза содержит большое количество вспомогательного продукта и растворенный краситель, в то время как в водной фазе (или в равновесном растворе) находится немного вспомогательного вещества и практически не содержится красителя. Вспомогательное средство должно обладать высокой смачивающей способностью, улучшать растворимость красителя, облегчать быстрое и равномерное его проникновение в волокно и предотвращать образование нежелательного «морозного узора» (неравномерное распределение красителя в ворсе шерсти, при котором верхушки волокон содержат меньшее количество красителя). При непрерывном способе крашения шерсти требуются четыре операции, а именно: плюсование, запаривание, промывка и сушка.

Ниже приведено несколько рецептур плюсовочного раствора (в г/л), которые могут меняться в зависимости от типа вспомогательного вещества и красителя:

*Кислотные и металлосодержащие красители*

Краситель . . . . .	x
Вспомогательное средство . . . . .	15—30
Уксусная кислота 30%-ная . . . . .	30—40
Загуститель . . . . .	8—12

*Хромировочные красители, которые легко протравляются трехвалентным хромом*

Краситель . . . . .	x
Вспомогательное средство . . . . .	15—30
Трехфтористый хром . . . . .	10—30
Муравьиная кислота 85%-ная . . . . .	30
Загуститель . . . . .	8—12

Камвольную шерсть равномерно плюсоют такой эмульсией. При выходе из жала валов горизонтальных плюсовочных каландров увеличение массы должно составлять 100—120%. Водная фаза адсорбируется волокном, а маслянистая образует вокруг волокна гомогенную пленку. При этих условиях коацерват, содержащий краситель, не имеет сродства к шерсти и поэтому обеспечено равномерное выделение красителя волокном. Фиксация красителя производится обработкой плюсованного материала насыщенным паром. Краситель проникает внутрь волокна во время запаривания. Кислотные и металлосодержащие красители запаривают в течение 10—30 мин при 100°C или 5—20 мин при 108°C, а хромировочные в течение 30—45 мин при 100°C.

Для удаления вспомогательных средств, загустителя и плохо закрепленного красителя окрашенный материал промывают водой при 50°C в моечной машине для дополнительной промывки шерсти. Из моечной машины камвольная шерсть поступает в сушилку.

**Печать «вигуре»** (печатание по гребенной шерстяной ленте). Меланжевую пряжу можно получить смешением волокон (главным образом, шерстяных), окрашенных в разные цвета в массе, в виде чесальных лент или гребенных сортов шерсти. Однако меланж можно получить и непосредственно печатанием по гребенной шерстяной ленте. Процесс ведут следующим образом: на камвольную шерсть, на которой с помощью стальной гребнечесальной машины сделан тонкий начес, наносят поперечные полосы с помощью рельефных печатных валов. Затем материал подвергают запариванию для фиксации красителя, последующей обработке в моечной машине, крутке и вытяжке. Меланж, полученный таким образом, гораздо более однороден, так как каждое отдельное волокно содержит все цветные компоненты смеси.

**КРАШЕНИЕ ВОЛОКОН ИЗ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ****Крашение полиамидных волокон**

**Кислотные красители.** Для крашения полиамидных волокон применяют главным образом кислотные красители различных групп. Механизм крашения основан на диффузии красителя, со-

державшего сульфогруппы, в полиамидное волокно, где происходит солеобразование с концевыми аминогруппами. Если pH устанавливается ниже определенного лимитирующего уровня, то полиамидное волокно адсорбирует большее количество красителя, чем при лимитирующем значении pH. Это объясняется тем, что кислотные красители при pH выше 2 связываются только с концевыми аминогруппами, а ниже этого значения — также и с активированными карбамидными группами (рис. 1.2) [39, с. 503]. Однако, так как краситель при этом связывается с волокном только в сильно-кислой среде, то при уменьшении кислотности он легко сходит с волокна и поэтому такие окраски обладают плохой прочностью к мокрым обработкам.

Характерно, что из широкого ассортимента кислотных красителей, применяемых для крашения шерсти, для крашения полиамидов можно выбрать только несколько, чаще всего являющихся моносulfо-кислотами. Если смешивать красители, имеющие различное сродство к волокну (например, моносulfо-кислоты с дисulfо-кислотами), то краситель с более высоким сродством блокирует адсорбцию красителя с более низким сродством.

Кислотные красители, применяющиеся для крашения полиамидных волокон, отличаются друг от друга эгализирующей способностью и прочностью к мокрым обработкам и, в соответствии с этими двумя характерными признаками, могут быть разбиты на группы. Красители с высокой эгализирующей способностью (т. е. хорошо выравнивающиеся красители) даже при неблагоприятных условиях равномерно окрашивают штучные изделия из полиамидных волокон, но такие окраски менее прочны к мокрым обработкам, чем окраски плохо выравнивающимися красителями. Последние применяют чаще всего для крашения волокон в массе или для крашения на плюсовках. Основным недостатком окрашенных полиамидных материалов, особенно основываемых трикотажных изделий, — это полосатость окраски, которая может быть вызвана различиями в физической (степень вытяжки) или химической (разное число концевых аминогрупп) структуре волокна. Кроме этих двух главных причин появления полосатости, некоторую роль могут играть также номер пряжи, матирующие агенты и механические напряжения, возникающие во время процессов вязания и ткачества. До некоторой степени этот недостаток может быть исправлен применением красителей с высокой эгализирующей способностью или текстильных вспомогательных средств.

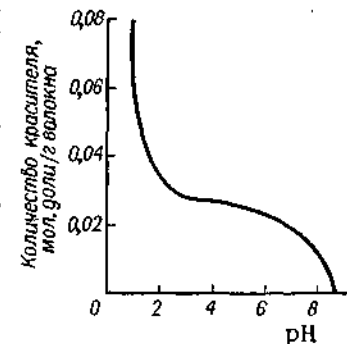


Рис. 1.2. Зависимость адсорбции красителя полиамидом от pH.

Чаще всего используют смеси неионогенных веществ (полиоксиэтилен со степенью полимеризации около 15) с анионоактивными соединениями типа алкилсульфонатов. Действие вспомогательных средств зависит от того, чем вызваны различия в свойствах волокон: физическими или химическими причинами.

**Способ крашения.** Полиамидные волокна чаще всего окрашивают в виде штучных изделий, особенно в виде основовязаных трикотажных изделий. Крашение проводят в красильной барке с модулем ванны от 20:1 до 30:1. Изделие погружают при 40°C в красильную ванну, в которую предварительно добавлено около 2% (от массы изделия) вспомогательного вещества и с помощью уксусной кислоты установлен pH, равный 4,5. Через определенный интервал, требующийся для полного смачивания материала, добавляют кислотный краситель и повышают температуру до кипения в течение 30—45 мин или, если крашение проводят в замкнутых красильных системах, до 115°C. Крашение заканчивается через 1—1,5 ч.

Штучные изделия можно также окрашивать на джигтере. Широко распространен высокотемпературный процесс крашения основовязаных штучных изделий в машине для крашения на навоях при модуле ванны от 4:1 до 8:1. Этот аппарат дает возможность проводить крашение сравнительно больших партий изделий при температурах выше 100°C. В нем одновременно с крашением происходит также гидростабильзация основовязаных изделий.

Для повышения прочности к стирке полиамидных волокон, окрашенных кислотными красителями, проводят последующую обработку таннином или синтетическим дубителем. Например, выкраску выдерживают 20 мин при 65°C в ванне, содержащей 2% таннина (от массы волокна) и 1—2% уксусной кислоты 60%-ной, а затем подвергают дополнительной обработке 1% рвотного камня. Такая обработка таннином — рвотным камнем, по-видимому, приводит к заполнению пор в полиамидном волокне, в результате чего снижается скорость диффузии красителей и повышается прочность к мокрым обработкам.

**Красители для последующего хромирования и металлсодержащие красители.** Для повышения прочностных свойств окрасок краситель закрепляется на полиамидных волокнах в виде хромового комплекса. Наличие хрома в молекуле красителя значительно повышает светопрочность, в то время как образование координационных связей между хромом и полиамидным волокном улучшает прочность к мокрым обработкам.

Крашение с последующим хромированием состоит в окрашивании волокна способными к комплексообразованию кислотными красителями и проведением последующего хромирования кипячением окрашенного материала в течение 1 ч с 3—5% муравьиной кислоты 85%-ной и 0,5—2% бихромата калия. Муравьиная кислота является восстановителем, переводящим шестивалентный хром в трехвалентный. В отличие от шерсти, полиамидное волокно не обладает восстановительным действием, и поэтому необходимо добавление муравьиной кислоты.

При применении металлсодержащих красителей процесс крашения значительно упрощается. Материал сначала смачивают в ванне, содержащей тринатрийфосфат и выравниватель, затем добавляют металлсодержащий краситель и проводят крашение при кипении в течение 1—1,5 ч. Металлсодержащие красители обладают плохой способностью к миграции, поэтому при крашении ими часто образуется полосатость. Во избежание этого следует применять их только для крашения совершенно ровного материала при условиях, способствующих равномерному окрашиванию. Металлсодержащие красители употребляют преимущественно для крашения полиамидного волокна в массе и окраски ковров.

**Дисперсные красители.** При крашении дисперсными красителями получаются очень ровные окраски, но недостаточно прочные к мокрым обработкам. Поэтому красители применяют главным образом для окрашивания изделий в светлые тона, так как здесь прочность к мокрым обработкам не играет важной роли. Наиболее широкое применение дисперсные красители находят при крашении трикотажного женского белья и ковров. С другой стороны, дисперсные красители часто применяют в сочетании с кислотными для получения более равномерных окрасок. Кроме того, создана специальная группа дисперсных красителей с повышенной прочностью к мокрым обработкам.

**Способ крашения.** Промытое полиамидное волокно замачивают в растворе, содержащем 0,5—2 г/л выравнивателя, и затем добавляют дисперсию красителя. После равномерного распределения красителя доводят раствор до кипения и продолжают крашение 60 мин. Если крашение можно проводить при высоких температурах, оптимальная температура крашения равна 105—115°C.

**Процесс избирательного крашения.** Появление полиамидных волокон, обладающих сродством к красителям, позволило значительно расширить гамму расцветок ковров и трикотажных изделий [47, 48]. В принципе различают два типа волокон: 1) волокна с разным сродством к кислотным красителям и окрашивающиеся поэтому в одинаковых условиях в различные оттенки; 2) волокна, модифицированные таким образом, что становятся возможным крашение их не кислотными, а основными красителями. Оба типа волокон равномерно окрашиваются дисперсными красителями. Смеси таких волокон дают возможность получать сложные расцветки в процессе однованюго крашения.

Волокна первого типа выбирают из раствора кислотные красители, второго типа — основные, в то время как первый тип ими лишь слегка подпечивается. Подготовка рисунка при крашении смесей из трех различных волокон при применении дисперсных, кислотных и основных красителей очень сложна и требует большого опыта и умения.

**Многооттеночное крашение.** В процессе многооттеночного крашения на полиамидном волокне получается рисунок, подобный тому, который получается в процессе избирательного крашения.

Принцип этого способа состоит в том, что полиамидную пряжу в мотках окрашивают по длине в различные тона и оттенки, и штучные изделия, полученные из такой пряжи, имеют самые различные расцветки (главным образом, ковры и, в меньшей степени, трикотаж для женской верхней одежды).

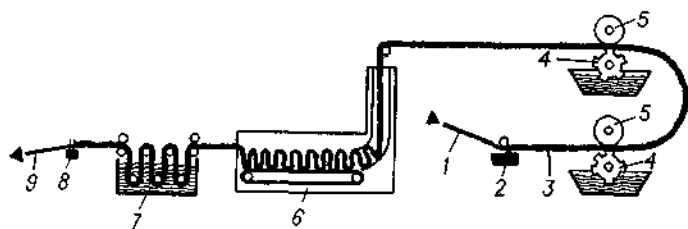


Рис. 1.3. Схема процесса вязания-распускания:

1 — пряжа; 2 — приспособление для вязания; 3 — плосковязаный трикотаж; 4 — ролик для нанесения краски на печатный вал; 5 — нажимные ролики; 6 — зрельник; 7 — моечная машина; 8 — приспособления для распускания вязаного трикотажа; 9 — пряжа.

Для проведения процесса многооттеночного крашения применяют следующие методы.

1. Процесс вязания-распускания. Полиамидную пряжу в свободном ненапрянутом состоянии превращают в плосковязаный трикотаж (рис. 1.3), который также без натяжения плюсюют слегка

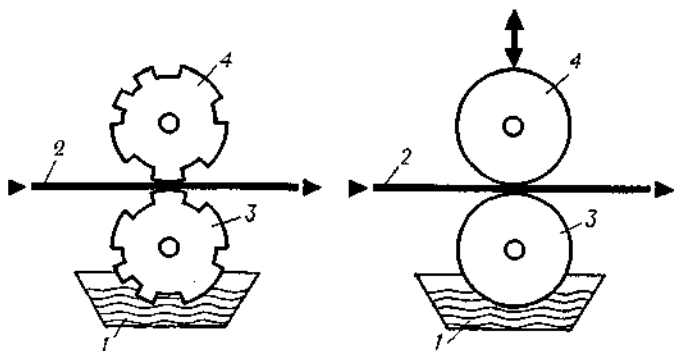


Рис. 1.4. Схема процесса печатания на пряже:

1 — плюсовочный раствор; 2 — пряжа; 3 — ролик для нанесения краски на печатный вал; 4 — нажимные ролики.

загущенным раствором красителя, затем печатают (несколько раз, если нужно), без промежуточного просушивания, поперечные полосы другого цвета и, наконец, подвергают запариванию в течение 5 мин. Затем следует промывка в моечной машине непрерывного действия, после которой вязаный трикотаж распускают.

2. Процесс печатания на пряже. Этот давно известный процесс состоит в том, что на параллельные мотки пряжи наносят поперечные полосы по способу «вигуре» (рис. 1.4). Фиксацию красителя

проводят запариванием, как описано в разделе о непрерывном крашении камвольной шерсти.

3. Инжекторный процесс. На рис. 1.5 изображено избирательное крашение полиамидной пряжи, намотанной на бобины. Крашение проводят с помощью инъекции красильного раствора в разные места на бобинах. Фиксация красителя происходит при запаривании бобин или в процессе холодной накатки.

4. Процесс центрифугирования. Как показано на рис. 1.6, красильный раствор накачивают внутрь перфорированных веретен, которые с помощью резиновых дисков разделены на несколько

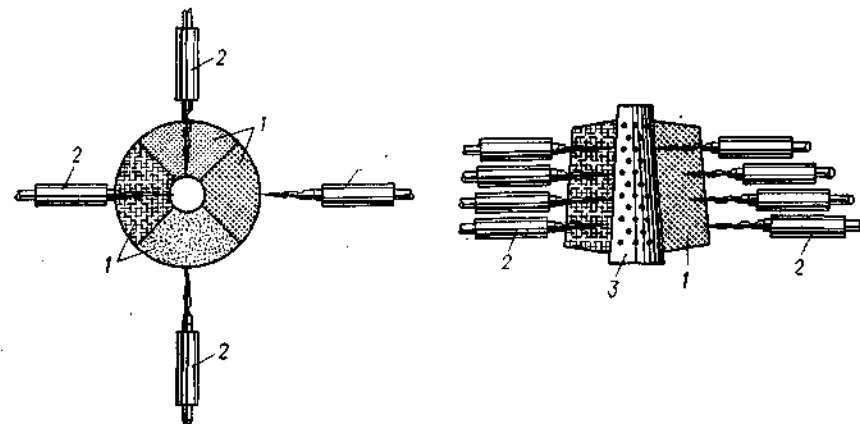


Рис. 1.5. Схема инжекторного процесса:

1 — пряжа; 2 — форсунки с разными красителями; 3 — перфорированные конусные бобины.

сегментов, так что красильный раствор может попасть только в некоторые из них. При центрифугировании раствор выбрасывается наружу. Фиксацию проводят так же, как в инжекторном процессе.

Все эти процессы можно применять не только для полиамидных волокон, но и для других материалов. Красильный раствор должен содержать вспомогательные средства, способствующие фиксации красителей. Применением таких вспомогательных средств можно добиться фиксации даже во время хранения при комнатной температуре. При проведении фиксации запариванием продолжительность обработки паром может быть сокращена. Так как обычно эти процессы проводят для получения очень глубоких тонов и применяют при этом холодные красильные растворы, то для них подходят только хорошо растворимые в воде красители. В процессах 1 и 2 расход красильного раствора очень высок и поэтому следует применять загустители. Для крашения полиамидных волокон этими способами чаще всего применяют кислотные и металлсодержащие красители.

**Непрерывные методы крашения.** Несмотря на широкое распространение окрашенных полиамидных изделий, непрерывный процесс крашения до сих пор применяли только для ворсовых изделий (ковры, дорожки, покрывала). Красильный раствор наносят на полиамидный ковер в соответствующем агрегате и затем фиксируют краситель запариванием в течение 8—12 мин. Нанесение красителя представляет некоторые трудности, так как для предотвращения повреждения ворса нельзя применять плюсовочные каландры. На рис. 1.7 изображены две установки, оказавшиеся достаточно пригодными для осуществления непрерывного крашения.

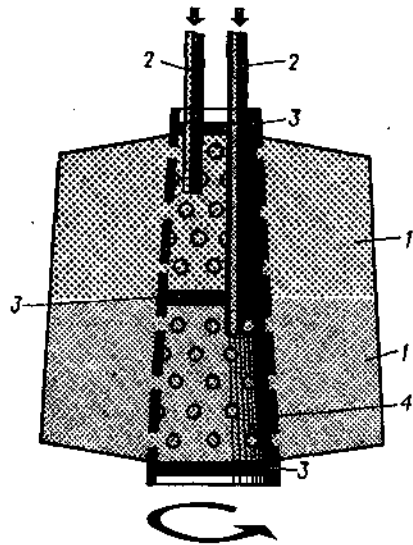


Рис. 1.6. Схема процесса центрифугирования:

1 — текстильный материал; 2 — загрузочные отверстия для красителя; 3 — направляющие пластины; 4 — перфорированная конусная бобина.

скоростью. Фиксация происходит через 3—4,5 мин. Необходимости

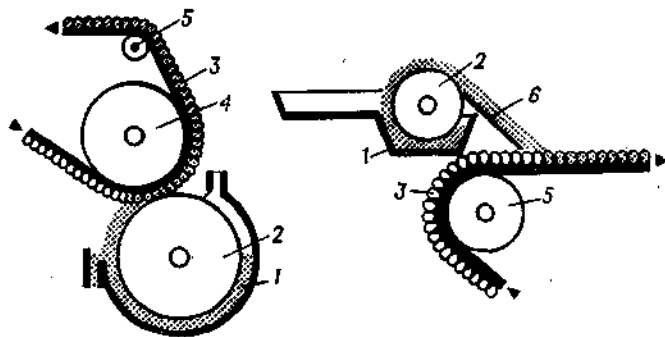


Рис. 1.7. Установка для непрерывного крашения ворсовых ковров:

1 — плюсовочный раствор; 2 — ролики для нанесения краски на печатный вал; 3 — ворсовая ткань; 4 — нажимной ролик; 5 — направляющие ролики; 6 — ракли.

в последующем запаривании нет, и, следовательно, нет и опасности деформации ворса.

Для крашения штучных изделий из полиамидных волокон, например основовязанных изделий, такие установки слишком дороги. В принципе можно проводить непрерывное крашение этих изделий на плюсовочно-запарной установке (см. стр. 54), но при этом потребуется добавление вспомогательных средств для сокращения продолжительности запаривания. Была сделана попытка проведения фиксации перегретым паром. При этом запаривание длится всего 1—3 мин. Однако, несмотря на непродолжительность процесса запаривания, при осуществлении этого метода возникли зна-

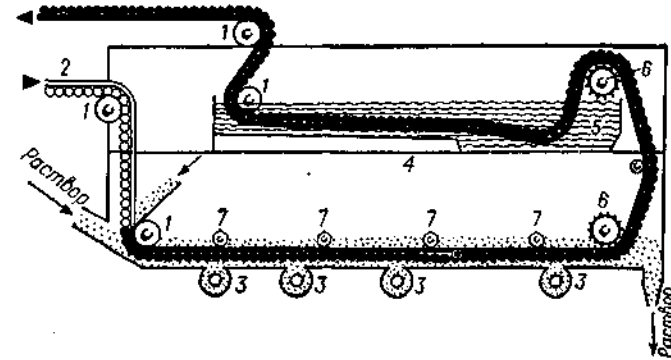


Рис. 1.8. Установка для непрерывного крашения ворсовых ковров:

1 — направляющие ролики; 2 — ковер; 3 — смесители; 4 — пар; 5 — ванна для промывки противотоком; 6 — трепало; 7 — многоугольные ролики.

чительные конструкционные трудности. До настоящего времени термозольный процесс не дал удовлетворительных результатов для окрашивания волокон, что объясняется ухудшением качества волокна (появление жесткости) и низким выходом красителя на волокно.

### Крашение полиэфирных волокон

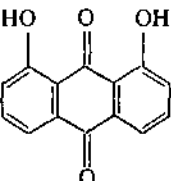
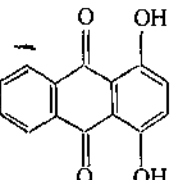
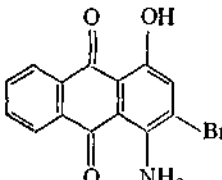
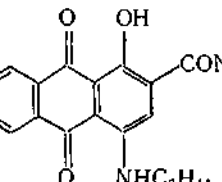
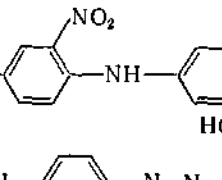


Обычные полиэфирные волокна можно окрашивать только дисперсными красителями. В отличие от других синтетических волокон, при крашении полиэфиров необходимо увеличить скорость диффузии красителей внутрь волокна, чего можно достичь повышением температуры крашения и добавлением специальных вспомогательных средств.

Коэффициент диффузии обычных дисперсных красителей в полиэфирное волокно от  $0,2 \cdot 10^{-10}$  до  $3,7 \cdot 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/мин (табл. 1.3).

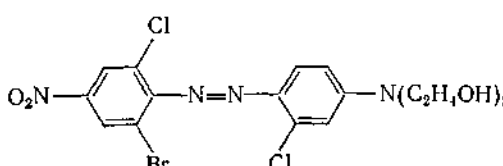
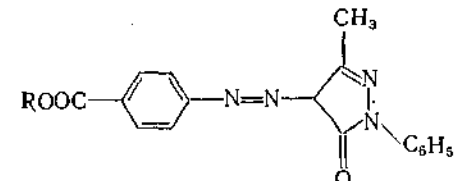


Таблица I.3

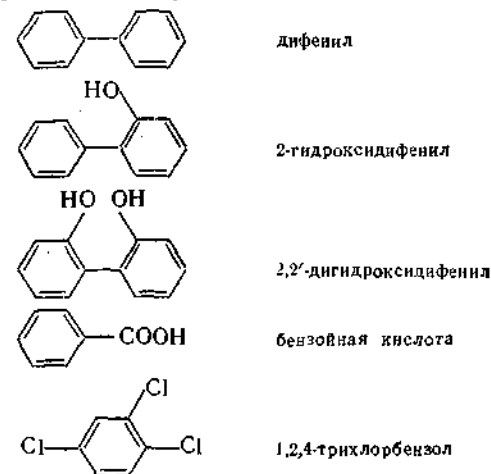
## Коэффициенты диффузии дисперсных красителей в полиэфирные волокна

Краситель	Молекулярная масса	Коэффициенты диффузии красителя $D \cdot 10^{10}$ , см <sup>2</sup> /мин		
		без переносчика	с бензойной кислотой	с трихлорбензолом
	240	3,7	78 ± 10%	107 ± 10%
	240	366	140 ± 40%	85
	318	1,7	57	200 ± 10%
	366	1,0 ± 20%	11 ± 10%	9,2 ± 20%
	288	2,05	37	130 ± 20%
	269	0,36	14	170 + 10%
				

Продолжение

Строение красителя	Молекулярная масса	Коэффициенты диффузии красителя $D \cdot 10^{10}$ , см <sup>2</sup> /мин		
		без переносчика	с бензойной кислотой	с трихлорбензолом
	487	0,36	14	14 ± 10%
	336	0,2 ± 40%	7 ± 10%	6,5 ± 10%

Коэффициент диффузии при 100 °С можно значительно увеличить добавлением вспомогательных средств (переносчиков). В качестве переносчиков применяются:



Повышение температуры до 125 °С также заметно увеличивает диффузию красителя и делает ненужным добавление переносчика (процесс крашения при высоких температурах).

Полиэфирное волокно окрашивают либо в массе, либо в форме полиэфирной пряжи на бобинах, либо в виде штучных изделий. Кроме применения в виде текстурированных филаментных нитей,



100%-ное полиэфирное волокно применяется редко. Оно главным образом встречается в смесях с хлопком или вискозным штапельным волокном. При крашении этих смесей недопустима подцветка целлюлозного волокна дисперсным красителем, и поэтому необходимо специально подбирать красители.

Для окраски волокна в массе и пряжи могут применяться красильные аппараты, описанные выше (см. стр. 23), с циркуляцией жидкости через материал. В закрытых красильных машинах (автоклавах) можно повышать температуру до 125—130 °С и вести крашение без переносчиков.

При выборе красителей для полиэфирных волокон особое внимание следует обратить на прочность к сублимации. Диффузия дисперсных красителей, необходимая в процессе крашения, является недостатком при любой горячей обработке окрашенного полиэфирного материала, так как краситель, не связанный с каким-либо активным центром, снова диффундирует с волокна. Это свойство проявляется во время любой последующей горячей обработки окрашенного материала как во время его изготовления (термофиксация, плиссировка, декатировка), так и при его употреблении (утюжка, повторная плиссировка).

С1 Дисперсный красный 60 обладает очень плохой устойчивостью к сублимации, С1 Дисперсный красный — средней, а С1 Дисперсный красный 132 — очень хорошей. Высокостойкие к сублимации красители нуждаются в добавлении большего количества переносчиков или в более длительном крашении при высоких температурах. Если полиэфирный материал неравномерен, т. е. имеет участки разной плотности или степени вытяжки, то это становится особенно заметным в тех случаях, когда для его окраски применяют красители с низкой скоростью диффузии, т. е. с высокой стойкостью к сублимации. На стр. 73 приведены вещества, которые чаще всего применяют в качестве переносчиков. Все они являются ароматическими соединениями.

Как уже указывалось, действие переносчиков основано на повышении скорости диффузии красителей в волокно. Переносчики различаются по степени эффективности и по влиянию на прочность окрасок, например светопрочность. Эффективность связана с равновесным их распределением между раствором и волокном, которое в особо благоприятных случаях должно быть заметно сдвинуто в сторону волокна.

**Способы крашения.** Независимо от того, на какой стадии обработки находятся полиэфирные волокна, их обычно окрашивают одним из двух методов. В первом случае крашение ведут в присутствии переносчиков. Красильный раствор содержит  $x$  г/л дисперсного красителя, 2—3 г/л диспергирующего агента и 2—4 г/л переносчика. При окраске в глубокие тона количество переносчика иногда необходимо повысить до 8 г/л. Температура крашения 98 °С, рН 4,5—5. Во втором случае крашение ведут при высокой температуре также при рН 4,5—5, но добавляют еще около 1 г/л специального диспергирующего средства, устойчивого при высоких температурах. Продолжительность крашения зависит от требуемой глубины оттенка и равна 1—2 ч.

**Крашение текстурированных полиэфирных волокон.** Как уже указывалось (см. стр. 30), все чаще для изготовления верхней одежды применяют текстурированные полиэфирные волокна. Их окрашивают либо в виде пряжи на бобинах, способных сгибаться в осевом направлении, либо в форме куличей в машине для крашения пряжи на паковках, либо в виде штучных изделий без натяжения в красильной барке. При крашении всех видов текстурированных волокон требуется защитная обработка материала для сохранения его высокой объемности.

Кроме того, при крашении текстурированного полиэфирного материала необходимо помнить, что любая, даже совсем небольшая неравномерность, получившаяся при фиксации пряжи или во время процесса вязания, после крашения станет гораздо более заметной, так как она, в первую очередь, скажется на скорости диффузии красителя в материал. Эти затруднения можно преодолеть подбором соответствующих красителей, причем предпочтение отдается тем красителям, которые обладают более высокой диффузионной способностью. Добиться равномерности окрасок можно также продолжением крашения при высоких температурах и увеличив продолжительность процесса (например, предпочтительно 125 °С; 2,5 ч).

**Термозольный процесс.** Специально для полиэфирных волокон был разработан и сейчас широко распространен термозольный метод непрерывного крашения полиэфирных волокон и их смесей с другими волокнами [26, с. 710]. Крашение по этому способу проводят следующим образом: штучные изделия из полиэфира или его смесей плюсоют дисперсными красителями, сушат и затем подвергают термической обработке в течение 30—60 с при 190—215 °С.

Во время термической обработки, при которой одновременно происходит и стабилизация волокна, дисперсный краситель диффундирует в полиэфирное волокно. Если крашение полиэфирных волокон ведут обычным методом выбора красителя из ванны, то фактором, определяющим скорость всего процесса крашения, является скорость диффузии красителя в волокно. В термозольном способе скорость диффузии настолько велика, что скорость крашения зависит только от пенетрации красителя на поверхность волокна, которая находится в прямой зависимости от величины частиц красителя. Поэтому следует препятствовать агрегации частиц во время термической обработки добавлением соответствующих вспомогательных средств. Чем мельче частицы красителя в дисперсии в начале и в течение всего процесса, тем интенсивнее идет крашение [49].

При подборе смеси красителей для термозольного процесса нужно знать зависимость интенсивности окраски от температуры. На рис. 1.9, а изображены кривые фиксации двух красителей, у которых оптимум фиксации достигается при совершенно разных условиях. В этом случае самая незначительная разница температур на

разных концах установки может привести к различным оттенкам окрашиваемого материала. С другой стороны, у двух красителей, кривые фиксации которых показаны на рис. 1.9, б optimum фиксации достигается при одинаковых условиях и они закрепляются на волокне в равных соотношениях даже при самых неблагоприятных условиях.

В качестве аппаратуры для проведения термозольного процесса можно использовать сушильно-ширильную машину или воздушную сушилку. Однако для этого процесса было сконструировано и специальное оборудование. В одном случае используются перфорированные цилиндры. Ткань, предпочтительнее всего смесь полиэфира с хлопком, после плюсования и предварительного высушивания протягивают над цилиндрами, и через нее просасывается в цилиндры воздух, нагретый до 190—210 °С.

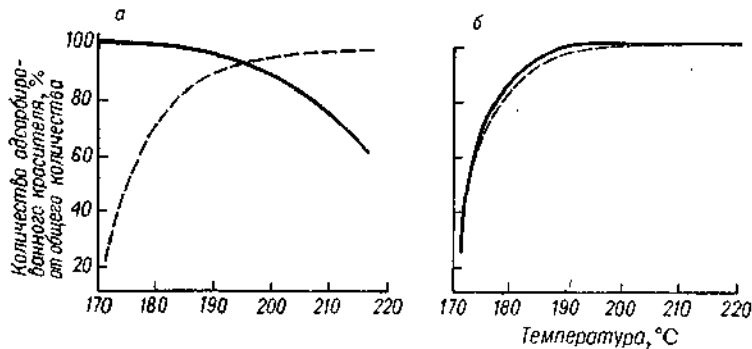


Рис. 1.9. Кривые адсорбции полиэфирным волокном двух дисперсных красителей с различными (а) и одинаковыми (б) optimumами фиксации.

Можно также проводить фиксацию контактным нагревом на металлических барабанах. В этом случае материал быстро пропускают над металлическими барабанами, нагретыми до 240 °С с помощью масла или газа. С нагретой поверхностью попеременно контактирует то одна, то другая сторона материала.

**Крашение смесей полиэфира с хлопком.** Большая часть полиэфирного волокна выпускается в продажу в виде смесей с хлопком или другими целлюлозными волокнами. Наиболее распространены смеси из 65 ч полиэфира и 35 ч хлопка или вискозного штапельного волокна, но в настоящее время часто применяют и смеси 50 : 50. При крашении смесей с помощью процесса выбирания красителя из ванны сначала окрашивают полиэфирное волокно дисперсными красителями, а затем целлюлозное — прямыми, активными или кубовыми красителями.

При выборе дисперсного красителя для крашения смеси волокон необходимо убедиться в том, что он окрашивает только по-

лиэфирное волокно и оставляет целлюлозу практически неокрашенной, так как в противном случае ухудшится прочность полученных окрасок. Существуют методы крашения обеих составных частей смеси одновременно с помощью процесса выбирания красителя из ванны, причем и дисперсный и прямой красители окрашивают из одной ванны. Для активных красителей требуется двухступенчатый процесс, так как щелочной агент, необходимый для фиксации активных красителей, можно добавлять только после фиксации дисперсных красителей.

Для крашения этих смесей непрерывным способом применяют комбинированный термозольно-плюсовочно-запарной метод. Установка состоит из плюсовочных каландров, аппарата для предварительного высушивания, сушильного оборудования, термозольного оборудования, аппретурного каландра и моечной машины. Пропитку дисперсным красителем и красителем для целлюлозного волокна (обычно кубовым или активным) проводят на первом плюсовочном каландре. После термозольной обработки на вторых плюсовочных каландрах наносят средство для фиксации красителя на хлопке — кубовые красители закрепляют щелочью и диэтионитом натрия, а активные — только щелочью. Затем материал поступает в аппарат для запаривания, где и происходит фиксация красителя на целлюлозной компоненте. Последующая обработка зависит от того, какой тип красителя был применен (см. стр. 38). Можно подобрать дисперсные и активные красители так, чтобы стал возможным одностадийный процесс, когда дисперсные и активные красители наносят вместе с щелочью на первых плюсовочных каландрах, а фиксация происходит в термозольной установке. Состав красильного раствора (в г/л):

Паста дисперсного красителя . . . . .	0—100
Активный краситель . . . . .	0—40
Бикарбонат натрия . . . . .	5—10
Мочевина . . . . .	60—100

Материал плюсуют, сушат и подвергают термозольной обработке в течение 60 с при 180—215 °С (температура зависит от типа дисперсного красителя).

**Полиэфирные волокна, модифицированные кислотами.** В промышленности разработан способ получения полиэфирных волокон, содержащих кислотную группу, т. е. способных окрашиваться не только дисперсными, но и основными красителями. Модифицированные таким образом полиэфирные волокна применяют большей частью в смесях с обычными полиэфирными волокнами, так как при этом упрощается крашение штучных изделий или пряжи в разные цвета. Крашение ведут группой основных красителей, предназначенной для полнакрилонитрильных волокон, но, нужно заметить, что светопрочность окрашенных этими красителями мо-

дифицированных полиэфирных волокон несколько ниже, чем у полиакрилонитрильных. С помощью специальных диспергаторов можно окрашивать смеси модифицированных и обычных полиэфирных волокон дисперсными и основными красителями в одной ванне.

### Крашение полиакрилонитрильных волокон

Полиакрилонитрильные волокна окрашивают главным образом основными красителями. Для получения самых светлых тонов применяют дисперсные красители, но при крашении в более глубокие пастельные тона прочность окрасок, особенно к мокрым обработкам и трению, ухудшается.

Полиакрилонитрильные волокна окрашивают на разной стадии их обработки: 1) в массе — чаще всего для ковровых и мебельных тканей; 2) в форме пряжи — на бобинах, главным образом при получении пестротканых изделий; 3) в виде пряжи в мотках — этот способ особенно широко распространен для окрашивания высокообъемной пряжи, которая подвергается усадке во время процесса крашения или непосредственно перед ним (из объемной пряжи изготавливают женскую одежду — пуловеры, свитера и т. д.); 4) в виде штучных изделий — изделия окрашивают в красильной барке или в машине для крашения на навоях при высоких температурах; однако следует принять меры для предохранения изделий от натяжения или сжатия, так как может произойти их необратимая деформация.

**Катионные красители.** Полиакрилонитрильные волокна способны выбирать катионные красители из раствора и образовывать с ними прочную связь за счет солеобразования внутри волокна. На концах полимерных цепочек полиакрилонитрила находятся кислотные группы ( $-\text{SO}_3\text{H}$  и  $-\text{OSO}_3\text{H}$ ); кроме того, при полимеризации добавляют небольшие количества кислотных мономеров для повышения сродства к красителям [50]. Адсорбция красителя волокном находится в прямой зависимости от числа кислотных групп на концах цепи или от длины цепочки: чем больше кислотных групп, тем выше количество связанного красителя. Прежде чем катионный краситель попадает к способным связаться с ним группам, он должен адсорбироваться поверхностью волокна (за счет электростатических сил), раствориться в субстанции волокна и диффундировать к связующим группам. После того как катионный краситель проникнет внутрь волокна, прочность окраски к мокрым обработкам и трению значительно увеличится.

Характерная особенность крашения полиакрилонитрильных волокон заключается в том, что волокно начинает выбирать краситель только при температуре выше определенного значения критической температуры. Во всех случаях эта температура выше  $85^\circ\text{C}$ ,

и поэтому красильную ванну можно быстро нагреть до этой температуры, а затем медленно довести до кипения. Скорость адсорбции красителей полиакрилонитрильными волокнами быстро возрастает, как только температура превысит критическую. Если ее повышают слишком быстро, то циркулирующий красильный раствор прогреется неодинаково и окрашивание может получиться неровным, так как краситель будет предпочтительнее выбираться теми участками волокна, где температура выше.

Получение равномерных окрасок затруднено еще и тем, что последующее выравнивание за счет миграции красителей внутрь волокна или от волокна к волокну происходит очень медленно или не происходит совсем. Поэтому необходимо проводить крашение таким образом, чтобы гарантировать ровное распределение красителя на волокне с самого начала процесса.

Отдельные красители отличаются друг от друга по сродству к полиакрилонитрильным волокнам. У красителей с высоким сродством сравнительно небольшой коэффициент диффузии, и они не способны выравниваться после того, как связались с волокном, т. е. они совсем не мигрируют. Красители с низким сродством остаются до некоторой степени в состоянии равновесия с красильным раствором, т. е. они проявляют некоторую тенденцию к миграции. С другой стороны, красители, имеющие высокое сродство к волокну, способны вытеснить красители со слабым сродством из их положений на волокне или заблокировать их, поэтому при подборе смеси красителей для полиакрилонитрильных волокон необходимо, чтобы они имели одинаковое сродство к волокну.

Можно улучшить эгализирующую способность красителей применением так называемых замедлителей крашения. Замедлители крашения могут быть катионоактивными или анионоактивными. Катионоактивные замедлители фактически представляют собой бесцветные основные красители. Они выбирают волокном из ванны прежде, чем краситель, и блокируют анионные группы волокна, которые становятся доступными для красителя только спустя некоторое время. Красители, имеющие высокое сродство к волокну, естественно, вытесняют замедлитель скорее, чем красители, у которых сродство такое же как у замедлителя, или ниже, чем у него.

Однако недостатком катионоактивных замедлителей является определенное блокирующее влияние, в результате которого в их присутствии нельзя получать глубокие тона. Это особенно заметно при проведении повторного крашения (перекрашивания), если ткань, окрашенная в средние тона в присутствии катионоактивных замедлителей, должна быть перекрашена в темно-синий или черный цвет. Часть сульфогрупп волокна заблокирована замедлителем и поэтому повторное добавление красителя не дает возможности получить требуемый темно-синий или черный цвет. В этих случаях

целесообразнее удалить замедлитель с волокна с помощью неионогенных и анионоактивных вспомогательных средств и связать его вне волокна в водном растворе. Более изящным методом, однако, является применение замедлителей, способных омыляться и уступать свое место красителю, теряя при этом свое замедляющее действие по мере продолжения крашения.

Замедляющее действие оказывают также и анионные поверхностно-активные вещества, которые применяют вместе с неионогенными соединениями. Анионоактивные вещества образуют с катионными красителями электрически нейтральные вещества, осаждение которых предотвращает присутствие неионогенных веществ. В зависимости от степени диссоциации электрически нейтральных продуктов присоединения красителя и анионоактивного замедлителя, в красильном растворе содержится большее или меньшее количество связанного красителя в виде катионов, которые выбираются волокном [51].

Замедляющее действие этих веществ основано поэтому на постоянном замедленном регулировании содержания катионного красителя в красильном растворе, из которого он может быть извлечен волокном.

Значительное преимущество такого способа — в отсутствии блокировки внутри волокна. С другой стороны, отдельные красители очень сильно отличаются друг от друга в зависимости от константы диссоциации комплекса, и только небольшое число катионных красителей пригодно для применения в смесях в присутствии этого типа замедлителя.

**Способ крашения.** Для крашения полиакрилонитрильного волокна в массе или в виде пряжи на бобинах предложена следующая рецептура (в %):

Катионный краситель . . . . .	x
Ацетат натрия . . . . .	0,5—2
Уксусная кислота 60%-ная . . . . .	3—1
Сульфат натрия безводный . . . . .	4—2
Неионогенное вспомогательное средство . . . . .	0,5—1
Замедлитель . . . . .	2,5—0

Раствор перемешивают в течение короткого времени при 70 °С, добавляют краситель и повышают температуру за 45 мин. до 115—120 °С. При этой температуре продолжают крашение еще 1—2 ч (продолжительность процесса зависит от требуемой глубины оттенка), затем ванну постепенно охлаждают до 80 °С и проводят промывку при 60 °С сильной струей воды до тех пор, пока промывная вода не станет бесцветной.

При крашении полиакрилонитрильной высокообъемной пряжи в мотках нужно подвесить мотки таким образом, чтобы во время процесса не создавалось излишнего давления на шпильки, которое могло бы вызвать деформацию. Усадка и крашение могут проводиться одновременно. В красильный раствор (та же рецептура, что и при крашении пряжи на бобинах) при 85 °С вносят пряжу и перемешивают 5 мин. При этом заканчивается процесс усадки. Затем ванну нагревают за 45 мин. до 95—98 °С, и при этой температуре ведут крашение 1—2 ч (в зависимости от требуемой глубины оттенка). Полиакрилонитрил выше 60 °С проявляет повышенную термопластичность, поэтому ванну следует охлаждать медленно для предотвращения деформации волокна.

Штучные изделия из полиакрилонитрильного волокна можно окрашивать в красильных барках. Красильный раствор готовят, как указано выше. Крашение начинают при 50 °С, затем в течение 10—15 мин повышают температуру до 85 °С и затем медленно и равномерно доводят ее до 95—98 °С. Процесс продолжается 0,75—2 ч при этой температуре, затем ванну очень осторожно охлаждают.

Полиакрилонитрильный жгут можно окрашивать периодическим способом в цилиндрических котлах, аналогично крашению камвольной шерсти. Но существует и непрерывный метод крашения полиакрилонитрильного жгута в специально сконструированном для этого аппарате, который дает возможность проводить обработку изделий практически без натяжения (рис. 1.10).

Жгут из полиакрилонитрила сначала проводят через барку, содержащую слегка загущенный красильный раствор, и затем отжимают с помощью двух резиновых валов до определенного привеса. Затем жгут спускают в запарную тоннельную камеру, в которой он остается около 3—5 мин, поднимают вверх с помощью медленно двигающейся рамки и проводят через горизонтальную запарную камеру. При прохождении камеры волокно не подвергается никакому механическому воздействию, так как жгут просто лежит на рамке.

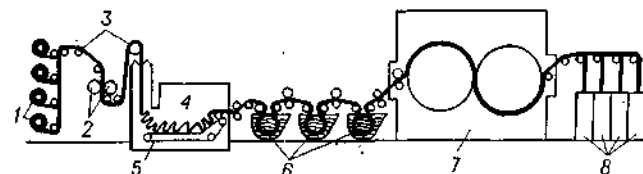


Рис. 1.10. Установка для непрерывного крашения полиакрилонитрильного жгута:

1 — жгут; 2 — вертикальный плюсовочный калаандр; 3 — направляющие ролики; 4 — запарная камера; 5 — решетка; 6 — моечные установки; 7 — сушильные барабаны; 8 — чаны для укладки жгута.

После запаривания в течение 12 мин жгут осторожно вытягивают, быстро охлаждают и промывают в моечной машине. Такой способ крашения жгута сохраняет извитость материала, что очень важно для последующего процесса прядения. Красильный раствор содержит (в г/л):

Катионный краситель . . . . .	x
Вспомогательное средство для улучшения растворимости красителя . . . . .	0,5 x
Неионогенное диспергирующее средство . . . . .	5
Мочевина . . . . .	30—50
Загуститель на основе муки из плодов рожкового дерева . . . . .	3—5

**Крашение смесей полиакрилонитрильных волокон с другими волокнами.** Полиакрилонитрильные волокна редко употребляют в смеси с другими волокнами. Но если все же смеси получают, то обычно в них входят вискозное штапельное волокно и в некоторых случаях полиэфирные волокна и вискозный или целлюлозный штапель. Смесей полиакрилонитрильных волокон с вискозным штапелем применяют для изготовления женского платья. Штучные изделия окрашивают в красильных барках или на установке для крашения штучных изделий при высокой температуре; при этом сначала окрашивают полиакрилонитрильное волокно катионными

красителями по рецептуре, приведенной на стр. 80, а потом целлюлозное специально подобранными прямыми красителями.

Можно проводить крашение красителями обеих групп из одной ванны с добавлением соответствующих вспомогательных средств, если только это не скажется на глубине оттенка. В любом случае крашение следует проводить без натяжения или сжатия материала. Оптимальные условия создаются при крашении в красильной барке. Если же крашение ведут в специальной установке на навоях при высокой температуре, то рекомендуется промывку вести в красильной барке, так как при этом намного улучшается качество ткани.

Смеси из полиакрилонитрила и хлопка употребляют для получения плюшевых изделий с изнанкой из хлопка и ворсом из полиакрилонитрильных волокон. Такие изделия лучше всего окрашивать в красильной машине с звездной рамой, в которой натяжение сведено до минимума. Эта машина состоит из открытого сосуда, напоминающего по форме машину для крашения на паковках, в котором содержится красильный раствор. Звездная рама представляет собой две спирали из нержавеющей стали с крючками, присоединенными к центральному стержню. Одна из них приспособлена для захватывания тканей разной ширины. Ткань прикрепляется к крючкам по направлению от внутренней к наружной стороне спирали. Нагруженную звездную раму погружают в красильный раствор и обеспечивают равномерность окрашивания легким движением рамы вверх и вниз в течение всего красильного цикла.

Модуль ванны при этом способе крашения очень высок (около 40:1), поэтому процесс крашения длительный, а часть красителя остается невыбранной из ванны. Для смесей хлопка и полиакрилонитрила наилучшим является однованный способ крашения основными и прямыми красителями с добавлением неионогенных и анионоактивных вспомогательных веществ.

Смесь из полиакрилонитрильных и полиэфирных волокон применяют в некоторых случаях для получения прочных к стирке материалов для мужских и женских костюмов. Крашение их лучше всего проводить в механической барке или в машине для крашения штучных изделий при высоких температурах. Для получения светлых и средних тонов можно употреблять катионные и дисперсные красители в одной ванне. Для более темных тонов рекомендуется сначала провести крашение того волокна, для которого требуется меньшее количество красителя, а затем уже окрашивать другое волокно.

Можно также получать смеси трех видов волокон — из полиакрилонитрила, полиэфира и хлопка или вискозного штапеля. Такая смесь содержит 33% каждого вида волокна. Добавление в смесь волокон целлюлозы сильно осложняет крашение по сравнению со смесью только синтетических волокон. Ткани из таких

тройных смесей применяют главным образом для изготовления женской верхней одежды. Крашение их лучше всего проводить в красильной барке, причем сначала окрашивают полиакрильное и полиэфирное волокна описанным выше способом, а потом целлюлозное прямыми красителями. Однако если можно провести термозольный процесс в условиях, обеспечивающих предохранение волокна от разрушения, то можно сначала окрасить полиэфирную компоненту дисперсными красителями с помощью термозольного метода. Но в этом случае крашение полиакрилонитрильной и целлюлозной компонент следует вести в красильной барке для улучшения качества ткани.

### Полиуретановые эластомерные волокна

Около 90% выпускаемых в настоящее время промышленностью эластомерных волокон, применяют для изготовления корсетных изделий, которые состоят из 20—30% полиуретана, представляющего собой «ядро», покрытое 80—70% полиамида. Поэтому важное значение приобрели прочные окраски смесей полиамидных и полиуретановых эластомерных волокон, для получения которых требуются следующие процессы: релаксация\* и запаривание; предварительная обработка; крашение или оптическое отбеливание; сушка; апретирование. На всех стадиях процесса необходимо принимать следующие меры предосторожности: максимальное отсутствие натяжения; температура не выше 100—105 °С; никаких последующих обработок солями металлов или соединениями, выделяющими хлор; заключительная обработка смолами в отсутствие катализаторов — солей металлов.

Одним из важнейших факторов является достаточная релаксация изделий. Можно ожидать усадки волокна на 20—30%. Материал пропускают на бесконечной металлической ленте с высокой скоростью над запарной пластиной или погружают в роликтовую красильную машину с кипящим раствором. Важное значение имеет удаление текстильных вспомогательных средств перед началом крашения. Для удаления анионных вспомогательных средств материал промывают в фосфатно-щелочной ванне, содержащей анионоактивный детергент (4—8 г/л при низком модуле ванны), в течение 1—1,5 ч при 85 °С. При наличии катионных вспомогательных средств материал промывают при pH 5 примерно 1—3 г/л неионогенного детергента в течение 0,5 ч при 85 °С, после чего процесс повторяют, переменяв раствор.

Для окрашивания полиуретановых волокон, покрытых полиамидом, пригодны различные группы красителей, особенно

\* Релаксация — уменьшение внутреннего напряжения с изменением ориентации молекул волокна. — *Прим. редактора.*

металлсодержащие, дисперсные и хромировочные (для последующего хромирования) и, в меньшей степени, кислотные красители.

Металлсодержащие красители применяют без специальных вспомогательных веществ. Крашение ведут на обычном оборудовании. Практически прочные окраски получены на полиамидных и полиуретановых эластомерных волокнах. Недостатком этой группы красителей является сравнительно высокая зависимость степени окрашиваемости от любой неровности волокна, благодаря которой дефекты волокна становятся особенно заметными. Прочность полученных окрасок большей частью соответствует обычным стандартам.

Для окрашивания дисперсными красителями используют обычные для них методы. Эти красители дают прочные окраски, но устойчивость окрасок к мокрым обработкам недостаточна, поэтому дисперсные красители применяют только для получения светлых и средних тонов.

Красители для последующего хромирования дают прочные окраски, но процессы крашения и последующего хромирования очень длительны и неблагоприятно сказываются на технологических свойствах эластомерных волокон. Эти окраски не могут быть вытравлены без разрушения полиуретана. Хромировочные красители пригодны не для всех типов эластомерных волокон, так как многие из них способны связывать хром.

При крашении кислотными красителями трудно получить прочные окраски, так как полиамидное и полиуретановое волокна отличаются друг от друга по своему средству к красителям, способности связывать кислоты и по скорости крашения. Эти различия иногда появляются в результате предыдущих обработок на рашель-машине (основовязальная машина) или на чулочной вязальной машине.

Разницу в средстве к красителям полиамидов и полиуретанов можно в значительной степени корректировать соответствующим подбором красителей, вспомогательных средств и способов крашения. Вспомогательные средства должны обладать средством и к волокну и к красителю.

Для преодоления различий в способности связывать краситель были сделаны попытки осаждения кислотного красителя с помощью катионных вспомогательных средств и применения выпавшего в осадок красителя в нерастворимой дисперсной форме.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kunststoffberater, 15, 252 (1970). — 2. N. Normann. Textile Res. J., 33, 711 (1963). — 3. A. Frey-Wyssling. Science, 119, 80 (1954). — 4. H. Ruck. Faserforsch Textiltech., 14, 146, 171, 233 (1963). — 5. A. Parisot. Bull. Inst. Textile France, 93 7 (1961). — 6. R. Colbran, G. Davidson. J. Textile Inst. Trans., 52, T73—T78 (1961). — 7. U. Rössner. Deut. Textiltech., 16, 304 (1966). — 8. B. Porter, W. Goynes. Textile Res. J., 34, 467 (1964). — 9. D. Jones. Textile Res. J., 34, 257 (1964). — 10. B. Dorset. Textile Mfr., 92, 189, 1097 (1966).

11. J. Frick. Am. Dyestuff Repr., 56, 684 (1967). — 12. S. Vail. Melliand Textilber., 47, 402 (1966). — 13. G. Gentola. Melliand Textilber., 44, 551 (1963). — 14. W. Bandel. Melliand Textilber., 42, 185 (1961). — 15. E. Bendit, M. Feughelman. Encycl. Poly. Sci. Technol., 8, 1 (1968). — 16. J. Caldwell, S. Leach, A. Meschers, B. Milligan. Textile Res. J., 34, 627 (1964). — 17. A. Farnworth. Am. Dyestuff Repr., 49, 996 (1960). — 18. B. Dorset. Textile Mfr., 91, 249 (1965). — 19. H. Rouette. Textil-Praxis, 23, 254 (1968). — 20. M. Andrews, A. Inglis, V. Williams. Textile Res. J., 36, 407 (1966).

21. M. Bahra. Z. Ges. Textil-Ind., 66, 519 (1964). — 22. P. Schlack. Z. Ges. Textil-Ind., 56, 823 (1954). — 23. P. Schlack, IG. Fern. pat. 748253. — 24. W. Carothers, DuP. Пат. США 2130948. — 25. P. Schlack. Melliand Textilber., 47, 1175 (1966). — 26. F. Fourné. Synthetische Fasern. Wissenschaftliche Verlags-Gesellschaft, Stuttgart, 1964. — 27. B. Marek, E. Lerch. J. Soc. Dyers Colourists, 81, 481 (1965). — 28. G. Illing. BASF. Авт. заявка ФРГ 1147381. — 29. P. Koch. Textilveredlung, 3, 22 (1968). — 30. W. Carothers, J. W. Hill. J. Am. Chem. Soc., 54, 1579, 1959 (1932).

31. M. Baumgartner. Textilveredlung, 2, 831 (1967). — 32. P. Barrett. Am. Dyestuff Repr., 54, 147 (1965). — 33. H. Rein. Angew. Chem., A60, 159 (1948). — 34. W. Beckmann, W. Langmann. Deutsche Textil-Techn., 18, 243 (1968). — 35. O. Glenz, W. Beckmann. Melliand Textilber., 38, 296, 783, 1152 (1957). — 36. H. Oertel. Melliand Textilber., 46, 51 (1965). — 37. H. Rinke. Chimia (Aarau), 16, 93 (1962). — 38. M. Strattmann. Z. Ges. Textil-Ind., 64, 746, 850, 948 (1962). — 39. T. Вуккерстаф. Физическая химия крашения. Гизлегпром, 1956. — 40. A. Landolt. J. Soc. Dyers Colourists, 65, 659 (1949).

41. F. Doerr. Optische Anregung, p. 732. Verlag Chemie, Weinheim (ФРГ), 1966. — 42. J. Eibl. Melliand Textilber., 39, 522, 660, 772 (1958). — 43. G. Schetty. Textil-Rundschau, 11, 216, 263 (1956). — 44. A. Derbyshire, G. Tristram. J. Soc. Dyers Colourists, 81, 584 (1965). — 45. A. Hadfield, D. Lemin. J. Textile Inst., 51, 1351 (1960). — 46. M. Milicovic, F. Kern. Textil-Rundschau, 16, 190 (1961). — 47. C. Schork. Textilveredlung, 2, 659 (1967). — 48. H. Egli. Am. Dyestuff Repr., 57, 1099 (1968). — 49. R. Kuth, D. Hildebrand. Z. Ges. Textil-Ind., 69, 329, 405, 473 (1967). — 50. W. Beckmann. J. Soc. Dyers Colourists, 77, 616 (1961).

51. G. Sigrisf. Textil-Rundschau, 17, 143 (1962).



## ГЛАВА II

ПРИМЕНЕНИЕ КРАСИТЕЛЕЙ  
В ТЕКСТИЛЬНОЙ ПЕЧАТИ

К. Нейфанг

Отдел технического применения фирмы  
Farbenfabriken Bayer A. G., Лeverкузен, ФРГ

## ИСТОРИЧЕСКИЙ ОБЗОР

Печатание тканей можно рассматривать, как дальнейшее развитие и модификацию процесса крашения. Если бы не было опыта и навыков, приобретенных в процессе крашения, не существовало бы сегодня и печатания.

Первые набивные ткани появились в Китае и Индии. Краски наносили на ткань при помощи деревянных или металлических шаблонов. Батиковая печать (набивка шаблонами по восковому резерву), которую применяли в Восточной Азии, возможно, была изобретена еще раньше. Ткани покрывали тонким слоем воска, наносили рисунок с помощью остроконечной палочки (стила) и погружали в красильный раствор; при этом окрашивались только те участки ткани, на которых не было защитного слоя воска. Затем процесс повторяли снова. Такой способ печатания сейчас называют резервным.

На Яве этот способ печатания достиг высокой степени развития. Батиковая печать давала возможность получать такую красоту линий и яркость расцветок, которых не удалось добиться даже в наше время, несмотря на наличие новейших универсальных печатных машин.

Печатание пигментами, которое сейчас широко распространено, также не является новым изобретением. Известно, что в XI и XII веках германские монахи на Рейне готовили печатные краски из клея или масла и красочных пигментов и наносили их на ткани с помощью ручных штампов.

В XVII в. голландцы и англичане ввезли в Европу из Индии процесс ситцепечатания. Сначала использовались те же методы, что и в Индии, но скоро спрос на набивные ткани резко возрос и начались поиски новых, более простых и дешевых способов их получения. В конце XVIII в. Томас Белл изобрел процесс печатания с помощью гравированных печатных валов. Это было началом механической или машинной печати. После изобретения парового двигателя стало возможным производство дешевых набивных тканей в широком масштабе. Печатание сплошными или сетчатыми

шаблонами применялось только для высококачественных дорогих изделий.

До этого времени были известны только естественные красители. После открытия Перкином в середине прошлого века первого синтетического красителя процесс печатания тканей стал быстро развиваться. Появление новых синтетических красителей дало возможность разработать множество разнообразных методик, о которых и будет рассказано в этой главе.

ПРИНЦИПЫ И ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ  
ПЕЧАТАНИЯ ТКАНЕЙ

Печатание можно рассматривать как локализованный процесс крашения. Но имеется и существенное различие между процессами. При крашении красители и вспомогательные вещества находятся в красильной ванне в сравнительно небольших количествах, в то время как в печатной краске очень высокая концентрация красителя, вспомогательных веществ и загустителя, который особенно важен для процесса печатания. Загустители в виде коллоидных растворов обладают очень высокой способностью к набуханию. Они способны поглощать большие количества воды. Когда ткань после нанесения на нее печатной краски высушивают и подвергают запариванию, краситель из печатной краски мигрирует в волокно, а загуститель препятствует его растеканию и в результате на ткани появляются четкие рисунки. В качестве загустителей применяют крахмал, растительный клей и другие продукты.

Для печатания различных видов волокон применяют те же красители, что и для их крашения. Часто выпускают специально подготовленные для печати красители, к которым добавлены соответствующие диспергирующие, солюбилизующие и другие вспомогательные вещества.

Фиксация красителей достигается в процессе запаривания. Загустители и волокна во время обработки паром набухают. Краситель мигрирует в волокно и связывается с ним с помощью физических и химических процессов.

Прямая печать (прямая набивка) — наиболее простой и самый распространенный способ печатания. Печатные шаблоны наполняют различными красками и прикладывают в определенной последовательности к белой или предварительно окрашенной ткани. Если отпечатки накладывают один на другой, то получаются смешанные оттенки.

Резервная печать известна с давних времен, но сейчас она утратила свое былое значение. На ткань наносят специальную резервную печатную пасту и участки, на которые она была нанесена, остаются неокрашенными при последующем крашении. В зависимости от класса применяемого красителя этот эффект достигается

добавлением к резервной пасте различных веществ, действующих как физический или химический резерв.

При вытравном печатании происходит разрушение красителя на тех местах предварительно окрашенной ткани, куда была нанесена печатная вытравная паста, обычно содержащая восстановители. В качестве последних применяют соли сульфитной кислоты, так как они не вызывают повреждения волокна. Естественно, что материал должен быть окрашен красителями, легко поддающимися восстановительной вытравке. Продукты, полученные после разложения красителя, должны быть бесцветными, не иметь сродства к волокну и легко с него смываться. Так называемую цветную вытравку можно проводить, добавляя в вытравную печатную пасту красители, устойчивые к восстановлению.

## ТЕХНОЛОГИЯ ПРОЦЕССА ПЕЧАТАНИЯ

### Предварительная обработка текстильного материала

Текстильный материал, подлежащий печатанию, должен обладать высокой адсорбционной способностью по отношению к красителям и вспомогательным веществам, для чего он должен хорошо смачиваться. Поэтому его подвергают предварительной обработке для удаления загрязнений и нежелательных примесей. Адсорбция красителя хлопком значительно улучшается после мерсеризации. Для шерсти можно добиться того же эффекта хлорированием в кислой среде.

Во многих случаях ткань перед печатанием следует подвергнуть противосадочной обработке. Для синтетических волокон рекомендуется термостабилизация (обработка сухим теплом). Обработку шерсти проводят горячей водой.

### Печатание

**Ручная набивка шаблонами.** Ручная набивка шаблонами — один из наиболее древних процессов печатания — в настоящее время применяется только в особых случаях, например для тканых обоев и набивных декоративных тканей. Печатание проводят вручную на длинных столах, покрытых эластичным войлочным полотном. На ткань, закрепленную на столе, накладывают рельефный печатный деревянный шаблон. Отпечатки наносят постепенно, один за другим. Каждый шаблон имеет свой цвет. При наложении шаблонов необходимо следить за правильным положением направляющих булавок, обеспечивающих совмещение рисунка.

**Печатание на машинах с цилиндрическими гравированными валами.** Печатание на машинах с цилиндрическими гравированными валами было изобретено в конце XVIII в. Оно дало возможность

производить набивные ткани в широких масштабах. Печатная машина с цилиндрическими печатными валами изображена на рис. II.1. Она состоит из цилиндра-грузовика 1, по которому движется ткань 2, и печатных гравированных валов 3, на которые с помощью валиков из ящиков наносится печатная краска. Избыток краски счищает специальный нож — ракли 5, оставляя ее только в углублениях гравированного рисунка и после этого печатные валы наносят краску на ткань.

Существуют машины, дающие возможность печатать 16 различных оттенков, но большинство машин печатает рисунки, состоящие из 8—10 цветов.

**Печатание сетчатыми шаблонами.** Печатание сетчатыми шаблонами широко распространено в настоящее время. На раме, обычно изготовленной из дерева, укрепляют очень тонкую сетку, сплетенную из бронзовой проволоки, шелковых или синтетических нитей. Часть отверстий сетки блокирована каким-нибудь лаком, чтобы краска сквозь них не проходила на ткань. Материал укрепляют на длинных столах, так же как и при проведении ручной набивки шаблонами, накладывают сетку и с помощью ракля проталкивают через открытые отверстия печатную краску.

Этот процесс за последние годы был значительно усовершенствован. Новейшие машины для печатания сетчатыми шаблонами отличаются точностью нанесения рисунка и высокой производительностью. Они обычно полностью автоматизированы. Печатные сетки, укрепленные в одной плоскости, устанавливают над столом. Стол для печатания сетчатыми шаблонами состоит из бесконечного резинового полотна, к которому приклеивают материал, подлежащий печатанию. Процесс печатания протекает следующим образом. Сетка автоматически спускается и печатная краска наносится на ткань с помощью ракля. Затем сетка поднимается и конвейерная лента с приклеенной к ней тканью передвигается вперед на следующий раппорт. Сетка снова опускается и печатная операция повторяется снова.

Интересно усовершенствован процесс печатания сетчатыми шаблонами на ротационной печатной сетчатой, или фотофильмпечатной, машине. В этом процессе краска наносится с помощью цилиндрической сетки. Она представляет собой перфорированный

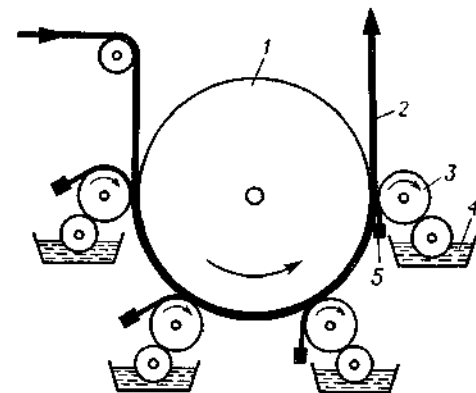


Рис. II.1. Цилиндрическая печатная машина: 1 — цилиндр-грузовик; 2 — ткань; 3 — печатные гравированные валы; 4 — краска; 5 — ракли.



цилиндр из металлической фольги без швов, с толщиной стенки около 0,1 мм. Печатная краска, находящаяся внутри цилиндра, с помощью ракли продавливается на ткань через мелкие отверстия. Часть отверстий сетки, через которые краска не должна проходить, закрыта так, как описано выше.

Ротационная сетчатая печатная машина наиболее совершенная из применяющихся в текстильной промышленности печатных машин. Скорость автоматической машины для печатания сетчатыми шаблонами, описание которой дано выше, определяется скоростью возвратно-поступательного движения нескольких раклей, скоростью движения печатного полотна и интервалами между эффективными ударами ракли. Цилиндровые печатные машины

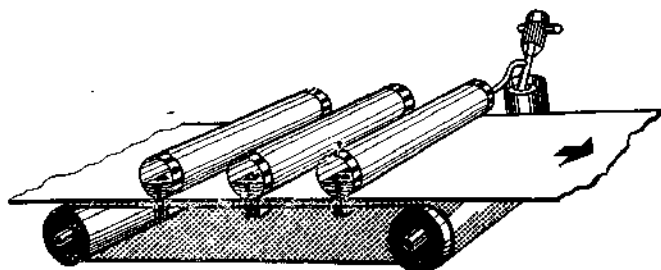


Рис. II. 2. Ротационная печатная сетчатая, или фотофильм-печатная, машина.

с гравированными валами работают на высокой скорости, но продолжительность печатного цикла очень велика и это делает процесс невыгодным, особенно для небольших партий материала. Ротационные сетчатые печатные машины не имеют этих недостатков и, очевидно, с течением времени вытеснят старые цилиндрические печатные машины (рис. II. 2).

### Сушка после печатания

Для того чтобы печатная краска не отваливалась и не размазывалась, ткань после печатания немедленно подвергают сушке горячим воздухом в сушильных камерах или воздушных сушилках, которые при непрерывном методе печатания обычно соединены с печатными машинами.

### Фиксация красителей

Фиксация — следующий процесс после сушки, при котором краситель мигрирует из печатной пасты на ткань. Часто при этом фактически происходит образование красителя (например, при ис-

пользовании нафтолов, рапидогенов и фталогенов)\*. Фиксацию можно проводить различными методами, которые приводятся ниже.

**Запаривание.** Материал проводят через запарную камеру, в которую поступает насыщенный пар при температуре немного выше 100°C. При запаривании происходят следующие процессы: пар конденсируется на ткани, загустка набухает и краситель диффундирует в волокно вместе с вспомогательными веществами, находившимися в печатной краске. Высокая температура способствует растворению красителя и заметно повышает скорость его диффузии. На этой стадии также проходят и химические реакции (например, в случае применения активных красителей, фталогенов).

Запаривание тканей из хлопка, вязкого штапеля или шерсти, т. е. гидрофильных волокон, следует проводить при давлении, только слегка превышающем атмосферное, т. е. около 0,11—0,12 МПа (1,1—1,2 кгс/см<sup>2</sup>). Фиксацию печати на гидрофобных синтетических волокнах лучше всего проводить насыщенным паром под давлением при 125—130°C. Существует множество запарных аппаратов различных конструкций.

**Термофиксация.** Вместо запаривания фиксацию красителей некоторых классов можно проводить обработкой сухим теплом (термофиксацией). Такой способ фиксации применяют при печатании хлопка и регенерированных волокон нафтолами и фталогенами, а также активными красителями. Термофиксацию часто применяют при печатании синтетических волокон (термозольный процесс). Этот способ оказался особенно пригодным при печатании дисперсными красителями по полиэфирным материалам.

**Проявление в водном растворе.** Фиксация красителей некоторых классов достигается при прохождении ткани с нанесенной на нее печатной краской через раствор соответствующих химических веществ. Этот метод представляет значительный интерес, так как он не требует дополнительной аппаратуры. Но область его применения ограничена, главным образом этот метод применяется для красителей типа нафтола AS. Однако в последнее время проявление в водном растворе начали использовать для фиксации активных красителей на хлопке и регенерированных волокнах.

### Промывка тканей после печатания

После фиксации с тканей необходимо удалить незакрепленный краситель и загустку. Для этого проводят полоскание и мыльную обработку в жгутомойных машинах и в машинах для промывки тканей врасправку. Хорошие результаты получаются при применении моечных машин противоточного типа.

\* Здесь часто упоминаются следующие торговые названия и марки различных красителей и вспомогательных продуктов: ланазоль (Ciba); левафикс, верофикс, фталоген, рапидоген (FBy); ронгаль, ронгалит (BASF); нафтол AS (Hoechst); полиэстрен (CFM).

## ПЕЧАТАНИЕ ТКАНЕЙ ИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН

**Печатающие прямыми красителями.** За немногими исключениями прямые красители представляют собой азосоединения, в молекуле которых содержится несколько сульфогрупп и поэтому они хорошо растворимы в воде. Фиксацию проводят запариванием. Так как прочность набивок к стирке редко соответствует предъявляемым требованиям, рекомендуется последующая обработка материала катионными вспомогательными веществами (такая же как после крашения прямыми красителями), которая приводит к частичному блокированию солюбилизующих сульфогрупп. В тех случаях, когда прямые красители способны образовывать металлические комплексы, можно значительно повысить прочность к стирке, а в большинстве случаев и светостойкость, обработкой разбавленным слегка подкисленным раствором солей  $Cu(II)$ .

Печать прямыми красителями никогда не имела ведущего значения. Невысокая прочность к мокрым обработкам часто затрудняет промывку напечатанного материала. Например, при полоскании не всегда удается избежать закрашивания белых участков ткани, если печатание вели красителем, имеющим высокое сродство к материалу.

**Печатающие кубовыми красителями.** Кубовые красители продолжают играть важную роль в печатании тканей из целлюлозных волокон, хотя в последние годы после появления активных красителей значение их снизилось. Кубовые красители можно применять и для прямой, и для вытравной, и для резервной печати. Они отличаются самой высокой прочностью, особенно к свету и в некоторых случаях к светопогоде, и благодаря этому применяются для изготовления гардин, обивочных и палаточных тканей.

Кубовые красители нерастворимы в воде. В процессе запаривания они переходят в растворимые соединения, способные диффундировать в целлюлозное волокно. В присутствии щелочей, например кальцинированной или каустической соды или поташа, соответствующие восстановители в процессе запаривания переводят их в растворимые в воде лейкосоединения. В этой форме краситель обладает сродством к волокну и высокой диффузионной способностью. После запаривания снова проводят окисление для образования нерастворимого в воде красителя.

К сожалению, не все кубовые красители, применяющиеся для крашения, могут быть с одинаковым успехом использованы для печатания. Лейкосоединения, получающиеся в процессе печатания, должны быть хорошо растворимы в воде, но этому требованию соответствуют далеко не все красители. Более того, красители должны быстро и легко восстанавливаться, а некоторые из них, имеющие высокий отрицательный редокс-потенциал, восстанавливаются с трудом. Для печати не годятся красители, которые в результате химического воздействия в запарной камере меняют свой

цвет. Некоторые ациламинопроизводные антрахинона в печатных пастах или плюсовочных растворах, содержащих большое количество щелочи, могут омылиться. Однако при недостаточном количестве щелочи другие красители способны перейти из енольной в оксиантронную форму, которая труднее поддается окислению. При выборе кубовых красителей для текстильной печати следует принимать во внимание и возможность других изменений, например дегалогенирования или перевосстановления.

Печатная паста для прямой печати содержит, кроме кубового красителя, щелочь и соответствующий восстановитель. Краситель печатая в невосстановленном виде, а во время запаривания одновременно происходит его восстановление в лейкоформу и фиксация.

Восстановитель должен обладать следующими свойствами: в печатной краске при комнатной температуре он не должен оказывать восстановительного действия, но в условиях процесса запаривания это действие должно проявиться полностью; его восстановительный потенциал должен быть достаточным для восстановления всех кубовых красителей, применяемых для печати.

Более всего этим требованиям соответствует формальдегид-сульфоксилат натрия (гидроксиметансульфинат  $HOCH_2SO_2Na$ ), торговое название ронгалит С (BASF). В качестве щелочного агента применяют поташ (карбонат калия), так как он лучше растворим, чем карбонат натрия, и, кроме того, калиевые соли лейкосоединений в большинстве случаев хорошо растворимы. Поэтому прямую печать кубовыми красителями часто называют поташно-ронгалитным методом. Существенным недостатком этого метода является способность восстановителя разлагаться под действием влаги и кислорода воздуха в процессе сушки и хранения напечатанных тканей перед запариванием.

Аминометансульфинат натрия ( $NH_2CH_2SO_2Na$ ), известный под названием ронгалит FD (BASF), более устойчив. Напечатанная ткань не меняет цвета и глубины оттенка даже после длительного хранения, что особенно важно в тех случаях, когда печатание проводят на столах для печатания сетчатыми шаблонами. Недостаток ронгалита FD — сравнительно низкий редокс-потенциал, из-за которого этот более стабильный восстановитель пригоден для меньшего числа красителей.

Напечатанную ткань сушат и затем запаривают в течение 8—10 мин при 103—105 °C насыщенным паром. Краситель восстанавливается через 10—20 с. Процесс этот экзотермичен и поэтому требуется дополнительное количество свежего пара, а слегка повышенное давление в запарной камере препятствует попаданию в нее атмосферного кислорода. Наконец, отпечатанный материал прополаскивают, подвергают окислению и кипятят с мылом.

Более прогрессивным можно считать двухфазный метод печатания. В первой фазе на ткань наносят печатную пасту, содержащую, кроме кубового красителя, только загуститель и воду. Ткань

после нанесения на нее пасты высушивают и во второй фазе плюсуют или пропитывают раствором, содержащим щелочь и восстановитель. Затем ткань немедленно переводят в запарную камеру. Основные преимущества двухфазного метода: стабильность печатной пасты; ткань после печатания можно хранить практически неограниченное время, отсутствие щелочи и восстановителя сокращает износ подкладочного полотна; оттенки получаются более глубокими и, самое главное, более яркими; доступен более широкий ассортимент кубовых красителей; подбор соответствующих восстановителей обеспечивает более высокую производительность процесса.

Принцип двухфазного метода печатания был уже давно известен, но его аппаратное оформление потребовало затраты значительных усилий. Загуститель должен обладать следующими свойствами: он должен быть легко растворим при комнатной температуре; пленка из загустителя, которая образуется на ткани после нанесения пасты и высушивания, должна быть эластичной и легко пропускать через себя во время плюсования щелочь и восстановитель. Для избежания размазывания четких контуров рисунка или растекания красителя, загуститель должен легко коагулировать. Этому способствует добавление в плюсовочный раствор коагулянтов, например буры. В качестве загустителей применяют муку из плодов рожкового дерева, альгинаты и алкильные эфиры целлюлозы.

Если в качестве восстановителя применяют дитионит натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , то продолжительность запаривания составляет всего около 30 с, т. е. значительно меньше, чем при прямой печати. Однако, так как восстановительное действие дитионита начинается уже при температурах близких к  $30^\circ\text{C}$ , краситель может уйти в плюсовочный раствор. Кроме того, дитионит может под действием кислорода воздуха разложиться до того, как напечатанная ткань попадет в запарный аппарат, поэтому нельзя рекомендовать дополнительного прогона ткани по воздуху с целью улучшить проникновение плюсовочного раствора. Производные гидроксилалкилсульфиновой кислоты и аминокислоты, например ронгаль А (BASF), специально предложенные для проведения этого процесса, обладают значительно лучшими свойствами. Они гораздо более устойчивы, чем дитионит натрия при низких температурах и нуждаются в самом коротком запаривании в течение 30 с.

После запаривания обычным способом проводят промывку, окисление и мыльную обработку.

Некоторые кубовые красители могут быть удалены с ткани в виде производных лейкосоединений. Это свойство используют для вытравной печати. Кроме восстановителя (гидроксиметансульфината натрия), вытравная печатная паста содержит алкилирующий агент, который переводит натриевые соли лейкосо-

единений, образовавшиеся в процессе запаривания, в растворимый в воде алкиловый эфир, который смывается с волокна.

Резервная печать в настоящее время не имеет практического значения. По этому способу те участки ткани, которые должны остаться неокрашенными после крашения кубовыми красителями, покрывают печатной пастой, которая препятствует диффузии при последующей фиксации красителя. Для достижения этого эффекта к печатной пасте добавляют вещества, связывающие щелочь, например хлористый цинк, квасцы и др. Кроме того, применяют такие загустители, которые коагулируют под действием щелочи и механически препятствуют проникновению красителя.

**Печатание сернистыми красителями.** Сернистые красители по способу применения мало отличаются от кубовых, но, несмотря на невысокую стоимость, для печати они употребляются редко. Причины этого в основном заключаются в следующем: невозможность получения ярких чистых тонов; применение для восстановления красителя в растворимую лейкоформу сернистого натрия, от действия которого чернеют бронзовые валы и сетки в печатных машинах.

**Печатание оксидационными красителями.** В этом случае на волокне получают нерастворимые красочные пигменты с высокой молекулярной массой посредством окисления обычных дешевых ароматических аминов. Для печати применяют почти исключительно так называемый Черный анилин, так как он очень дешев и дает глубокий черный цвет, обладающий высокой светостойкостью и устойчивостью к мокрым обработкам. Высоко ценятся белые и цветные резервы по Черному анилину. Недостатком оксидационной печати является возможность повреждения волокна.

Рецептура печатных красок зависит от применяемой аппаратуры и способа печатания. Ниже приводится способ прямой печати Черным Прюдома. Кроме солянокислого анилина, печатная краска содержит окислитель — хлорат натрия и ферроцианид калия, который способствует окислению. В процессе сушки и запаривания соль анилина теряет  $\text{HCl}$ , который может вызвать повреждение волокна. Поэтому рекомендуется добавлять в печатную пасту тиоцианат аммония в качестве буферного вещества.

Состав печатной краски (в г):	
Крахмально-трагантная загустка . . . . .	450
Соль анилина . . . . .	90
л-Фенилэтиламин . . . . .	3
Уксусная кислота . . . . .	10
Хлорат натрия, растворенный в 165 г воды . . . . .	25
Ферроцианид калия . . . . .	60
Тиоцианат аммония . . . . .	15
Вода . . . . .	182

Ткань после печатания сушат и запаривают при  $100^\circ\text{C}$  в течение 2—3 мин насыщенным паром. После обработки бихроматом натрия получают сочный черный цвет.

Черный анилин можно применять для резервной печати. В состав резервной пасты входят вещества, связывающие кислоту, например карбонаты щелочных металлов или ацетат натрия или восстановители типа сульфита натрия. После плюсования раствором, полученным по приведенной выше рецептуре, на тех участках ткани, которые были покрыты резервной пастой, Черный анилин не образуется.

Для получения цветных резервов к пасте можно добавлять кубовые или активные красители, рапиды прочные и рапидогены (производные нафтолов). Цветную резервную печать можно получать также с помощью пигментов в присутствии соответствующих связующих.

Следует предпочесть покрывную печать, т. е. печатание резервной пасты по заранее оплюсованному грунту, нанесению резерва на ткань до ее окрашивания, так как в первом случае опасность миграции красителя меньше и контуры рисунка получаются более четкими. Перед нанесением печатной пасты ткань, плюсованную раствором Черного анилина, следует осторожно высушить, чтобы не произошло преждевременного окисления в Черный анилин, так как в противном случае резерв будет значительно поврежден.

**Печатание путем образования на волокне нерастворимых азокрасителей.** Для печатания можно с успехом использовать возможность получения на волокне нерастворимого в воде красителя сочетанием диазосоединения с нафтоловой азосоставляющей. Этот способ печатания дает насыщенные глубокие и яркие тона, отличающиеся высокой и даже очень высокой прочностью по всем показателям.

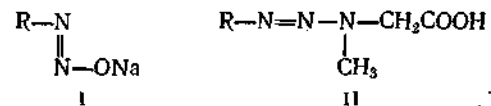
Основной способ печатания состоит в следующем. Ткань плюсуют щелочным раствором нафтола и высушивают. В качестве нафтолов применяют: анилид 2-гидрокси-3-нафтойной кислоты (нафтол AS); *o*-толуидид 2-гидрокси-3-нафтойной кислоты (нафтол AS-D); *o*-анизидид 2-гидрокси-3-нафтойной кислоты (нафтол AS-OL). Затем по высушенной ткани печатают диазониевые соли, полученные из соответствующих ароматических аминов. Тотчас же происходит азосочетание и образование красителя. После сушки удаляют избыток нафтола промывкой щелочным раствором и мыльной обработкой. Этот процесс выгоден только для печатания крупных рисунков, так как раствор нафтола используется только на площади рисунка, а с остальной поверхности ткани он смывается.

Нафтолятный процесс печатания является обратным процессом по сравнению с основным и имеет меньшее значение. На ткань наносят печатную пасту, содержащую раствор нафтолята. Затем после сушки напечатанную ткань плюсуют раствором диазония и при этом происходит азосочетание и образование красителя. Избыток диазония удаляют промывкой бисульфитом нат-

рия. Оба процесса проходят в две стадии и выгодны только для печатания крупных рисунков.

При одностадийном процессе прямой печати паста содержит и нафтолят и диазосоединение в его пассивной, неспособной к азосочетанию, форме. Таким образом, в печатной пасте азосочетания не происходит. Образование красителя идет при запаривании или обработке сухим теплом или соответствующим раствором.

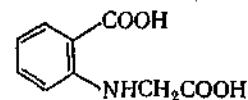
Применяют пассивные диазосоединения двух типов: например, *анти*-диазотат I и диазоаминосоединения II



В присутствии избытка каустической соды *анти*-диазотат гораздо более стабилен, чем способный к азосочетанию *син*-диазотат и печатные пасты обладают достаточной устойчивостью. Проявление красителя происходит при непродолжительном запаривании и последующем прохождении материала через ванну уксусной или муравьиной кислотой и глауберовой солью или же при обработке парами уксусной и муравьиной кислот в зрельнике (т. е. в запарном аппарате, в который подают смесь уксусной и муравьиной кислот).

Второй тип пассивного диазосоединения получают стабилизацией его растворимым в воде алифатическим или ароматическим амином, например саркозином, с образованием диазоаминосоединения II. Эти диазоаминосоединения отличаются высокой стабильностью. Проявление красителя проводят тем же способом, как и в предыдущем случае.

Следующим шагом вперед было появление смесей диазоаминосоединений с нафтолами, способных к азосочетанию в нейтральной среде, при обработке нейтральным паром. Пассивную форму диазосоединения получают взаимодействием соли диазония с растворимыми в воде аминами, имеющими слабоосновные свойства, например *N*-фенилглицин-*o*-карбоновой кислотой



Смеси таких соединений с нафтолами значительно облегчают процесс печатания и выпускаются под следующими торговыми наименованиями: цибанейтрены (Ciba); иратралы (Gu), нейтрогены (FMC), рапидогены (FBy) и др.

**Печатание активными красителями.** Активные красители, которые сравнительно недавно начали употреблять для крашения хлопка и регенерированных волокон, благодаря ярким тонам, хорошим прочностным свойствам и простоте применения, получили

широкое распространение и для печатания. Реакция между этими красителями и волокном описана детально в ХСК, т. VI, гл. III.

Особое внимание следует обратить на подбор загустителя, так как полисахариды также способны вступать в реакцию с активными красителями. Очень хорошие результаты получаются при применении альгинатов.

Активные красители отличаются друг от друга строением активных групп, определяющим характер реакции с целлюлозным волокном, стабильность связи волокно — краситель и способ применения их при печатании.

Фиксацию активных красителей на волокнах проводят в одних случаях обработкой сухим теплом, в других — запариванием.

Активные красители, применяемые для печати, должны соответствовать следующим требованиям: печатная паста должна быть устойчивой в щелочной среде; фиксация в скоростном зрельнике или при обработке сухим теплом на сушильных барабанах или в воздушной сушилке не должна проходить быстро; различие в цвете и глубине оттенков на хлопке и регенерированных волокнах должно быть минимальным; выход красителя на волокне (т. е. количество закрепленного на волокне красителя по отношению к всему взятому красителю) должен быть максимальным; удаление незакрепленного красителя с волокна после фиксации должно проходить легко в обычных промывных аппаратах. При этом не должно происходить закрашивания белого фона. Последнее возможно лишь в том случае, когда активный краситель обладает очень низким сродством к волокну, которое зависит как от хромофорной, так и от активной групп красителя. Особенно ценятся активные красители, у которых связь волокно — краситель устойчива не только в щелочной, но и в кислой среде.

Основная область применения активных красителей — изготовление плательных тканей, в которой они вытеснили кубовые и нафтоловые красители.

В процессе прямого печатания щелочной агент, требующийся для химической реакции между красителем и волокном, добавляют непосредственно в печатную краску. Для активных красителей с небольшой продолжительностью фиксации можно применить бикарбонат натрия или кальцинированную соду, но для красителей, фиксация которых идет медленно, требуется кальцинированная сода. Фиксация происходит при запаривании нейтральным насыщенным паром в течение 2—8 мин или при обработке сухим теплом при 150 °С в течение 2—5 мин.

Можно также использовать плюсовочно-запарной способ, который напоминает описанный выше двухфазный процесс печатания кубовыми красителями. Краску печатают без щелочи. После промежуточного высушивания материал плюсоют щелочным раствором и тотчас же запаривают. Преимуществом этого метода является стабильность печатной краски. Но, с другой стороны, этот

метод непригоден для тех активных красителей, у которых в щелочной среде может произойти разрыв связи между волокном и красителем: при сравнительно высокой концентрации щелочи на материале это может произойти во время запаривания и вызвать изменение глубины цвета. При проведении фиксации красителя в растворе напечатанную ткань обрабатывают горячим раствором щелочи в машине для промывки ткани врасправку в течение 10—30 с. Хотя в этом случае запаривания не требуется, такой процесс не всегда более экономичен, так как очень высок расход химикатов.

Например, состав раствора (в г/л):

Каустическая сода, 32,5%-ный раствор . . . . .	50
Кальцинированная сода . . . . .	150
Поташ . . . . .	50
Поваренная соль . . . . .	150

По аналогии с широко применяющимся плюсовочно-накатным способом (см. выше) печать активными красителями можно фиксировать обработкой раствором щелочи с последующим выдерживанием ткани в накатанном на ролик состоянии. Продолжительность пребывания ткани на ролике зависит от типа применявшейся щелочи.

Фиксация активных красителей на волокне происходит только в щелочной среде и поэтому резервная печатная паста содержит нелетучие органические кислоты, например винную и лимонную, которые при нанесении резерва на ткань перед крашением препятствуют фиксации красителя на напечатанных участках после плюсования или пропитывания ткани активными красителями. Цветные резервы получают, добавляя к кислой печатной пасте пигменты и связующие.

**Печатание пигментами.** В последние годы заметно возросло значение процесса печатания пигментами. Основным достоинством этого процесса является возможность его использования для всех типов волокон и различных их смесей с применением самой простой аппаратуры и с наименьшими затратами.

Преимущества печати пигментами следующие: независимо от природы текстильного материала получают яркие тона с высокими прочностными показателями; при удачном подборе пигментов светопрочность рисунков превосходит прочность печати красителями всех остальных классов; никакой последующей обработки материала не требуется, и поэтому процесс наиболее экономичен, особенно при печати средних и темных тонов.

Недостаток печатания пигментами — неустойчивость печатных паст к трению, что становится особенно заметным при применении цилиндрических печатных машин. По этой причине смешанный цвет печати, нанесенной на предварительно окрашенную ткань, получается гораздо более слабым и тусклым, чем исходный. Другим

недостатком является применение тяжелого бензина для изготовления печатных паст, поэтому приходится принимать особые меры предосторожности в процессе печатания и фиксации.

Для печати могут использоваться пигменты различных классов (нафтоловые, антрахиноновые, фталоцианиновые и др.). Их пригодность зависит не только от прочностных показателей, но в большей степени от физических свойств, в частности от плотности, величины пигментных частиц и их заряда.

В современном процессе печатания пигментами используют эмульсионные загустки, состоящие из двух фаз: водной и органической. Последняя обычно состоит из алифатических углеводов. В качестве связующих применяют синтетические смолы, способные образовывать прочные эластичные пленки на ткани. Смолы должны растворяться в органической фазе или диспергироваться в водной. При рассмотрении под микроскопом видно, что эмульсионные печатные пасты располагаются на ткани в виде точек или крошечных островков и в таком виде обволакивают пигмент.

Эмульсионные загустки могут быть двух типов: эмульсии «вода в масле» и «масло в воде».

В первом случае воду диспергируют в масляном слое и она образует внутреннюю, а масло — внешнюю, количественно меньшую, фазу. Связующее растворяется в масляной фазе, а диспергированный пигмент располагается в пограничном слое между водой и маслом. Для повышения прочности набивок водная фаза часто содержит карбамидную смолу, способную к образованию твердых пленок, и кислотный донор. После печатания и сушки проводят термофиксацию при 150 °С. Так как в этой системе внешняя фаза масляная, то печатные валы и сетки следует отмывать органическими растворителями.

В печатных пастах второго типа внутренняя масляная фаза количественно больше по сравнению с внешней водной фазой. Связующее вещество находится главным образом в водной фазе. Обычно в качестве связующих применяют полимеры с активными группами, способными образовывать поперечные связи с полифункциональными соединениями. Эти полимеры могут иметь разную структуру, поэтому поведение эмульсионных печатных паст во время печатания и свойства пленок, образованных связующими на тканях, могут быть совершенно различными. В качестве полифункциональных соединений применяют производные метилломеламина и мочевиноформальдегидные смолы. В основе полимеров большей частью лежат акрилаты, бутадииен и другие мономеры. Фиксацию высушенных напечатанных тканей проводят горячим воздухом при 150 °С. Промывка, мыльная обработка или какая-нибудь другая последующая обработка, как и в первом случае, не требуются. Печатные пасты типа «масло в воде» получили более широкое распространение, чем «вода в масле».

## ПЕЧАТАНИЕ ШЕРСТИ

Классический образец печати по шерсти — шерстяной муслин — в настоящее время потерял свое былое значение благодаря быстрому росту производства синтетических материалов. Сейчас печать применяют главным образом для гребенных сортов шерсти, спальных мешков, ковровой пряжи, плюшей и вязаных плательных материалов. Во многих случаях, особенно при получении плательных тканей, шерсть перед печатанием подвергают хлорированию; это не только сильно уменьшает способность шерсти к свойлачиванию, но и значительно увеличивает ее сродство к красителям. По сравнению с хлопком и синтетическими волокнами шерсть гораздо менее прочна, следовательно, необходимо уделить особое внимание подбору состава печатных паст и условий сушки и запаривания. Прочность шерсти наиболее высока в изоэлектрической зоне (рН 4,5—5). В этом интервале также происходит наименьшее набухание. Полезно также добавлять в печатную пасту какой-нибудь гигроскопичный агент, например глицерин, для предохранения ее от высыхания. Красители, способные восстанавливаться, добавленным слабым окислителям, например *m*-нитробензолсульфокислоты.

Для печати используют практически те же самые красители, что и для крашения шерсти. Для подкисления применяют органические кислоты, например уксусную, винную, молочную и лимонную. Для процесса печатания с применением промокательной бумаги полезно пользоваться аммониевыми солями этих кислот. Медленная их диссоциация в процессе запаривания значительно способствует получению равномерной печати.

Если требуются особенно высокие прочностные свойства, как в случае печати «вигуре», применяют хромировочные красители. Присутствие в печатной пасте солей трехвалентного хрома обеспечивает образование комплексов в процессе запаривания. Для обеспечения максимальной прочности образование комплекса должно происходить после того, как краситель диффундировал в волокно. Этого достигают добавлением щавелевой кислоты.

Фиксацию, как и в случае кислотных красителей, проводят насыщенный паром в течение 30—60 мин.

Давно уже имеется острая потребность в набивных тканях чистых ярких тонов, обладающих высокой прочностью по всем показателям. Хорошо известно, что устойчивость хлорированной шерсти к мокрым обработкам не всегда соответствует предъявляемым к ней требованиям и, во всяком случае, она хуже, чем у нехлорированной шерсти. Но, несмотря на это, хлорирование сейчас применяют все в более широких масштабах для безусадочной отделки, предохраняющей шерсть от свойлачивания во время частых домашних стирок.



В последнее время некоторые фирмы выпустили активные красители, специально предназначенные для крашения и печатания шерсти: Ланазоли (Ciba) и Верофиксы (FBg). Эти красители образуют с волокном прочную химическую связь и поэтому при их применении для хлорированной шерсти прочность к мокрым обработкам получается достаточно высокой. Процесс печатания сравнительно прост. Можно использовать любой загуститель из обычно применяемых для шерсти, но особенно хороши продукты из муки плодов рожкового дерева. В качестве донора кислоты вполне пригодным оказался сульфат аммония.

Фиксацию проводят обработкой насыщенным паром в течение приблизительно 20 мин. Несмотря на высокую степень фиксации (отношение химически связанного красителя к общему количеству взятого красителя в некоторых случаях равно 90%), незакрепленный краситель все же необходимо удалить с волокна при заключительной обработке. Это особенно важно в тех случаях, когда получают темные тона и требуется оптимальная прочность к мокрым обработкам. Заключительную обработку проводят при 70°C и при pH 8—9, который устанавливают с помощью аммиака.

### ПЕЧАТАНИЕ ШЕЛКА

Для печатания шелка практически употребляют те же красители, что и для шерсти. Однако шелк более устойчив к щелочам, чем шерсть, и поэтому можно применять для печатания шелка прямые красители тем же методом, которым пользуются для печатания целлюлозных волокон. Лучше всего печатать по обесклеенному шелку. Однако следует учитывать, что этот материал на всех стадиях обработки неустойчив к механическому натяжению. Шелк обычно печатают в яркие тона и поэтому чаще всего применяют катионные красители. Для печати светлых тонов их применяют так же, как кислотные красители, а для темных рекомендуется последующая обработка таннином — рвотным камнем, повышающая устойчивость к мокрым обработкам.

При современном уровне развития активных красителей можно ожидать, что в будущем они приобретут особое значение для печатания шелка. В отличие от шерсти можно и рекомендуется проводить фиксацию не только в кислой, но и в слабощелочной среде (бикарбонат натрия).

### ПЕЧАТАНИЕ ВОЛОКОН ИЗ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

#### Полиамидные волокна

Для печатания применяют главным образом ткани и трикотаж из перлона (найлон 6) и найлона (найлон 66).

Предварительную обработку изделий проводят так же, как и при крашении, т. е. после промывки ткань или трикотаж подвер-

гают термостабилизации для закрепления формы. В зависимости от типа материала и от имеющейся в наличии аппаратуры фиксацию проводят либо в растворе на установке для крашения хлопка, либо обработкой горячим воздухом на сушильно-ширильной раме. Печатание можно проводить на цилиндрической или сетчатой печатных машинах или на сетчатых печатных столах.

Для печати можно применять некоторые кислотные и прямые красители, металлические комплексы состава 2:1 и 1:1, дисперсные красители. Активные и кубовые красители практически не используются. Основные красители, которые идут для крашения и печатания акриловых волокон, дают яркие тона, но недостаточно прочны к мокрым обработкам, и поэтому применяются только в особых случаях.

Из перечисленных классов красителей, применяемых для печати полиамидных волокон, металлсодержащие красители дают наиболее прочные рисунки, но при этом получают приглушенные, слабые и матовые тона. Кислотные и прямые красители дают более чистые оттенки, однако устойчивость темных тонов к мокрым обработкам недостаточно высока. Наконец, дисперсные красители можно использовать только для печати светлых тонов, так как их прочность к мокрым обработкам ниже, чем у остальных трех классов красителей.

Фиксацию проводят в скоростных зрельниках и запарных аппаратах звездного типа; последние применяют для тонких материалов, способных растягиваться при натяжении. Наибольшая глубина окраски при оптимальной пенетрации в капиллярные филаменты обычно достигается через 20—30 мин при 103°C. Если фиксацию проводят паром при избыточном давлении 0,05 МПа (0,5 кгс/см<sup>2</sup>), скорость диффузии красителя значительно увеличивается и интенсивность окрашивания достигается вдвое быстрее, чем при обычной фиксации паром.

Дисперсные красители можно также фиксировать сухим нагревом при 190°C. Добавление мочевины в качестве гидротропного вещества повышает выход красителя на волокно. Но набивки при этом получаются менее яркими, чем при фиксации паром и гриф ткани становится гораздо более жестким.

При промывке материала после фиксации для удаления незакрепленного красителя, а также загустителя и вспомогательных веществ, часто происходит закрашивание белого фона, особенно в тех случаях, когда печатание вели кислотными красителями, так как незакрепленный краситель переходит на белые непокрытые краской участки. Этот недостаток можно исправить добавлением при полоскании соответствующих вспомогательных средств, например мезитола PNR (FBy), эринола NWS (Gy), цибатекса PA (Ciba). При этом часто улучшается также прочность к мокрым обработкам и к действию пота. Повышение прочности часто достигается также обработкой таннином — рвотным камнем,

### Полиакрилонитрильные волокна

Различные типы полиакрилонитрильных волокон часто сильно отличаются друг от друга по своим химическим и физическим свойствам. Кроме чистых полиакрилонитрильных существует еще множество сополимерных волокон, содержащих, кроме акрилонитрила, небольшие количества других винильных производных. Отличаются друг от друга и волокна, полученные путем «сухого» и «мокрого» прядения.

По этим причинам акриловые волокна могут быть различными и по своим колористическим свойствам. Во всех случаях их можно окрашивать и печатать катионными красителями, хотя окраски, получающиеся при этом, имеют различную глубину.

Как и при крашении, предпочтение при печатании полиакрилонитрила отдается катионным красителям. За малым исключением они соответствуют всем требованиям и печать отличается яркостью тонов и выдающейся устойчивостью к мокрым обработкам и трению. Светопрочность и, в некоторых случаях, стойкость к светопогоде превосходны и не уступают качеству печати кубовыми красителями на хлопке. Печатная паста должна быть слабодиссоцирующей, так как в нейтральной среде катионные красители могут выпасть в осадок. Добавление в печатную краску полиэтиленгликоля и циклогексанола способствует их растворению.

Вещества, вызывающие набухание волокна, повышают скорость адсорбции красителя во время запаривания, но они во время промывки должны легко смываться с волокна и не вызывать его ослабления. Этим условиям полностью соответствует дицианоген-этилформамид — глицин PFD (BASF).

Дисперсные красители дают приглушенные оттенки с низкой прочностью к мокрым обработкам. Однако при печатании они дают более четкие контуры рисунков, чем катионные красители. По этой причине для получения, например, четких черных рисунков предпочитают смеси дисперсных красителей.

Фиксацию красителя можно проводить только запариванием, причем скоростные запарные аппараты Матер-Платта или Костевича непригодны для тканей из полиакрилонитрила с низкой молекулярной массой, так как точка размягчения таких волокон расположена ниже  $100^{\circ}\text{C}$  и натяжение во время процесса запаривания приводит к необратимой деформации. Поэтому применяют запарные камеры или запарные аппараты звездного типа. Применяемый пар не должен быть слишком сухим, так как в противном случае некоторые катионные красители не дадут полной яркости. Условия запаривания — 20—30 мин при избыточном давлении 0,02—0,04 МПа (0,2—0,4 кгс/см<sup>2</sup>). Для достижения высокой прочности к трению и яркости тонов необходима заключительная обработка, состоящая в промывке большим количеством холодной воды,

мыльной обработке при  $70^{\circ}\text{C}$  с добавлением анионоактивного детергента в слабодиссоцирующей среде (уксусная кислота), повторном прополаскивании и сушке.

### Полиэфирные волокна

Сначала проводят промывку для удаления водорастворимой шлихты. Затем подвергают ткань термостабилизации сухим теплом до  $200^{\circ}\text{C}$  в течение 30 с на сушильно-ширильной раме для придания ей устойчивой формы. Печатание ведут главным образом специально подобранными дисперсными красителями. Скорость диффузии последних в полиэфирное волокно значительно ниже, чем в ацетатное или полиамидное, но полиэфирное обладает более высоким средством к красителям. Поэтому при обычном запаривании без давления получается только поверхностное прокрашивание. Скорость диффузии может быть заметно повышена добавлением в печатную краску так называемых переносчиков. Кроме того, вполне удовлетворительные результаты получаются при проведении фиксации в запарном аппарате звездного типа под давлением. Выход красителя на волокно более или менее пропорционален давлению пара. Обычно запаривание проводят 20—30 мин при избыточном давлении 0,15—0,25 МПа (1,5—2,5 кгс/см<sup>2</sup>). Фиксацию можно проводить также с помощью термозольного процесса при  $200^{\circ}\text{C}$  в течение 60 с, но при этом не всегда получаются такие же яркие тона, как при запаривании под давлением. После запаривания материал прополаскивают и для достижения наивысшей прочности, особенно к трению, проводят восстановительную обработку содой и гидросульфитом.

Смешанные полиэфирные и хлопковые волокна приобретают все большее значение для изготовления набивных изделий по сравнению с чистыми полиэфирными волокнами. Поэтому необходимо вкратце описать процесс печатания смесей полиэфира с хлопком.

Кроме пигментов, которые, без сомнения, играют ведущую роль в печатании таких смесей, только некоторые кубовые красители способны дать набивку одинаковых оттенков и глубины на этих двух типах волокон. Они выпускаются под торговым названием полиэстреновые красители. Фиксацию их проводят сначала термозольным способом на полиэфирном волокне, а затем на хлопке двухфазным печатным процессом (см. стр. 94). Смесью дисперсных и кубовых красителей можно применять аналогичным образом. Дисперсные красители фиксируют термозольным способом, а кубовые — тем же двухфазным методом.

Очень интересные возможности для печати открывают смеси дисперсных и активных красителей не только потому, что они дают яркие тона, но и потому, что такие смеси можно применять более простым и, следовательно, более дешевым способом. Процесс этот



в основном зависит от реакционной способности активных красителей. Некоторые из них, например Левафикс Р (FBy), можно печатать в смеси с бикарбонатом натрия и фиксировать сухим теплом с очень высоким выходом красителя на волокно. Бикарбонат натрия обычно не взаимодействует с дисперсными красителями, поэтому красители обоих классов можно фиксировать термозольным методом, что значительно упрощает процесс. Другие активные красители лучше фиксировать запариванием или щелочным шок-способом. Печатные краски из устойчивых к щелочам дисперсных красителей и активных красителей можно фиксировать на ткани сразу в одну операцию запариванием под давлением: 20—30 мин при избыточном давлении 0,15 МПа (1,5 кгс/см<sup>2</sup>).

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ОКРАСОК [1]

**Значение понятия «устойчивость».** Устойчивость окраски или набивки означает сопротивление ряду различных воздействий. Различают два вида устойчивости: к различным обработкам и к износу. Прочность окрасок или набивок к разным обработкам в процессе изготовления текстильных изделий (например, к мыльной обработке, кислотке, мерсеризации, декатировке) относится к устойчивости первого вида, а сопротивления воздействиям, которым текстильное изделие подвергается во время его употребления, относятся к второму виду (прочность к свету, воде, стирке, поту и т. д.).

Так как абсолютно прочных окрасок не существует, их устойчивость следует рассматривать как величину относительную, т. е. по сравнению с другими окрасками. Известно, какими свойствами должно обладать изделие, подлежащее крашению или печатанию, и в соответствии с этим подбирается краситель. Этот выбор облегчен существованием таблиц прочностей красителей. Для составления таких таблиц необходимо было установить строгие правила проведения испытаний.

**История развития стандартов [2].** Еще в прошлом веке стала понятной необходимость измерения устойчивости окрасок и уже в то время появились первые сообщения об определении прочности к свету, водным обработкам и стирке. Но проделанные измерения не основывались на едином методе испытания, поэтому трудно было дать объективное сравнение красителей, выпускаемых разными фирмами. И производители красителей, и их потребители были одинаково заинтересованы в решении этой проблемы. В Европе, например перед первой мировой войной и после нее, были образованы национальные и международные ассоциации, которые должны были установить правила для испытаний устойчивости окрасок.

В 1914 г. в Германии была сформирована комиссия определения устойчивости (DEK). Затем в 1943 г. в Англии Британское общество красильщиков и колористов образовало Комиссию по разработке методов испытаний прочности (SDC). После второй мировой войны объединились две комиссии: Европейская конвенция прочности (ECE) и Международная организация стандартизации (ISO). В США комиссию образовала Американская ассоциация текстильщиков и колористов (AATCC). Все эти организации активно обмениваются информацией с целью унифицировать методы испытания устойчивости окрасок.

**Способы измерения устойчивости [3, 4].** Светопрочность оценивается по восьмибалльной шкале, а все другие показатели прочности — по пятибалльной: балл 1 означает низшую, а баллы 5 и 8 — высшую степень прочности.

Известно, что прочность окраски зависит от ее глубины и поэтому сравнение возможно только при одинаковой глубине цвета. Для облегчения сравнения предложена шкала из 20 тонов средней глубины. Эти так называемые «вспомо-

гательные типы» дают точное представление о глубине оттенка, в которой должно быть проведено сравнительное испытание красителей всех цветов.

Для измерения светопрочности предложена шкала, состоящая из восьми синих эталонных окрасок шерсти с различной степенью светопрочности [5]. Если окраска, которую подвергали инсоляции или облучению искусственными источниками света [6], показывает ту же степень выцветания, как, например, образец «5», то светопрочность равна «5». С определением светопрочности окрасок можно подробнее ознакомиться в работах [7—12].

Устойчивость к другим воздействиям измеряют по изменению оттенка и глубины окраски и по степени закрашивания сопровождающего белого материала во время испытания, например к действию воды. Устойчивость измеряется в баллах с помощью «серой шкалы». Существуют две «серых шкалы», одна из

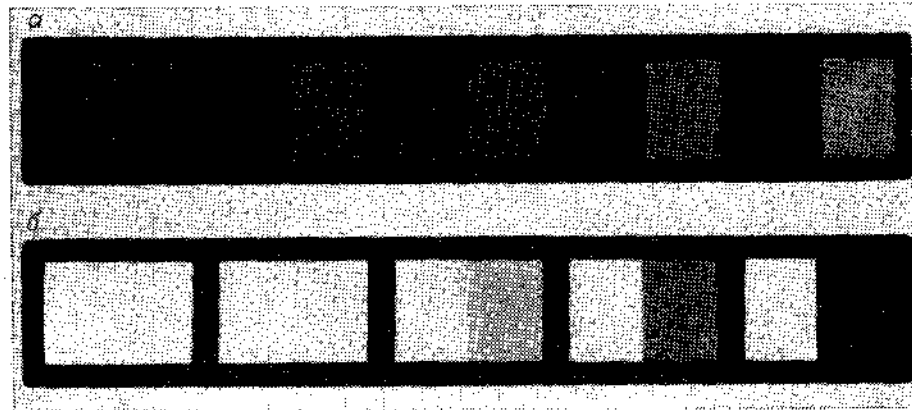


Рис. 11.3. Серая шкала.

них служит для определения степени изменения первоначальной окраски, а другая — для определения степени закрашивания отрезков белого материала. Шкала «изменения окраски» состоит из пяти серых образцов, соответствующих пяти баллам прочности, причем разница между самым глубоким оттенком серого цвета и испытуемым образцом определяет соответствующий показатель устойчивости.

Шкала «степени закрашивания» также является пятибалльной. Она состоит из пяти отрезков белого материала и пяти образцов серого цвета. На рис. 11.3 показано, что окраска от образца к образцу становится более глубокой. Для измерения устойчивости испытуемый образец помещают рядом с одной из «серых шкал» и сравнивают изменение окраски с эталонами соответствующей шкалы.

**Методы испытания.** Лабораторные испытания следует организовать таким образом, чтобы можно было проверить, соответствует ли окраска испытуемых образцов требованиям, предъявляемым изделиям во время обработок и при их употреблении. Кроме проверки светопрочности, существует еще около 30 различных тестов для определения других показателей устойчивости (методы определения устойчивости окрасок к действию воды, к действию кислот, к стирке [13, 14], к глажению, поту [15—17] и т. д.).

Для обеспечения постоянных результатов и для повышения скорости проведения испытаний пользуются восходящей шкалой\*.

\* В Советском Союзе приняты такие же методы оценки прочности окрасок. — Прим. редактора.

## ЛИТЕРАТУРА

1. The Technical Manual and Year Book of the American Association of Textile Chemists and Colorists 29, 89/173 (1953). — 2. Melliand Textilber., 34, 649 (1953). — 3. L. C. Little. Am Dyestuff Repr., 40, 732 (1951). — 4. P. Rabe. Ullmann's Encyclopaedia of Technical Chemistry, v. 7, p. 54. — 5. P. W. Cunliffe. J. Soc. Dyers Colourists, 67, 188, 375 (1951). — 6. Melliand Textilber., 31, 278 (1950). — 7. Melliand Textilber., 13, 539 (1932). — 8. G. Nordhammer, H. Graten. J. Soc. Dyers Colourists, 65, 741 (1949). — 9. T. Vickerstaff, D. Tough. J. Soc. Dyers Colourists, 65, 602 (1949). — 10. W. D. Appel. Am. Dyestuff Repr., 27, 15 (1938).

11. H. J. Selling. Inf. Sheet 76 of Het Vezelinstitut TNO Holland. — 12. P. Rabe. Melliand Textilber., 30, 470 (1949). — 13. H. Holdregger. Textile Rundschau, 5, 191, 232, 269 (1950). — 14. A. Schaeffer. Dyeing Manual, v. II, p. 135, Konradin-Verlag, Stuttgart, 1950. R. Kohlenhammer, Stuttgart. — 15. L. C. Barail. Rayon Textile Monthly, 12, 93 (1946); 2, 83; 8, 87; 9, 112 (1947). — 16. J. Soc. Dyers Colourists, 68, 392 (1952); 70, 63 (1954). — 17. C. C. N. Voss, B. A. Swiney. J. Soc. Dyers Colourists, 46, 190 (1930).

## ГЛАВА III

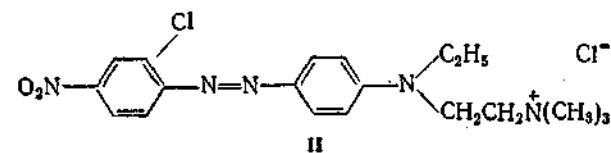
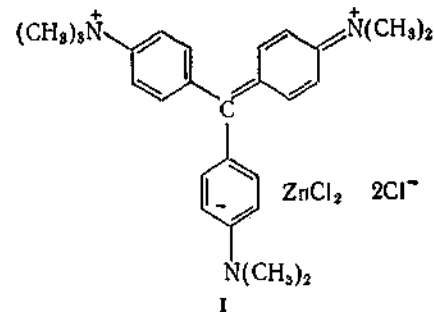
## ОСНОВНЫЕ КРАСИТЕЛИ

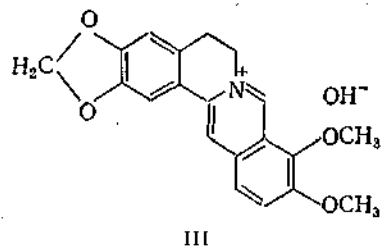
Н. Р. Айянгар и Б. Д. Тулак

Национальная химическая лаборатория, Пуна, Индия

## ВВЕДЕНИЕ

Основные красители занимают особое место в истории органических красителей, так как именно к этому классу принадлежит Мовеин (CI 50245) — первый синтетический краситель, открытый в 1856 г. Уильямом Перкином в продуктах окисления сырого анилина. Вскоре после Мовеина были получены Малахитовый зеленый и Фуксин. Почти все хорошо известные основные красители были открыты до начала нашего века. Литературный обзор до 1951 г. приведен в ХСК, т. II, гл. XXIII, XIV и XXV, а в т. I, гл. XII дано описание некоторых основных азокрасителей, например Бисмарка коричневого (CI 21000, Основной коричневый 1). Основные красители — это катионные красители, обладающие сродством к хлопку, обработанному танниновой протравой. В растворе они ионизованы, причем хромофор имеет положительный заряд, распределенный по всей хромофорной системе, но, возможно, несколько более локализованный на атомах азота. Некоторые красители, например Метиловый зеленый (CI 42585, Основной синий 20) (I), обладают многовалентными катионными хромофорами





Основные красители применяют теперь для крашения хлопка лишь в ограниченном количестве, но в последнее время разработано много новых красителей для полиакрилонитрильных волокон. Одним из таких красителей является Астрозол красный GTL (FBy; CI 11085, Основной красный 18) (Севрон красный GL, DuP) (I), который дает окраски с высокой устойчивостью к мокрым обработкам и превосходной светопрочностью [1]. Эти красители подробно описаны в гл. IV. Здесь будет рассказано о развитии химии классических основных красителей после 1951 г.

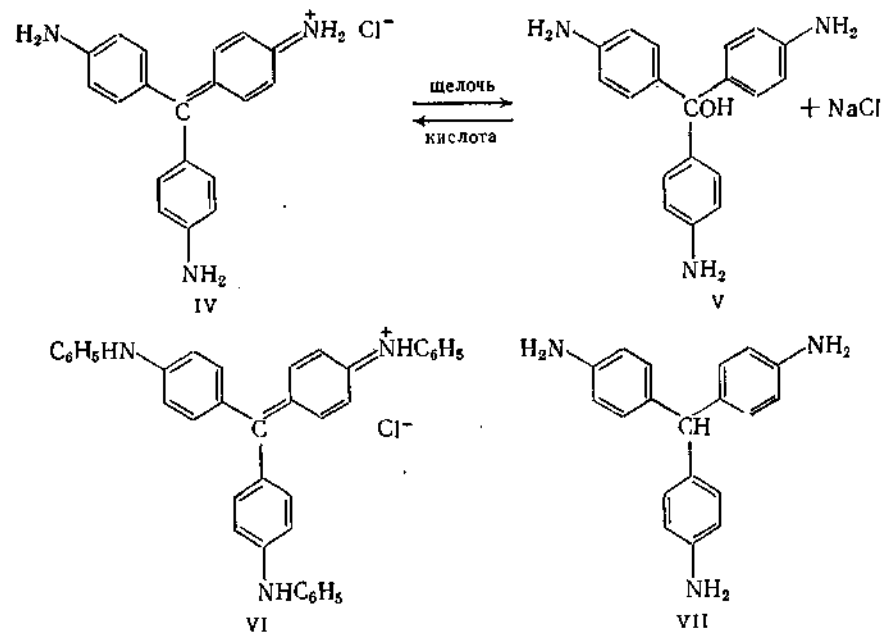
Алкалоид берберин (CI 75160, Природный желтый 18) (III) — единственный основной естественный краситель, включенный в Colour Index [2]. Для крашения тканей его применяют очень редко.

Основные красители классифицируют по химическому строению и по красящим свойствам (см. ХСК, т. II).

После краткого описания способа крашения и других свойств будет дан обзор работ по основным красителям.

### СВОЙСТВА ОСНОВНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Основные красители довольно трудно растворяются в воде. При их растворении необходимо принять специальные меры, чтобы не произошло образования плохо растворимой клейкой массы. Наилучший способ получения водного раствора основного красителя состоит в приготовлении пасты с равным (по массе) количеством этилового спирта или разбавленной уксусной кислоты (30%-ной). При добавлении к пасте горячей воды и перемешивании получается прозрачный раствор. Аурамин (CI 41000, Основной желтый 2) при обработке кипящей водой разлагается. Его растворение в воде следует проводить при температурах ниже 65°C. Другие основные красители также слегка разлагаются при кипячении с водой в течение длительного времени. Растворы основных красителей под действием щелочей выделяют бесцветные основания. Например, Парарозанилин (CI 42500, Основной красный 9) (IV) дает соответствующее карбинольное основание (V), которое при обработке кислотой снова переходит в краситель (IV):



Дальнейшая обработка спиртового раствора кислотой приводит к образованию соли за счет второго атома азота и к изменению цвета раствора. В трифенилзамещенном Парарозанилине (CI 42760, Сольвент синий 23) (VI), который может быть получен нагреванием V с избытком анилина при 180°C в присутствии бензойной кислоты, основность NH-группы должна быть значительно снижена, однако карбинольные основания красителей и IV и VI дают соответствующие соли со слабыми кислотами (например, уксусной, борной или угольной), т. е. основность обоих карбинолов приблизительно одного порядка, несмотря на пониженную основность NH-групп в VI. Поэтому можно сделать вывод, что эти красители в кислых растворах находятся в виде карбониевых ионов и окрашены, так же как и соль трифенилкарбинола с кислотой [3].

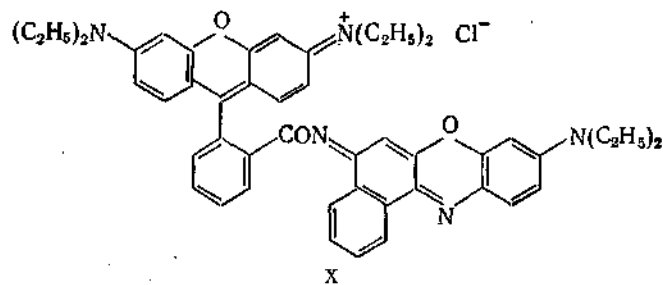
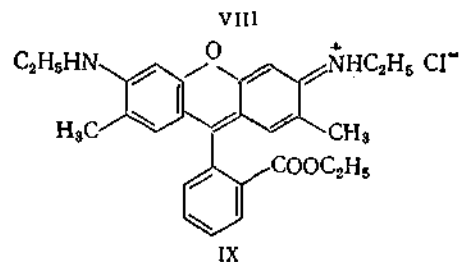
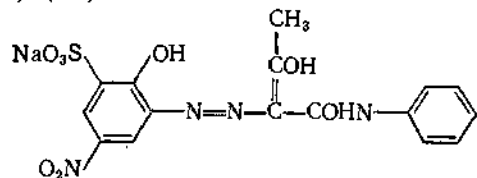
При введении в краситель VI трех сульфогрупп получается Синий для чернил (S) или Гельвеция синий (Ciba) (CI 42780, Кислотный синий 93). Лаки его с тяжелыми металлами применяются в качестве пигментов для приготовления типографской краски. Многие карбинольные основания, полученные из основных красителей, ограниченно растворимы в воде и выпадают в осадок при добавлении щелочи к красильному раствору. Поэтому в щелочную или временно жесткую воду, перед растворением в ней красителей, следует добавить уксусную кислоту.

Восстановители переводят основные красители в соответствующие бесцветные лейкосоединения, которые способны легко

окисляться снова в исходные красители. После восстановления Парарозанилина получается лейкооснование VII. Как и другие ароматические соединения, основные красители можно сульфировать серной кислотой и превращать их в соответствующие кислотные красители.

Большая часть основных красителей представляет собой красивые блестящие кристаллические соединения. По яркости и интенсивности окрасок они превосходят все остальные классы синтетических красителей. Однако очень низкая светостойкость лимитирует их применение для крашения.

Основные красители благодаря своему катионному характеру способны осаждаться анионными красителями, т. е. кислотными и прямыми. Это свойство было использовано для получения ярких окрасок целлюлозных материалов, ранее окрашенных прямыми красителями, с помощью заключительной обработки основными красителями. Азозол прочный бриллиантовый красный ВА (G, Сольвент красный 36) представляет собой хромовый комплекс красителя Кислотного желтого 99 (CI 13900) (VIII) и Основного красного I (CI 45160) (IX):



Нерастворимые соли, полученные взаимодействием оснований и кислот красителя, применяют для приготовления чернильных паст

для шариковых ручек. Например, нерастворимую соль, полученную нагреванием Родамина 6G и Родамина 6GDN (CI 45160, Основной красный I) (IX) с Бензо оранжевым S (CI 29150, Прямой оранжевый 26), можно применять для получения красных паст для шариковых ручек. Этот пигмент очень прочен к свету и нерастворим в этиловом спирте или ацетоне [4].

Способность катионных и анионных красителей взаимодействовать друг с другом с образованием нерастворимых осадков была использована при получении новых биологических красок и гистохимических реактивов, например Роданила синего, которому ошибочно приписывали строение с ковалентными связями [5]. Этот краситель получают взаимодействием Родамина В (CI 45170, Основной фиолетовый 10) с Нильским голубым (CI 51180, Основной голубой 12). Структура (X) этих пигментов долго была предметом дискуссии и наконец было доказано, что Роданил синий является смесью этих двух красителей [6]. Основные красители можно также осадить таннином, и на этом свойстве основано крашение целлюлозных волокон.

## ПРИМЕНЕНИЕ ОСНОВНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Основные красители можно применять для крашения шерсти, шелка, кожи и хлопка (по таниновой програве). Высокая красящая способность основных красителей и яркость окрасок являются непревзойденными. Однако прочность их низка, особенно к свету, и поэтому для крашения тканей они применялись реже, чем другие красители. Но после появления полиакрилонитрильных волокон, для которых основные красители оказались вполне пригодными, их начали широко применять для окрашивания текстильных изделий из этих волокон. Крашение ведут обычными методами и получают яркие окраски, обладающие высокой светостойкостью. Основные красители находят применение не только в текстильной промышленности, но и для колорирования бумаги, для приготовления переводной типографской бумаги для гектографов, чернил для пишущих машинок и для флексографической печати. Основные красители, по-видимому, могут быть полезными и в фотографии. Некоторые из них применяют в качестве биологических красок и для изготовления чернил.

## КРАШЕНИЕ ОСНОВНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

Белковые волокна (шерсть, шелк и кожа) можно окрашивать основными красителями в слабокислой среде. Свободные карбоксильные группы этих волокон обладают способностью образовывать с катионами красителя соли, т. е. сродство между белковыми волокнами и катионными красителями имеет химическую природу,

Прочность окрасок можно повысить последующей обработкой таннином и солями сурьмы, например рвотным камнем (антимонилтартрат калия). Высокое сродство основных красителей к белковым волокнам делает необходимым применение в процессе крашения замедлителей. Для этой цели можно употреблять небольшое количество уксусной кислоты. Свободные ионы водорода конкурируют с ионами красителей за вступление в электроотрицательные участки волокна и снижают скорость адсорбции красителя. Адсорбция Метиленового синего шерстью при рН ниже 6 значительно уменьшена и при рН 4,5 становится совсем низкой [7]. Кристаллический фиолетовый [8] ведет себя так же. Таким образом, на выборе основных красителей волокном заметно влияет изменение рН в пределах 4—6 [9].

Акриловые волокна, содержащие сульфогруппы (Орлон 42 и Куртель) [10], обладают значительно более высоким сродством к основным красителям, и поэтому их окраски прочнее к мокрым обработкам, но эгализирующая способность красителей при этом несколько снижена. Выбор красителей в этом случае несколько менее зависит от изменения рН. При крашении смесей акриловых волокон с шерстью некоторыми красителями при высоких температурах и рН около 4—5 шерсть почти не окрашивается.

Поглощение основных красителей акриловыми волокнами ниже 80 °С идет медленно, но при повышении температуры скорость выщипывания увеличивается и достигает максимума при 100 °С. Слишком быстрое поглощение привело к применению замедлителей крашения [11], которые бывают двух типов: первые реагируют с красителем в ванне с образованием комплекса, который при кипячении медленно распадается; вторые имеют катионный характер и поэтому конкурируют с катионными красителями за отрицательные группы волокна. Многие водорастворимые четвертичные аммониевые соли, например бензилфенилдиметиламмоний хлорид, обладают замедляющим действием и являются хорошими эгализирующими агентами при крашении полиакрилонитрильных волокон основными красителями [12]. При проведении I—T-процесса применяют анионный эгализирующий агент (иргазол DA), образующий комплекс с основными красителями, которые сохраняются в виде тонкой дисперсии с помощью неионогенного агента (тинегаль NA). В процессе крашения комплекс медленно распадается, равномерно выделяя краситель [13].

Равновесная адсорбция катионного красителя возрастает с увеличением числа сульфокислотных групп в полиакрилонитрильных волокнах, но эта зависимость не является линейной [14]. Кислотные группы вводят в полиакрилонитрил, применяя в качестве катализаторов полимеризации персульфаты и бисульфиты [15]. Было доказано, что акриловые волокна содержат и сильные и слабые кислотные группы, причем константы ионизации последних соответствуют константам карбоновых кислот. Изменение адсорбции

красителей волокном при повышении рН зависит от количества и степени кислотности этих слабых кислотных групп [16].

Целлюлозные волокна не имеют сродства к основным красителям, и поэтому крашение ведут по танниновой протраве с последующим закреплением обработкой рвотным камнем. Этот продолжительный процесс можно упростить применением синтетических протрав, например катанола, катанола О, резистона или таннинола ВМ, которые обычно получают из фенола нагреванием с серой в присутствии солей железа. Эти вещества имеют сложный состав и их химическое строение неизвестно. Протравленный ими хлопок окрашивают красильным раствором, содержащим уксусную кислоту [17].

С помощью нерастворимых солей основных красителей с алифатическими карбоновыми кислотами получают офсетную или литографическую печать, прочную к мытью и трению, которую фиксируют запариванием и подвергают мыльной обработке [18].

Прочность окрасок шерсти и хлопка к стирке и свету \*

Краситель	Прочность к стирке		Прочность к свету	
	шерсть	хлопок	шерсть	хлопок
Аурамин О . . . . .	1—2	2	1—2	1—2
Аурамин . . . . .	1—2	2	2	2
Малахитовый зеленый . . . . .	4—5	4—5	1	1
Бриллиантовый зеленый . . . . .	2—3	4—5	1**	1—2**
Фуксин . . . . .	3—4	4—5	1	1
Кристаллический фиолетовый . . . . .	2—3	3	1	1
Этиловый фиолетовый . . . . .	2	2	1	1
Метиловый зеленый . . . . .	1	2	1	1
Виктория чисто голубой ВО . . . . .	2	2—3	1	1
Родамин 6G . . . . .	3—4	2—3	1	1
Родамин В . . . . .	3	1	3	1
Мельдола голубой . . . . .	1—2	2	1	1
Метиленовый синий . . . . .	1—2	3	1	3
Метиленовый зеленый . . . . .	4 <sup>3*</sup>	3**	2 <sup>3*</sup>	5**

\* Данные получены с помощью тестов, проведенных DEK.

\*\* Данные получены с помощью тестов, проведенных AATCC.

\*\* Данные для шелка.

### ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ОКРАСОК

Все основные красители обладают низкой или средней прочностью к стирке, а очень плохая светопрочность (редко превосходящая балл 2 по восьмибалльной шкале) является их главным недостатком. В таблице приведены показатели прочности окрасок, полученных при крашении некоторыми известными основными

красителями. Диаминотрифенилметановый краситель — Малахитовый зеленый (XXIV, см. стр. 120), дает окраски более прочные к стирке, чем триаминотрифенилметановый краситель — Кристаллический фиолетовый (XXIX, см. стр. 122). Метилловый зеленый (I), у которого два положительных заряда, обладает низкой прочностью к стирке. Родамин В дает умеренно прочные к стирке и свету окраски шерсти. Необходимо отметить, что светопрочность Метиленового зеленого (CI 52020, Основной зеленый 5), нитропроизводного Метиленового синего (CX), выше, чем у Метиленового синего. Но он окрашивает в некрасивый тусклый сине-зеленый цвет.

Ониевая природа основных красителей, по-видимому, является одной из причин их неустойчивости к свету, так как если провести их сульфирование (после которого они превращаются в кислотные), то светопрочность заметно улучшается. Главная причина выцветания основных красителей, возможно, заключается в аутоокислении красителя или окислении его перекисью водорода, образующейся при фотохимическом окислении волокна в присутствии следов воды. Подробные данные о светопрочности основных красителей см. ХСК, т. II, с. 1398. Как уже сообщалось, значение основных красителей для текстильной промышленности возросло после появления в 1953 г. полиакрилонитрильных волокон, которые в отличие от естественных волокон по своей природе гидрофобны и поэтому менее доступны проникновению влаги и кислорода, вызывающих выцветание. По-видимому, этим и объясняется высокая светопрочность окрашенных основными красителями акриловых волокон [19].

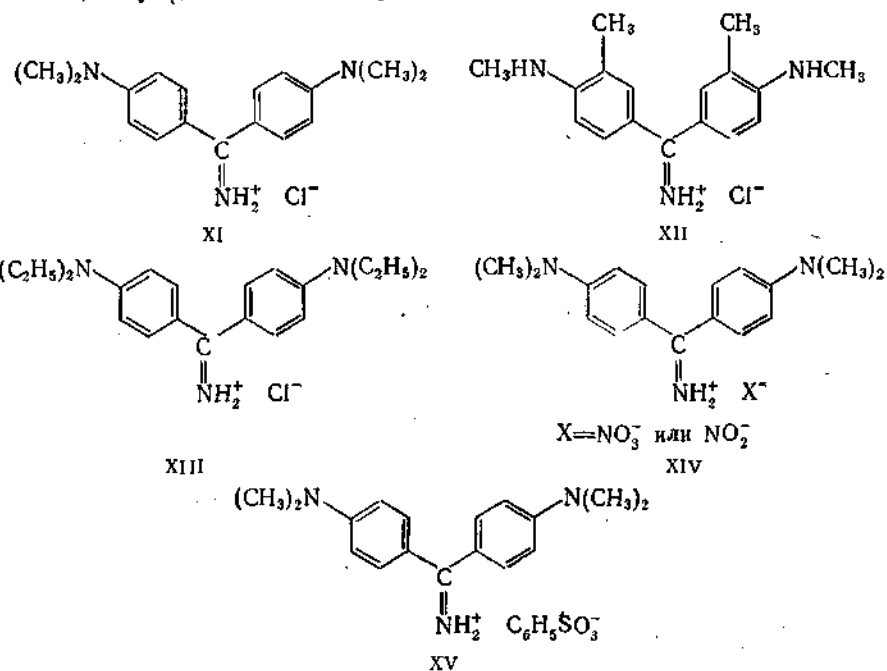
Некоторые замещенные гидроксibenзофеноны, например 2,2'-дигидрокси-4,4'-диметоксибензофенон, оказывают светозащитное действие на окрашенные основными красителями модифицированные кислотами полиэтилентерефталатные волокна (дакрон) и повышают их светопрочность [20]. Эти вещества наносят на ткань с помощью обычного процесса крашения.

Высокопрочные к свету окраски целлюлозной пленки, модифицированной цианурхлоридом и затем обработанной *n*-аминофенолом или непосредственно связанной с *n*-аминофенолом, дают Родамин 6G и Родамин 6GDN (CI 45160, Основной красный I) (IX) и Кристаллический фиолетовый (CI 42555, Основной фиолетовый 3) (XXIX) [21]. Светопрочность Родамина В (CI 45170, Основного фиолетового 10) в этом случае, наоборот, ухудшается.

### ДИФЕНИЛМЕТАНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Красители этой подгруппы представляют собой производные кетониминов. В Colour Index, 2-ое издание, имеются только два представителя этой группы красителей: Аурамин О (CI 41000, Ос-

новной желтый 2) (XI) и Аурамин G (CI 41005, Основной желтый 3) (XII), которые до сих пор производят в довольно большом количестве, так как благодаря их низкой стоимости и яркости тонов они находят широкое применение для окрашивания бумаги, шелка, джута, кожи и для приготовления лаков



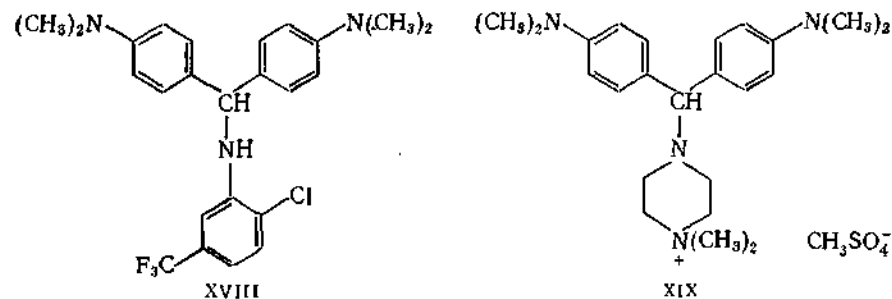
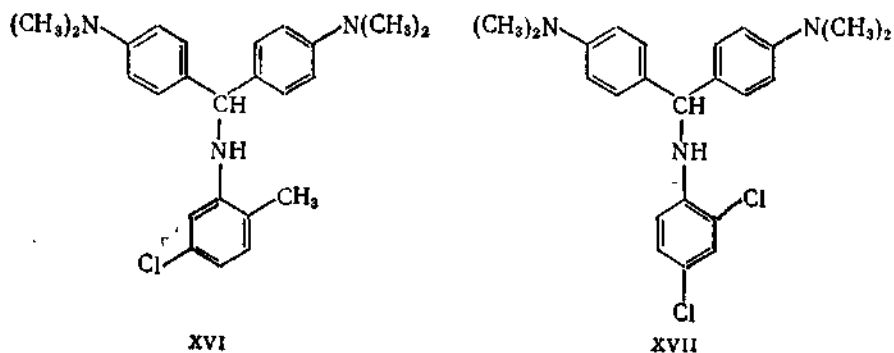
Зеленовато-желтый диэтиловый аналог (XIII) Аурамина О выпущен под торговым названием Калкозин желтый FW (CCC) (CI 41001, Основной желтый 37) [22]. Было замечено, что добавление мочевины при получении этих красителей по методу Зандмейера повышает выход [23]. Например, при получении Аурамина пропуская безводного аммиака в смесь 4,4'-бис(диметиламинофенил)метана, серы, хлористого аммония и большого количества поваренной соли при 170 °C в течение 6 ч выход красителя равен 61%. Замена половины поваренной соли мочевиной повышает выход до 85%. Добавление сульфаминовой кислоты еще более увеличивает выход и обеспечивает высокую чистоту продукта [24].

Процесс проводят следующим образом. Мочевину и 4,4'-бис(диметиламинофенил)метан нагревают до 120 °C в токе аммиака. Добавляют сульфаминовую кислоту, мочевины и серу и смесь нагревают до 175 °C в течение 5,5 ч. Затем полученный сплав вливают в воду и высаливают краситель. Выход достигает 91%. Получающуюся в этом процессе сульфаминовую соль Аурамина можно непосредственно применять для крашения или же перевести в основание Аурамина [25].

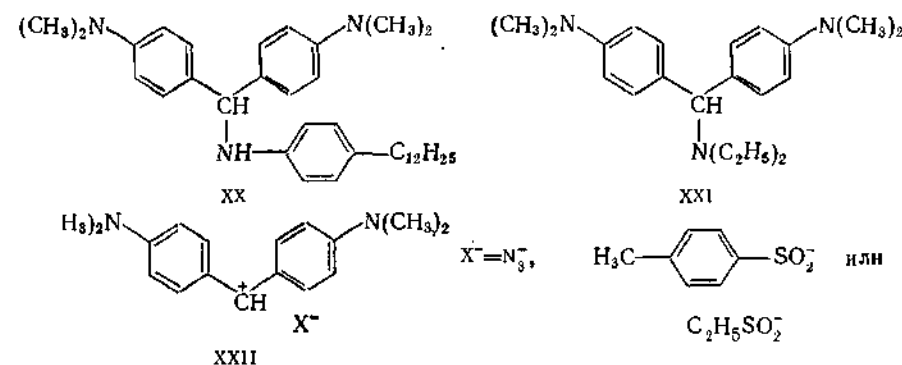
Обычно красители группы аураминов выделяют в виде гидрохлоридов. Они хорошо растворимы в воде, но трудно в спиртах и поэтому не могут применяться при изготовлении лаков и красок для флексографической печати. При обработке гидрохлорида Аурамина растворами нитратов или нитритов кальция, калия или бария при 60—80 °С образуются нитраты или нитриты (XIV), хорошо растворимые в спиртах, и поэтому вполне пригодные для использования во флексографической печати [26]. Соли Аурамина с алкил-, аралкил- или арилсульфокислотами хорошо растворимы в спиртах и водных спиртах и применяются для офсетной печати.

Процесс проводят следующим образом. Аурамин О (152 ч.) кипятят с обратным холодильником при перемешивании в течение 1 ч с 80 г мелко измельченного бензолсульфоната натрия в 1200 г 99—100%-ного этилового спирта. Затем массу фильтруют при 35 °С, промывают небольшим количеством этилового спирта и спирт выпаривают. Полученный таким образом краситель практически не содержит хлористого натрия и хорошо растворяется в разбавленных спиртах [27].

Лейкопроизводные аураминов, например соединения (XVI) и (XVII), — устойчивые бесцветные кристаллические вещества, которые окрашиваются в темно-синий или синевато-зеленый цвет при взаимодействии с кислотами неорганическими соединениями типа сульфата алюминия, сульфида цинка, бентонита, атапульгита или каолина, и их можно применять для печатания на бумаге, содержащей эти соединения, изображений синеватых тонов. Светопрочность такой печати очень высока. Алкил- и галогенпроизводные более подходят для получения копировальных бумаг для множительных копировальных аппаратов, чем несодержащие галогена *N*-фениллейкоаурамины, так как они менее летучи и лучше растворимы в маслах. Их получают конденсацией замещенных ариламинов с гидролом Михлера. При кипячении с обратным холодильником в течение 4 ч на паровой бане смеси 70,8 ч. 2-метил-5-хлоранилина, 135 ч. гидрола Михлера и 500 ч. этилового спирта получают кристаллы соединения XVI, которые практически бесцветны [28, 29]:



Лейкосоединение XVIII, полученное из гидрола Михлера и 5-трифторметил-2-хлоранилина, при взаимодействии с каолином окрашивается в сине-фиолетовый цвет и применяется при изготовлении копировальной бумаги [30]. Четвертичные соединения аураминов, например *N*-бис(*n*-диметиламинофенил)метил-*N,N'*-диметилпиперазиний метосульфат (XIX), окрашивают бумагу, пропитанную кислотными соединениями, например янтарной кислотой, и дают интенсивное синевато-фиолетовое окрашивание. Их можно применять для получения бесцветной копировальной бумаги [31]. *n*-Додецилфениламинобис(*n*-диметиламинофенил)метан (XX) и аналогичные лейкопроизводные с алкильными цепями, содержащими от 8 до 20 углеродных атомов, также применяют в производстве бесцветных переводных листов, которые вместе с пропитанной кислотой копировальной бумагой дают при надавливании синие отпечатки



Эти соединения легко растворимы в трикрезилфосфате и минеральном масле [32]. Гидрол Михлера конденсировали также с алкиловыми эфирами *o*- и *p*-аминобензойных кислот [33] и соединениями типа 10-(*n*-аминобензоил)-3,7-бис(диметиламино)фенотиазина [34]. Более высокой стабильностью в бесцветной копировальной бумаге обладают алифатические аминопроизводные лейкосоединений аураминов, например XXI [35]. Соли дифенилметановых производных (XXII) с сульфидовой или азотистоводородной

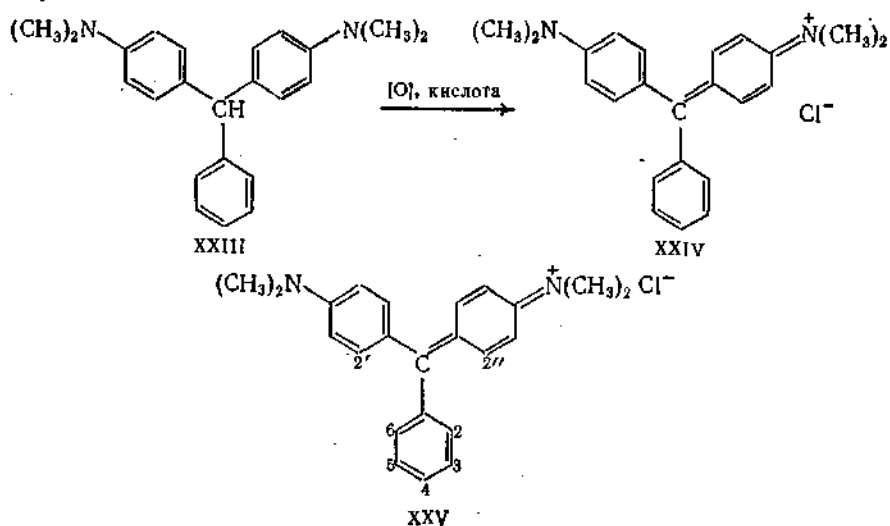
кислотами бесцветны в ассоциированной форме, но ярко окрашены в диссоциированном состоянии. Они получают при растворении гидрола Михлера в уксусной кислоте и добавлении сульфита или азиды. Соль осаждают разведением водой. На бумаге, покрытой каолином, при нанесении растворов этих солей получают яркие рисунки [36].

Можно готовить высококонцентрированные растворы аураминных красителей обработкой соответствующих оснований кислотными солями в смешивающихся с водой растворителях, например в формамиде [37]. Так, 134 ч. основания Аурамина О суспензируют в 280 ч. формамида и обрабатывают 63 ч. бисульфита натрия при перемешивании в течение длительного времени. После фильтрации получают 40%-ный раствор Аурамина О, который применяют в бумажной промышленности. Раствор можно при желании разбавлять водой.

### ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Трифенилметановые красители являются главной подгруппой основных красителей. Многие из них сохраняют свое значение и в наше время, несмотря на появление новых более совершенных красителей других классов. Подробные сведения о способах их получения приводятся в ХСК, т. II, гл. XXII.

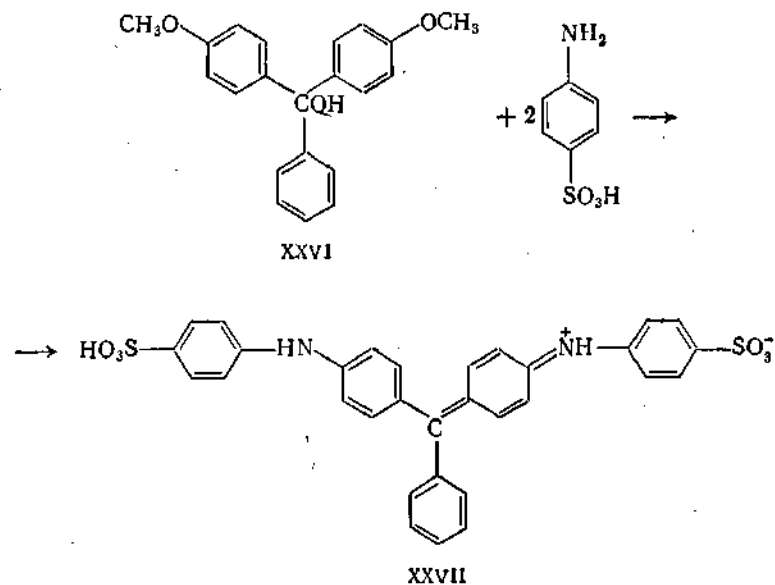
Малахитовый зеленый (CI 42000, Основной зеленый 4) (XXIV) производят конденсацией двух молекул диметиланилина с одной молекулой бенzalдегида. При этом получается лейкооснование XXIII, которое окисляют в краситель с помощью окислительных агентов с высоким электрохимическим потенциалом, например двуокисью свинца:



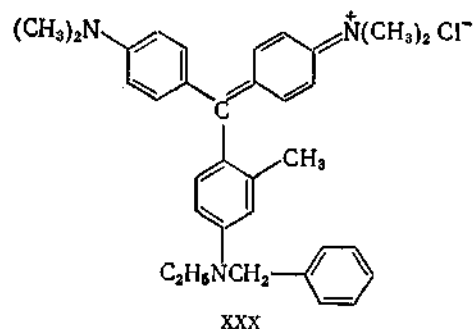
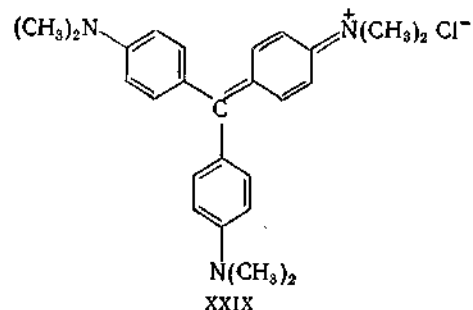
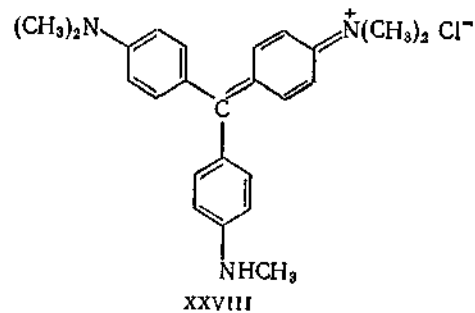
Выход Малахитового зеленого зависит от скорости добавления окислителя к 4',4''-диметиламинотрифенилметану (XXIII). Быстрое прибавление приводит к почти количественному выходу красителя XXIV, а при медленном выход падает до 35% [38]; это объясняется образованием гидратированной формы, которая легко поддается окислительному разрушению.

Фторзамещенные Малахитового зеленого, у которых фтор находится в положениях 2,3, 2,4, 2,5 и 2,6, получают конденсацией соответствующих фторзамещенных бенzalдегидов с более чем двойным мольным количеством диметиланилина в присутствии хлористого цинка. После конденсации следует окисление и обработка кислотой [39]. Таким образом, можно получить и 2',2''-дифторпроизводное красителя реакцией между двумя молекулами 3-фтордиметиланилина с одной молекулой бенzalдегида в присутствии хлористого цинка. Производные, содержащие фтор в незамещенном кольце, дают синие или синевато-зеленые окраски с довольно высокой светопрочностью, но 2',2''-дифторпроизводное имеет желтоватый оттенок и неустойчиво к свету. Введение в орто-положение к центральному углеродному атому трифенилметановых красителей других заместителей, например хлора, нитро- и аминогрупп, также приводит к снижению светопрочности [40].

Растворимые в воде производные диаминотрифенилметана, например XXVII, могут быть легко получены конденсацией соответствующего диметоксикарбинола (XXVI) с ароматической аминокислотой [41]:





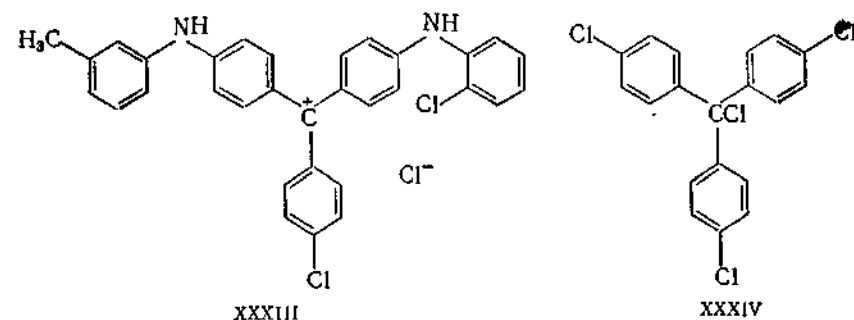
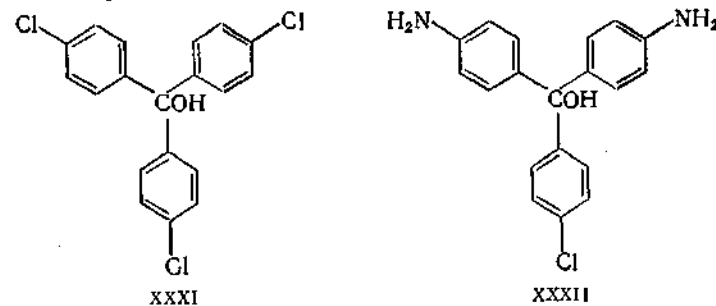


Применение основных красителей для крашения полиакрилонитрильных волокон привело к появлению новых методов их получения. Метилловый фиолетовый (CI 42535, Основной фиолетовый 1) (XXVIII), который обычно получают окислением диметиланилина воздухом в присутствии сульфата меди в качестве катализатора и разбавителей — фенола и соли (см. ХСК, т. II, с. 822), можно приготовить в более чистом виде и с хорошим выходом при проведении окисления диметиланилина в присутствии эмульгаторов [42], например алкилнафталинсульфоната натрия (алканол 13), октилового спирта, дибутилфталата или додецилтриметил-аммонийхлорида (ониксан S, арганад 12).

Процесс проводят следующим образом. Раствор 160 ч. сульфата меди и 53 ч. хлористого натрия в 540 ч. воды обрабатывают 24 ч. вспомогательного силикатного порошка для фильтрования, добавляют 3 ч. эмульгатора и затем 224 ч. диметиланилина. Смесь нагревают до 60 °С и перемешивают. Затем постепенно приливают раствор 56 ч. хлората натрия в 120 ч. воды и снова энергично перемешивают до тех пор, пока реакция не пройдет почти полностью. Затем смесь нагревают до 85 °С и охлаждают до комнатной температуры. Медь удаляют в виде сульфида и высаливают Метилловый фиолетовый из водного раствора.

Кристаллический фиолетовый (CI 42555, Основной фиолетовый 3) (XXIX) образуется также при реакции паров диметиланилина с хлористым алюминием в вакууме [43]. Конденсацией гидрола Михлера с *N*-этил-*N*-бензил-*m*-толуидином в присутствии серной кислоты и окислением двуокисью свинца получают трифенилметановый краситель XXX, дающий ярко-синие окраски неотбеленной обработанной сульфитом целлюлозы, древесной пульпы и этилцеллюлозы [44].

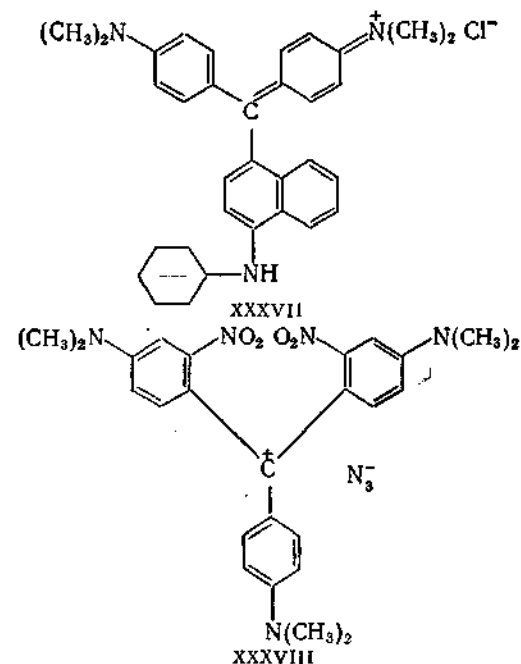
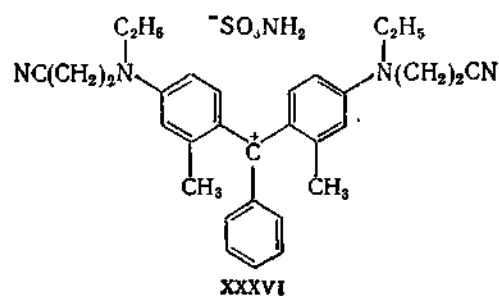
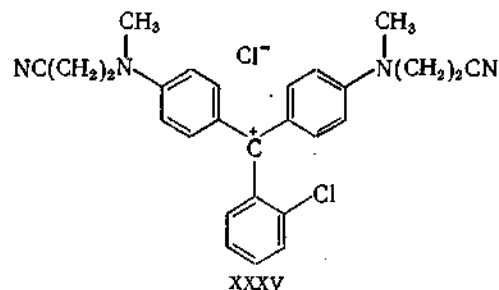
Красители для акриловых волокон получают также обработкой 4,4',4''-тригалогентрифенилкарбинола (XXXI) аммиаком или первичными ароматическими аминами [45]



Карбинол XXXI образуется из *p*-хлорбензотрихлорида и хлорбензола в присутствии хлорного алюминия или хлорного железа при 80—100 °С. Нагреванием в автоклаве до 195—200 °С в течение 10—12 ч 182 ч. карбинола с 2 ч. порошка металлической меди, 10 ч. сульфата меди и 600 ч. 25%-ного аммиака получают диамнокарбинол XXXII в виде слегка окрашенного порошка

При взаимодействии с кислотами диамнокарбинол дает красно-фиолетовый краситель, который окрашивает полиакрилонит-

рильное волокно в цвет бордо из разбавленной уксуснокислой ванны при кипячении. Аналогичным образом из карбинола XXXI и анилина получают трифенилрозанилин (VI). Красители, полученные из карбинола XXXI, — это симметричные замещенные трифенилметана. И симметричные и несимметричные хлориды 4-галоген-4'4''-диариламинотрифенилметана, например XXXIII, можно получить из комплекса 4,4',4''-тригалогенотрифенилметилхлорида (XXXIV) с хлористым алюминием, который, в отличие от карбинола XXXI, способен реагировать с ариламинами последовательно в несколько стадий [46]. Например, при взаимодействии алюминиевого комплекса XXXIV с одной молекулой *m*-толуидина при 95—110°C в инертном органическом растворителе получается комплексная соль 4,4'-дигалоген-4''-(3''-метилфениламино)трифенилметана, которая реагирует с избытком второго ариламина (например, *o*-хлоранилина). После обработки разбавленной кислотой получается несимметричный краситель XXXIII. Яркий зеленовато-голубой краситель XXXV для модифицированного акрилового волокна был синтезирован нагреванием *o*-хлорбензальдегида с двумя молекулами *N*-метил-*N*-(2-цианозтил)анилина в изопропиловом спирте в присутствии серной кислоты или *n*-толуолсульфокислоты и мочевины и окислением образовавшегося лейкопроизводного двуокисью свинца [47]. Этот краситель дает устойчивые к изменению pH окраски. Из бензальдегида и *N*-этил-*N*-(2-цианозтил)-*m*-толуидина получают аналогичный краситель (XXXVI), окрашивающий полиакрилонитрил в желтовато-зеленый цвет [48]

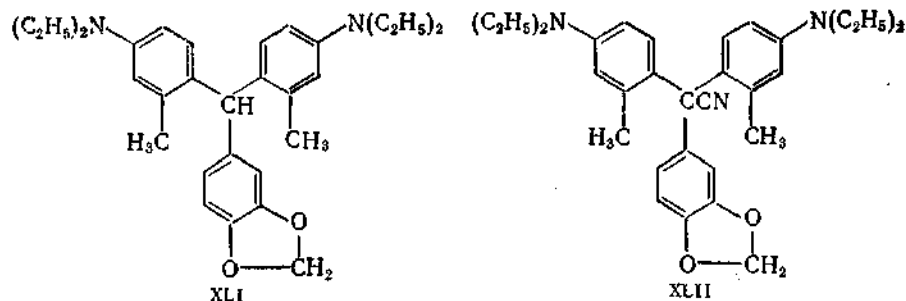
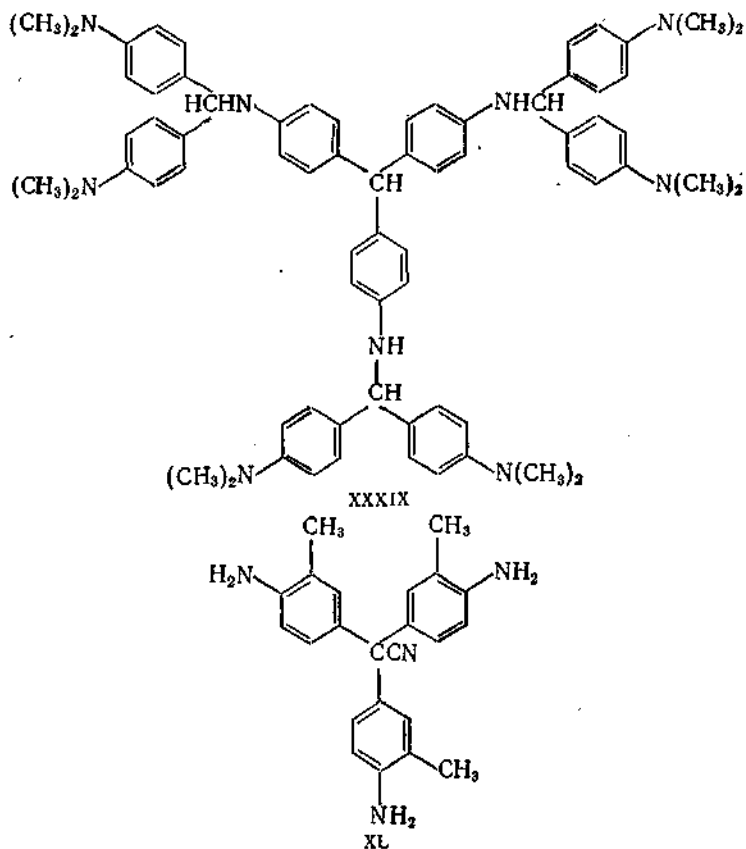


Многие новые трифенилметановые красители нашли применение в фотографии, изготовлении копируемых материалов и в флексографической печати. Синие спирторастворимые красители, например XXXVII, употребляют в производстве копирующей бумаги и для офсетной печати, а также для окрашивания нитроцеллюлозных лаков, восков и пластика. Этот краситель получают конденсацией кетона Михлера с *N*-циклогексил-1-нафтиламином в присутствии хлорокиси фосфора. Циклогексильное кольцо можно заменить алифатическими группами. Эти красновато-синие красители лучше растворимы, чем Виктория синий В (CI 44045, Основной синий 26) и не выпадают в осадок из спиртовых растворов даже при продолжительном стоянии [49].

Если нанести на бумагу раствор азида динитропроизводного Кристаллического фиолетового (XXXVIII), то при проявлении его ацетоном, содержащим 25% воды, или каолином получают интенсивно окрашенные рисунки [36].

Нейтральные или слегка щелочные растворы трис-4-[бис(4-диметиламинофенил)метиламино]фенилметана (XXXIX) бесцветны. Но если такой раствор добавить в покрытие для копируемых материалов или лент для пишущих машин и применять их вместе с пропитанными кислотой листами, то немедленно появляется темно-синее окрашивание. В присутствии окислителя получается красноватый оттенок, который с синим дает фиолетовый цвет, и таким образом можно получать копии и синего и фиолетового

цвета. Соединение XXXIX получают конденсацией 3 ч. гидрора Миллера с 1 ч. трис(*п*-аминофенил)метана (VII), полученного восстановлением Парарозанилина [50]

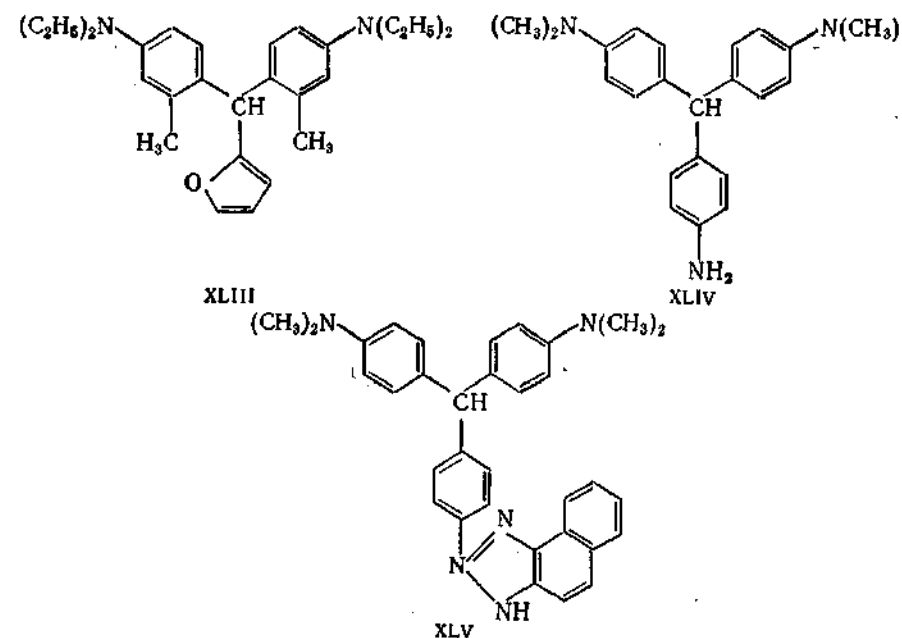


Цианистые производные красителей типа Маджента новый (CI 42520, Основной фиолетовый 2) (XL) представляют собой бесцветные светочувствительные продукты, которые применяют в актинометрии, фотографии и в процессе фотодублирования [51].

Соединение XL синтезируют обработкой раствора Маджента нового (25 ч. в 350 ч. воды) раствором 95%-ного цианистого натрия (53 ч. в 25 ч. воды) [52]. Очистку проводят растворением в триэтилфосфате и разбавлением водой при 25 °С. Все операции необходимо производить без доступа УФ-света. Бесцветные светочувствительные цианзамещенные трифенилметановые красители можно также получать нагреванием исходных красителей с избытком цианистого натрия или калия до 100 °С [53].

Светочувствительные производные трифенилметана серого или черного цвета, например XLI и XLII, которые находят применение в текстильной и полиграфической промышленности, могут быть приготовлены конденсацией пиперонала с двойным мольным количеством *N,N*-диэтил-*м*-толуидина в присутствии кислотного катализатора. Цианистое производное XLII получают обработкой соединения XLI цианистым натрием. Если окрасить бумагу смесью соединения XLI, димера 2-(2-хлорфенил)-4,5-дифенилимидазолина в растворе метилового спирта и диметилформамида, высушить в инфракрасном свете и подвергнуть облучению светом с длиной волны 253,7—420 нм, то на облученном участке появляется рисунок серого или черного цвета [54]. Аналогичные результаты получаются при применении цианистого производного XLII.

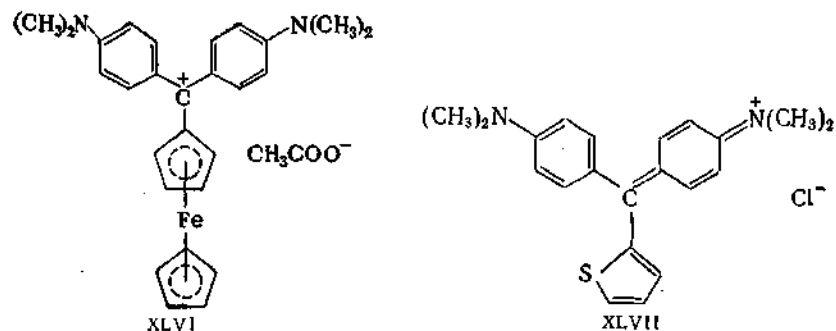
Производные трифенилметана, содержащие гетероциклические системы, например XLIII, который можно получить из фурфура и *N,N*-диэтил-*м*-толуидина, применяют в фотографических процессах



Краситель получают окислением соответствующего лейкосоединения, например из XLIII образуется темно-зеленый краситель [55].

Производные трифенилметана, содержащие нафтотриазольные группы, готовят диазотированием трифенилметанового соединения, содержащего свободную аминогруппу, сочетанием с 2-нафтиламином, окислением в триазол ацетатом меди в пиридине и дальнейшим окислением двуокисью свинца в карбинол, который с кислотами дает соль красителя. Таким образом, из соединения (XLIV) получают соль красителя (XLV), т. пл. 212—215°C [56].

Ферроценовый аналог Малахитового зеленого (XLVI) был получен при действии *n*-диметиламинофениллития (который синтезируют из *n*-бром-*N,N*-диметиланилина) на метилферроценоат в эфирном растворе [57]



Основание красителя, т. пл. 155—156°C, с уксусной кислотой дает соль XLVI, которая быстро обесцвечивается (полупериод около 10 мин). Добавление к уксусной кислоте 10% этилового спирта заметно стабилизирует краситель.

Замена фенильной группы в Малахитовом зеленом (XXIV) ферроценой приводит к заметному батохромному сдвигу второй полосы поглощения. Тот же эффект дает и введение сильной электронодонорной метоксигруппы в свободное пара-положение в Малахитовом зеленом [58]. Ниже приведены максимумы поглощения Малахитового зеленого и его производных:

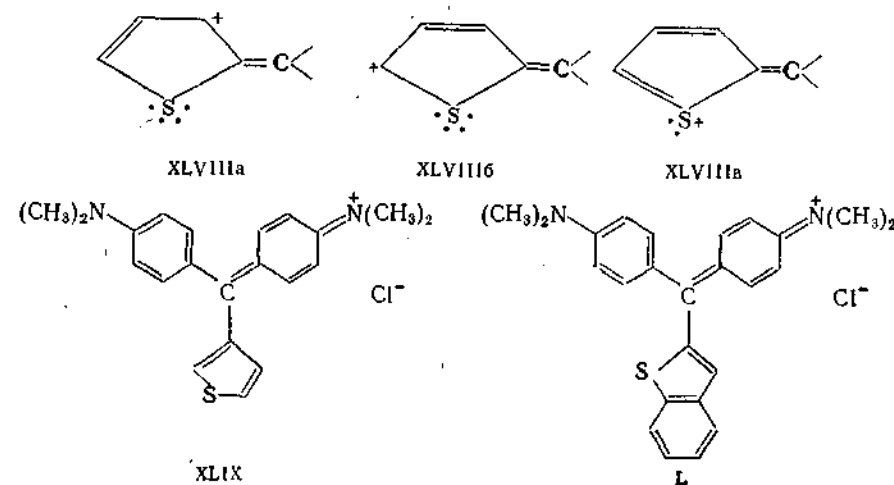
	$\lambda_1, \text{нм}$	$\epsilon_1 \cdot 10^{-4}$	$\lambda_2, \text{нм}$	$\epsilon_2 \cdot 10^{-4}$
Малахитовый зеленый (XXIV)	621	10,4	427	2,0
<i>n</i> -Метоксипроизводное Малахитового зеленого	608	10,6	465	3,4
Ферроценовое производное Малахитового зеленого (XLVI)	607	5,2	457,5	1,8

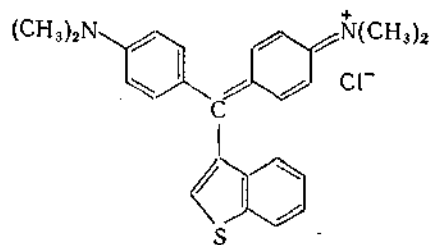
Тиофеновый аналог XLVII Малахитового зеленого был синтезирован конденсацией 2-тиенилового альдегида и диметиланилина в присутствии хлористого цинка [59] и окислением полученного лейкооснования в краситель XLVII.

Алкил- или галогензамещенные 2-тиениловые альдегиды дают соответствующие триарилметановые красители [60, 61]. Замена в Малахитовом зеленом (XXIV) фенильной группы 2-тиенильной вызывает заметный батохромный сдвиг второй полосы (*y*-полосы) спектра поглощения. Основная полоса поглощения Малахитового зеленого (*x*-полоса) обусловлена осцилляцией электронного облака в молекуле между двумя ауксохромными группами. Вторая полоса (*y*-полоса) соответствует осцилляции внутри фенильной группы, а третья полоса (*x'*-полоса) связана с вторичной осцилляцией более широкой амплитуды. Ниже приведены максимумы полос поглощения Малахитового зеленого и его тиофенового производного в уксусной кислоте:

	$\lambda_{x'}, \text{нм}$	$\epsilon_{x'} \cdot 10^{-4}$	$\lambda_y, \text{нм}$	$\epsilon_y \cdot 10^{-4}$	$\lambda_{x'}, \text{нм}$	$\epsilon_{x'} \cdot 10^{-4}$
Малахитовый зеленый (XXIV)	620	9,53	428	1,88	320	1,76
Тиофеновое производное Малахитового зеленого (XLVII)	629	8,60	469	2,85	312	1,46

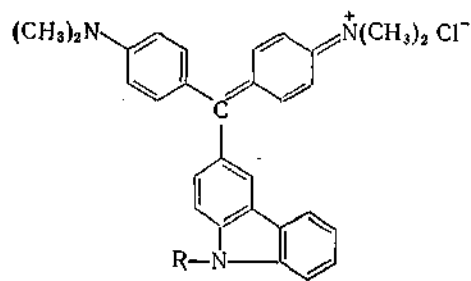
Батохромный эффект от введения 2-тиенильной группы вместо фенильной в Малахитовый зеленый, по-видимому, объясняется более высокой электронодонорной способностью тиофенового кольца по сравнению с бензольным. Тиофеновое кольцо отдает электроны центральному углеродному атому, повышая основность атомов азота, и в результате происходит понижение частоты поглощения. Электронодонорную способность тиофенового кольца можно изобразить с помощью резонансных структур XLVIIIa—XLVIIIв. Аналоги Малахитового зеленого XLIX—LI, содержащие 3-тиофеновое, 2-тионафтенное, 3-тионафтенное кольца, можно получить из соответствующих альдегидов [62]



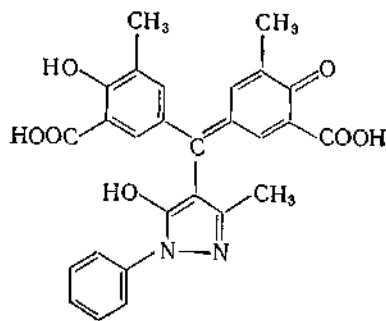


LI

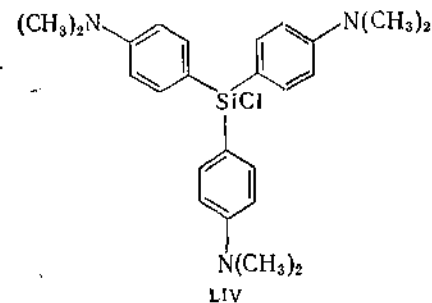
Синтезированы также многие другие триарилметановые красители, содержащие две замещенных фенильных группы и одну гетероциклическую — производные пиридина, хинолина, 2-метилиндола, карбазола, бензотиазола, бензоселеназола, фенотиазина, феноксазина, феноселеназина и сульфонилдифениламинов [63]. Некоторые из этих красителей применяют для приготовления светофильтров и противоореальных слоев для фотоматериалов. Конденсацией карбазола и *N*-метилкарбазола с кетоном Михлера получены фиолетовые красители (LII, R = H или CH<sub>3</sub>), пригодные для крашения шелка и хлопка [64] Прочно-голубой для шерсти FBL (CI 44510, Кислотный голубой 123) (см. ХСК, т. II, с. 834), включенный в Colour Index, 2-е издание, является производным индола; Хромоксан коричневый 5R (CI 44525, Протравной коричневый 26) (LIII) — производное пиразолона. Его получают конденсацией формальдегида с 2,3-крезотиновой кислотой и совместным окислением полученного продукта и 3-метил-1-фенил-5-пиразолона азотистой кислотой [65]. Эти красители из-за высокой стоимости не нашли широкого применения



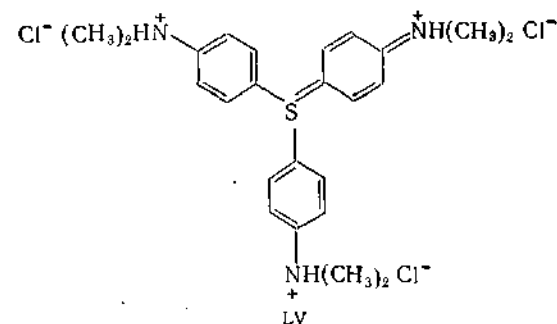
LII



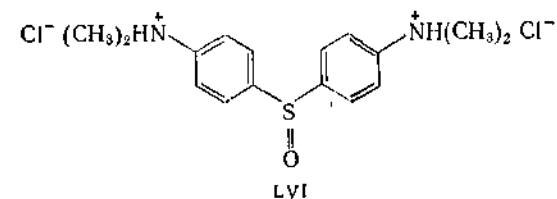
LIII



LIV



LV



LVI

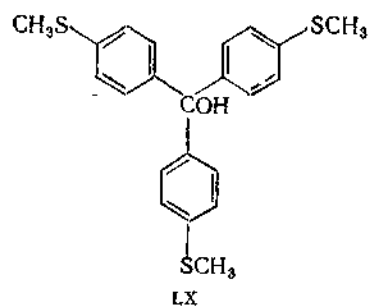
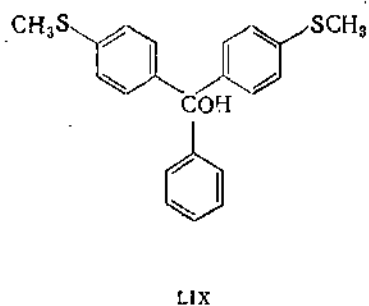
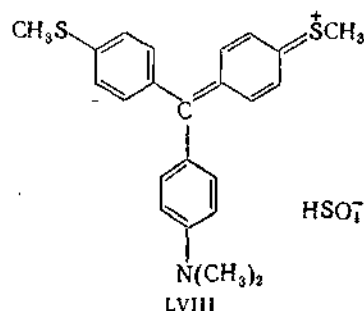
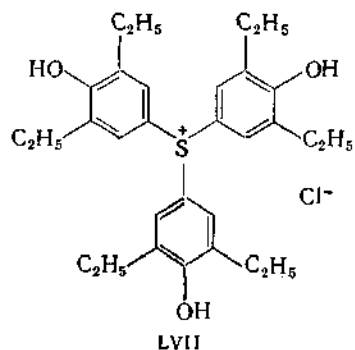
Кремневый аналог Кристаллического фиолетового LIV, т. пл. 230—232 °С, был получен взаимодействием *n*-диметиламинофениллития с точно рассчитанным количеством хлорида кремния [66]. Соединение LIV пытались перевести в ионизированное состояние, растворяя в жидкой двуокиси серы и в органических растворителях, но катион R<sub>3</sub>Si<sup>+</sup> получить не удалось. Ультрафиолетовый и инфракрасный спектры соединения LIV свидетельствуют о том, что оно не имеет ионного характера и поэтому резко отличается от Кристаллического фиолетового.

Аналог Кристаллического фиолетового LV, содержащий в качестве центрального атома не углерод, а серу, представляет собой синий краситель и структура его подобна структуре трифенилметановых красителей. Он был получен взаимодействием сульфоксида LVI с диметиланилином в присутствии хлорокиси фосфора [67].

Краситель LV окрашивает хлопок по таниновой протраве и шелк в чистые синие тона, но светостойкость окрасок хлопка

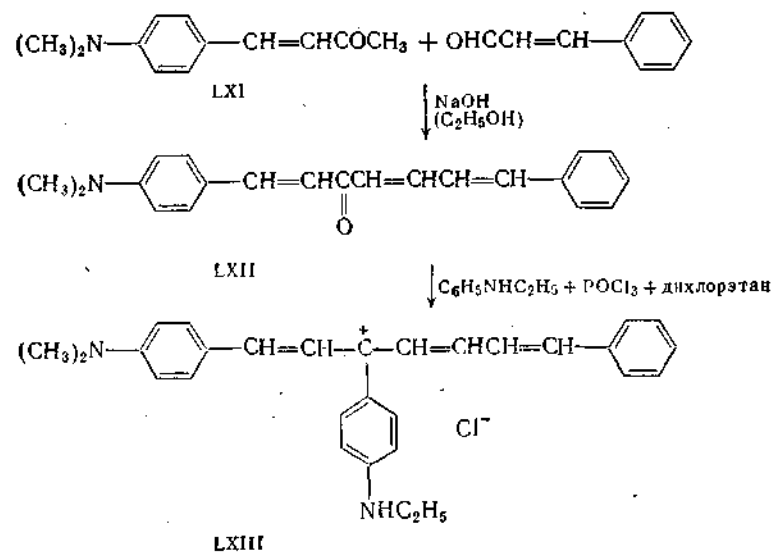
невысока. При действии щелочи образуется основание, которое снова можно перевести в краситель действием кислот. Обработкой замещенных фенолов тионилхлоридом и хлористым алюминием получают другие трисульфонийхлориды, например LVII [68]. Сульфонийхлориды образуют с кислотными красителями нерастворимые соли.

Аналог Кристаллического фиолетового, содержащий вместо диметиламиногрупп метилмеркаптогруппы, получают взаимодействием двух молекул тиоанизилмагнийбромид с одной молекулой эфира *p*-диметиламинобензойной кислоты и обработкой полученного продукта разбавленной серной кислотой [69]. По цвету и другим свойствам этот краситель LVIII напоминает Кристаллический фиолетовый. Он очень устойчив к гидролизу. Карбинолы LIX и LX образуют с сильными кислотами окрашенные соли, которые, однако, легко гидролизуются [70]. Поэтому можно сделать вывод, что замена метилмеркаптогруппы в LX диметиламиногруппой приводит к стабилизации соли, благодаря увеличению мезомерного эффекта

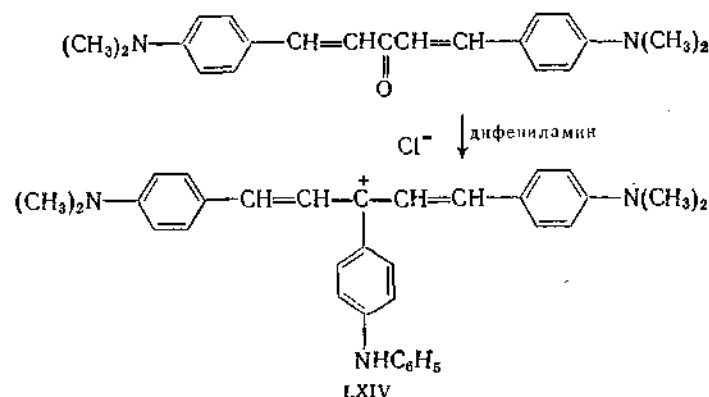


В красителе LXIII, т. пл. 141 °С, две арильные группы отделены от центрального углеродного атома этиленовыми связями. Он синтезирован из соединения LXI и коричного альдегида и окрашивает

хлопок по таниновой протраве в светопрочный коричневатокрасный цвет

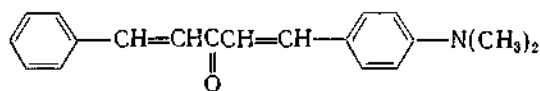


Краситель LXIV, полученный аналогичным образом, дает синие окраски хлопка по таниновой протраве [71]

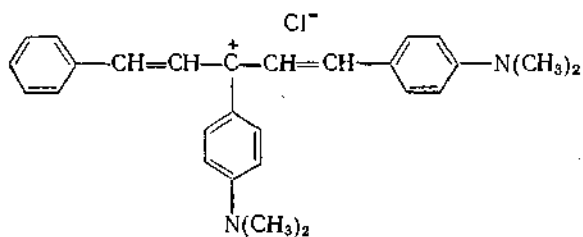


Конденсацией бензальдегида с LXI получен LXV, который после взаимодействия с диметиланилином в присутствии хлорокси фосфора образует краситель LXVI, окрашивающий протравленный танином хлопок в цвет бордо с фиолетовым оттенком

[72]. Эти красители устойчивы к действию воды и света

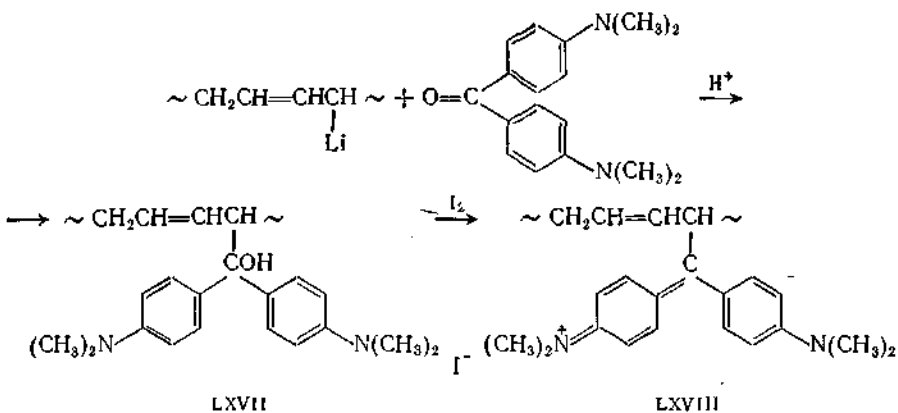


LXV



LXVI

Незамещенное фенильное кольцо в Малахитовом зеленом можно заменить ненасыщенным полимером. Например, при взаимодействии кетона Михлера с 1,4-*цис*-полибутадиеном, в котором один из водородов замещен металлом, образуется карбиол LXVII, который с иодом дает темно-красный порошок — краситель LXVIII:



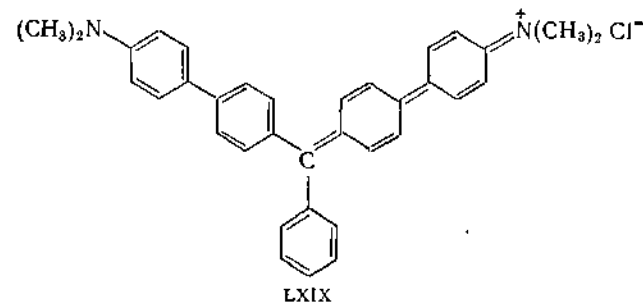
LXVII

LXVIII

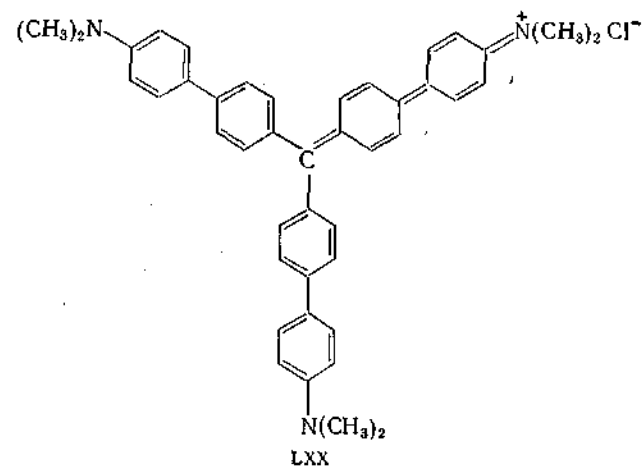
Полимерный карбиол содержит 5,83% азота, что соответствует 25,6 ч. красителя на 100 ч. мономера [73].

Дифенильные гомологи Малахитового зеленого и Кристаллического фиолетового LXIX и LXX получены реакцией между LXXI и LXXII и 4-диметиламинодифенил-4-магниййодидом [74]. Гомолог Малахитового зеленого LXIX дает зеленое окрашивание

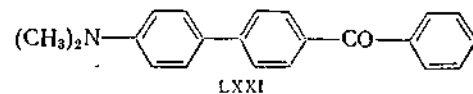
в горячей уксусной кислоте, а гомолог Кристаллического фиолетового — глубокий красный цвет в серной и хлорной кислотах



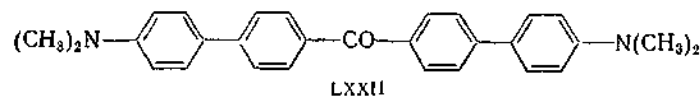
LXIX



LXX



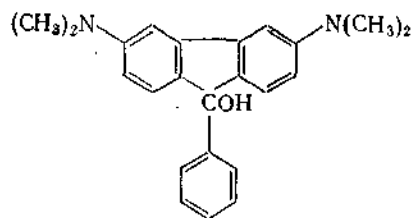
LXXI



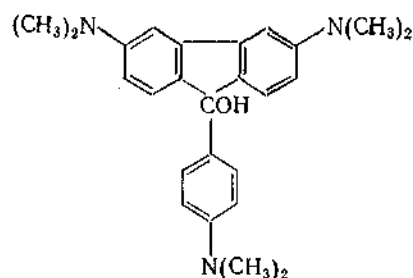
LXXII

Синтезированы также аналоги Малахитового зеленого и Кристаллического фиолетового флуоренового ряда LXXIII и LXXIV из 3,6-бис(диметиламино)флуоренона (LXXV) и фенилмагниийбромидом или *n*-диметиламинофениллития [75]. Несимметричный аналог основания Малахитового зеленого (LXXVI) приготовлен из LXXVII. Эти аналоги Малахитового зеленого и Кристаллического фиолетового дают очень сильный батохромный сдвиг по сравнению с соответствующими трифенилметановыми красителями. Флуореновый аналог основания Кристаллического фиолетового (LXXIV) можно

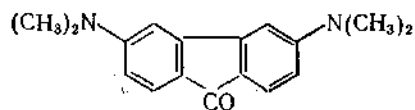
легко получить из Кристаллического фиолетового (XXIX) нагреванием в 98%-ной серной кислоте с небольшим количеством тринатрийфосфата до 205—210 °С. Полученное таким образом лейкопроизводное затем окисляют двуокисью свинца в уксусной кислоте. Соль (LXXIV) окрашивает текстильные материалы в глубокий синий цвет, можно также применять ее для крашения кожи [76]. Квиноны флуоренового ряда, например LXXVIII, получают при нагревании пирокатехинсульфоталена (LXXIX) с этиламино. В свою очередь LXXIX готовят нагреванием эквимолекулярных количеств пирокатехина и ангидрида *o*-сульфобензойной кислоты [77]. Все эти соединения глубоко окрашены и цвет их почти не меняется при изменении pH от 3 до 14.



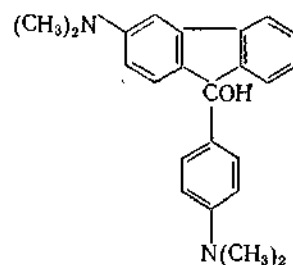
LXXIII



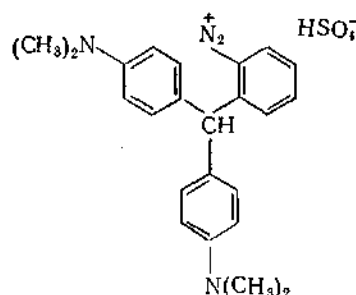
LXXIV



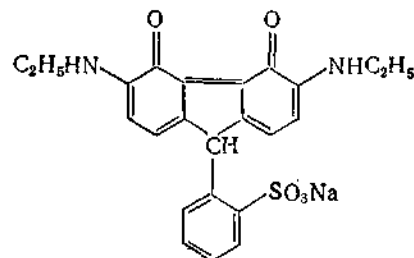
LXXV



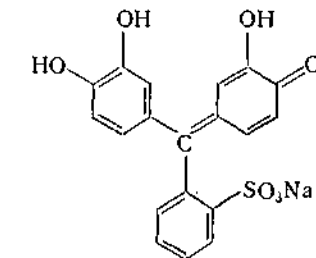
LXXVI



LXXVII

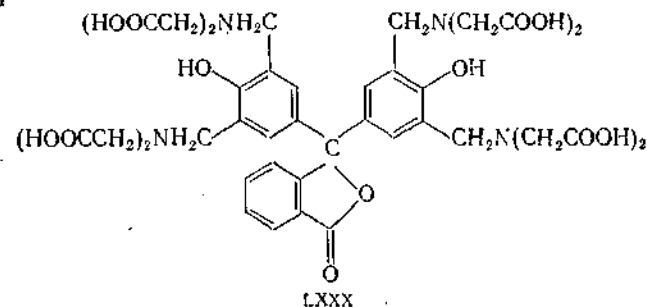


LXXVIII

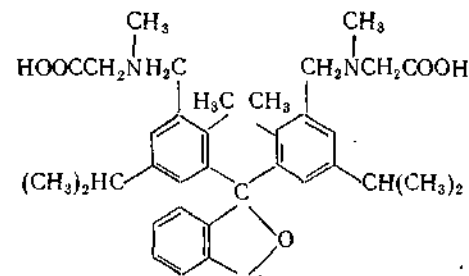


LXXIX

Красители-индикаторы, содержащие заместители типа  $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$  в орто-положениях к фенольным гидроксильным группам в трифенилметановых соединениях, изменяют цвет при образовании комплексов с ионами металлов и их можно применять для колориметрических определений и в объемном анализе. 3',3'',5',5''-Тетраakis[бис(карбоксиметил)аминометил]фенолфталеин (LXXX) получают обработкой раствора фенолфталеина иминодиуксусной кислотой и формальдегидом в присутствии щелочи [78]



LXXX



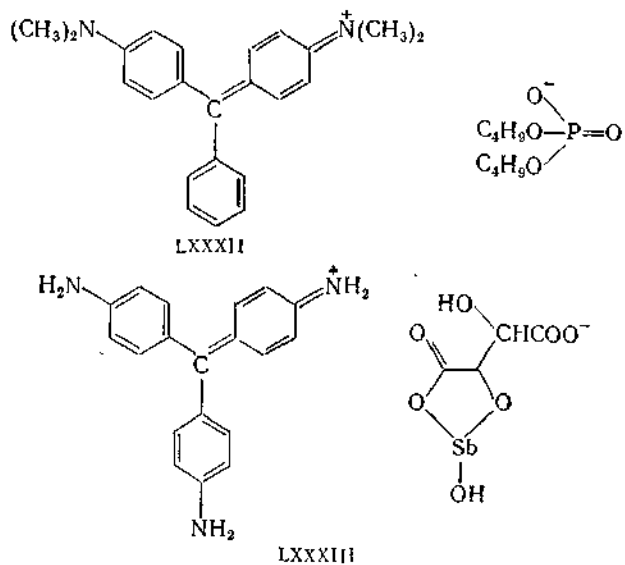
LXXXI

Для определения бария или стронция pH раствора устанавливают немного выше 10 с помощью аммиака и хлористого аммония и титруют в присутствии LXXX 0,1 н. раствором двуназиевой соли ЭДТА. Цвет изменяется от фиолетово-красного до розового в конечной точке. Из фенолфталеина, сульфоталена или



флуоресцеина получают и другие индикаторы для количественного определения металлов. Примером может служить соединение LXXXI, которое готовят взаимодействием тимолового синего с *N*-метилглицином и формальдегидом в присутствии ацетата натрия и уксусной кислоты [79]. Такие соединения можно применять в качестве индикаторов для определения ионов меди, никеля и кадмия. Они имеют высокую чувствительность и позволяют определять медь в концентрации до  $10^{-6}$  моль.

Так же как и в случае аураминов, соли трифенилметановых красителей с арилсульфокислотами растворимы в спиртах и их можно применять для приготовления чернил и копировальных материалов [80, 81]. Такие соли легко получают при взаимодействии обычных основных красителей с арилсульфокислотами, например 5-сульфосалициловой кислотой. Нитрат Бриллиантового зеленого, приготовленный обработкой Бриллиантового зеленого раствором нитрата натрия при  $20^\circ\text{C}$ , также хорошо растворим в спиртах. Основные красители типа LXXXII, содержащие олеофильные анионы, можно применять для окрашивания полиолефиновых материалов. Соль основания Малахитового зеленого (С1 Сольвент зеленый I) с дибутилфосфорной кислотой, полученная нагреванием последней с основанием в водном растворе, окрашивает полиолефины в глубокий зеленый цвет [82]. Антимонилтартрат Парарозанилина (LXXXIII), полученный обработкой водного раствора Парарозанилина рвотным камнем, применяют в качестве антишистосомного средства [83]

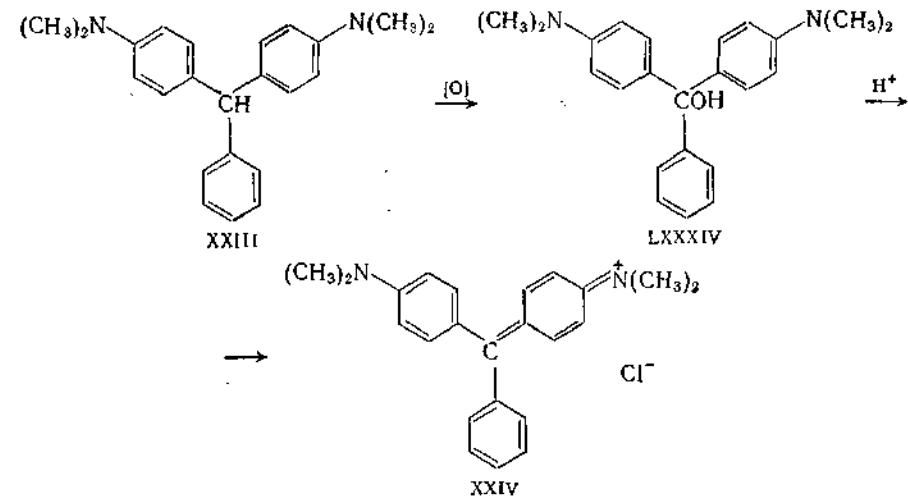


В бумажной промышленности применяют стабильные концентрированные растворы трифенилметановых красителей типа Мала-

хитового зеленого и Метилового фиолетового [84, 85], которые получают смешением красителя с некоторыми жидкостями, например  $\beta$ -гидроксипропионитрилом [86].

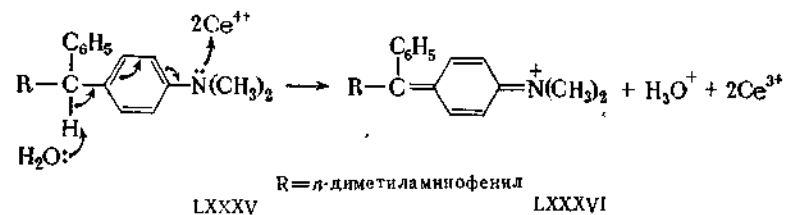
#### МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Раньше предполагали, что окисление лейкооснований в соответствующие трифенилметановые красители происходит через промежуточную стадию образования карбинольных оснований, например LXXXIV [87] с последующей их дегидратацией, катализируемой кислотами:

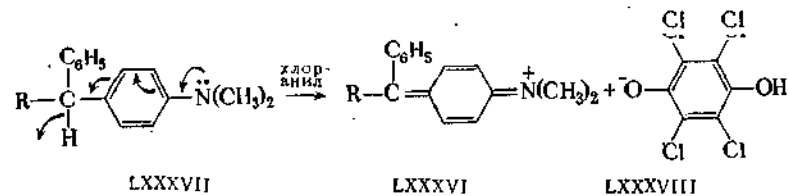


Однако это предположение не подтвердилось (см. ХСК, т. II, с. 813). Более того, экспериментальные данные отвергают образование промежуточного карбинола, так как в равных условиях карбинольное основание медленнее превращается в краситель при действии кислоты, чем лейкооснование под действием окислителя и кислоты. Поэтому был предложен механизм реакции, состоящий

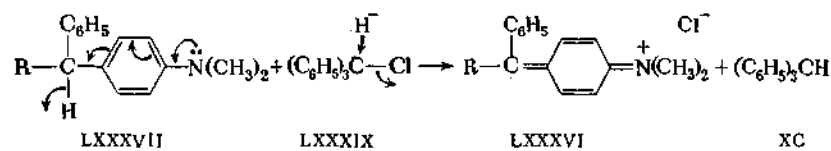
в депротонировании третичного углеродного атома ( $\text{C}-\text{H}$ ) водой и потере атомом азота двух электронов под действием окислителя, например сульфата церия (IV) [88]:



Таким образом, сначала образуется катион красителя, который при недостаточной кислотности среды может перейти в карбинольное основание. Ритчи с согрудниками [89] считают, что одним из возможных механизмов перехода лейкооснования LXXXVII в соль красителя LXXXVI под действием хлоранила является гидридное перемещение водорода от третичного углеродного атома (при этом, однако, не исключается и прежний механизм):

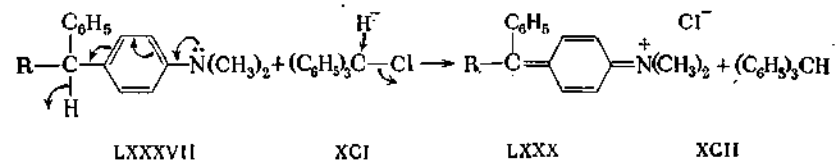


Были получены экспериментальные данные, подтверждающие механизм с гидридным перемещением [90, 91]: при взаимодействии лейкосоединения Малахитового зеленого (XXIV) и Кристаллического фиолетового (XXIX) с трифенилметилхлоридом (LXXXIX) образуются с количественным выходом катион красителя (LXXXVI) и трифенилметан (XC)

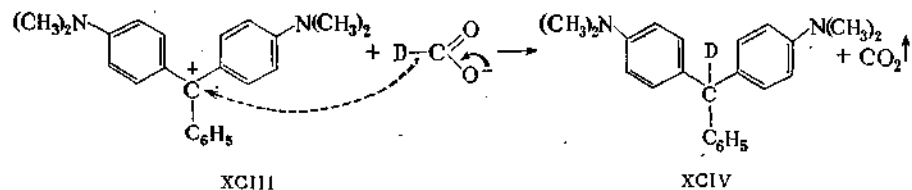


Последний выделен и идентифицирован. Движущей силой гидридного перемещения служит большая стабильность образующегося катиона красителя (LXXXVI). Таким образом, лейкооснования трифенилметановых красителей могут считаться превосходными гидридными донорами благодаря стабилизации, вызванной их превращением в соответствующие катионы красителя с потерей гидрид-иона. Механизм перехода LXXXV в LXXXVI кажется маловероятным, так как азот вряд ли способен притянуть в электронную оболочку пару электронов из-за своего электронодонорного характера. Предложенный механизм согласуется с гидридным перемещением от лейкооснований Малахитового зеленого и Кристаллического фиолетового к слабым акцепторам гидрида типа карбоновых кислот с различной степенью кислотности (уксусная и хлоруксусная кислоты) и их эфиров при условии, что диалкиламиногруппы не протонируются или протонируются в весьма незначительной степени. Как и следовало ожидать, способность трихлоруксусной кислоты отнимать гидрид намного больше, чем уксусной, так как трихлорметильная группа гораздо сильнее оттягивает

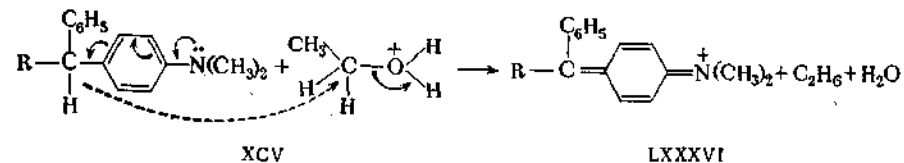
электроны от углерода карбоксильной группы (см. XCI и XCII):



Реакция эта обратима, и Малахитовый зеленый может быть количественно восстановлен с помощью ионов муравьиной кислоты [92]:



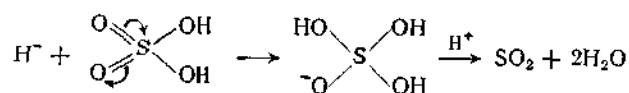
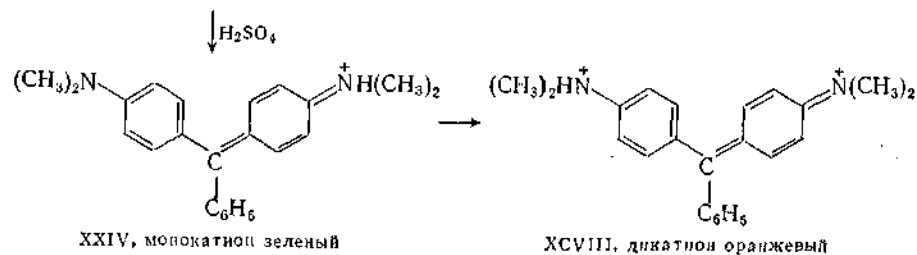
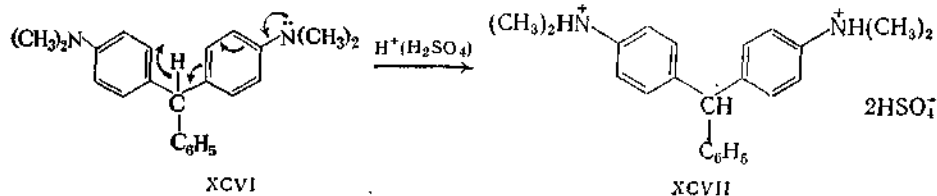
Карбониевые ионы, возникающие при протонировании этилового спирта, также могут служить акцепторами гидрида. Например, 100%-ный избыток спиртового раствора хлористого водорода переводит лейкооснование Малахитового зеленого в краситель с очень хорошим выходом. Образование красителя, по-видимому, должно сопровождаться переходом эквивалентного количества протонированного этилового спирта в этан:



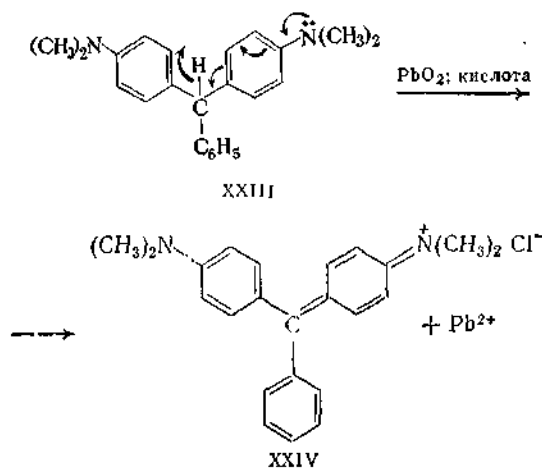
Слишком большой избыток хлористого водорода приводит к протонированию диметиламиногрупп лейкооснования XCV и мешает сдвигу электронов к центральному углеродному атому, который необходим для отщепления гидрида.

При получении Малахитового зеленого (XXIV) конденсацией бензальдегида с небольшим избытком диметиланилина в присутствии серной кислоты без применения какого-либо окислителя наряду с лейкооснованием XXIII образуется небольшое количество красителя (около 2%) [93]. То же наблюдается и при обработке лейкооснования Малахитового зеленого серной кислотой. Такое явление может объясняться только потерей гидрида. Причина образования лишь небольшого количества красителя заключается в том, что лейкооснование протонируется серной кислотой и

утрачивает способность к потере гидрида XCVII



Лейкооснования легко переводятся в соответствующие красители взаимодействием с указанными выше реактивами, причем количество образующегося красителя зависит от температуры, времени и степени протонирования. Окисление лейкооснования Малахитового зеленого (XXIII) двуокисью свинца в соляной кислоте в соль красителя XXIV в свете рассматриваемого механизма также можно представить в виде гидридного перемещения; Pb<sup>4+</sup> в двуокиси свинца при этом восстанавливается в Pb<sup>2+</sup>:



### ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫХ КРАСИТЕЛЯХ

Работы Баркера и его сотрудников [94—99] в основном посвящены пространственным эффектам заместителей в трифенилметановых красителях. Брукер [100] еще раньше установил, что увеличение числа заместителей в симметрично заряженных резонансных системах повышает длину волны первой полосы поглощения и снижает ее интенсивность (см. ХСК, т. I, с. 425). С этим согласуется bathochромный сдвиг и снижение интенсивности первых полос поглощения орто-метильных производных Кристаллического фиолетового (XCIa) и Синего гидрола Михлера (Ca):

Заместитель	$\lambda$ , нм	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
XCIa Нет . . . . .	589	11,7
XCIb 2-Метил . . . . .	597	11,0
XCIb 2,2'-Диметил . . . . .	605	10,3
XCIc 2,2',2''-Триметил . . . . .	614	10,0
XCIc 2,6-Диметил . . . . .	616	11,2

XCIa

Ca Нет . . . . .	607,5	14,75
Сb 2-Метил . . . . .	614,5	13,0
Св 2,2'-Диметил . . . . .	623	12,1
Сг 2,2',6,6'-Тетраметил . . . . .	649	5,5

Ca

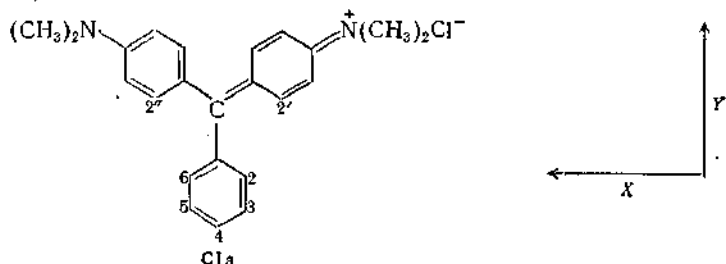
Дьюар [101] показал, что введение в орто-положения электроноакцепторных групп вызывает bathochромный сдвиг, а электронодонорных — гипсохромный. Таким образом, пространственный и электронный эффекты метильных групп, находящихся в орто-положении к центральному углеродному атому, противодействуют друг другу, причем пространственный эффект является преобладающим. На чертежах и молекулярных моделях соединений XCIa и Ca ясно видно, что водородные атомы в орто-положениях к центральному углеродному атому сильно перекрываются. Это заставляет предположить, что фенильные кольца в красителе XCIa и Ca не копланарны, а повернуты таким образом, что форма красителя напоминает трехлопастной пропеллер.

Перекрытие водородных атомов в орто-положениях дифенилметанового красителя (Ca) может быть уменьшено увеличением угла связи фенил—углерод—фенил благодаря чему два фенильных кольца этого красителя могут быть более или менее копланарны. В Синем гидроле Михлера (Ca) орто-положения 2,2'

и 6,6' неравноценны и объемные заместители могут занимать наружные положения 2,2' со сравнительно небольшим перекрытием. В этом случае электронные эффекты от введения метильных групп должны были бы привести к гипсохромным сдвигам. Однако наблюдаются не гипсохромные, а bathохромные сдвиги, что доказывает преобладание пространственных эффектов. Дополнительное взаимодействие метильных групп в положениях 6,6' в Сг приводит к очень сильному bathохромному сдвигу.

Одинаковые bathохромные сдвиги (около 8 нм на метильную группу) и снижение интенсивности первых полос поглощения у соединений ХСIXа — ХСIXг свидетельствуют о том, что все три фенильные группы выведены из плоскости на один и тот же угол. У 2,6-диметильного производного (ХСIXд) bathохромный сдвиг на каждую метильную группу намного больше. Поэтому высказано предположение, что кольцо с двумя метильными группами выведено из плоскости значительно сильнее, благодаря чему заряд локализован на двух других кольцах. То же относится и к продукту ХСIXг, у которого первая полоса поглощения ближе к соответствующей полосе Малахитового зеленого (СIа), чем к полосе Кристаллического фиолетового (ХСIXа). На этом основании Тейлакер и Бергер высказали предположение о том, что краситель ХСIXг существует в такой молекулярной форме, в которой одно из диметиламинофенильных колец настолько сильно выведено из плоскости по сравнению с остальными двумя, что оно не участвует в сопряжении [102].

Краситель ХСIXб имеет торговое название Кристаллический фиолетовый 10В (BASF, CI 42557, Основной фиолетовый 23) и по своим свойствам очень похож на Кристаллический фиолетовый (ХСIXа).



Заместитель	$\lambda_X$ , нм	$\epsilon_X \cdot 10^{-4}$	$\lambda_Y$ , нм	$\epsilon_Y \cdot 10^{-4}$
CIa Нет . . . . .	621	10,4	427,5	2,0
CIб 2-Метил . . . . .	622,5	12,3	420	1,5
CIв 3-Метил . . . . .	619	10,6	433	2,2
CIг 4-Метил . . . . .	616,5	10,6	437,5	2,5
CIд 2,6-Диметил . . . . .	624	13,2	410	1,2
CIе 2'-Метил . . . . .	635	7,5	437,5	2,0
CIж 2,2'-Диметил . . . . .	634	8,4	431	1,8
CIз 2',2''-Диметил . . . . .	648	6,7	445	1,8
CIи 2,2',2''-Триметил . . . . .	647,5	7,4	440	1,6

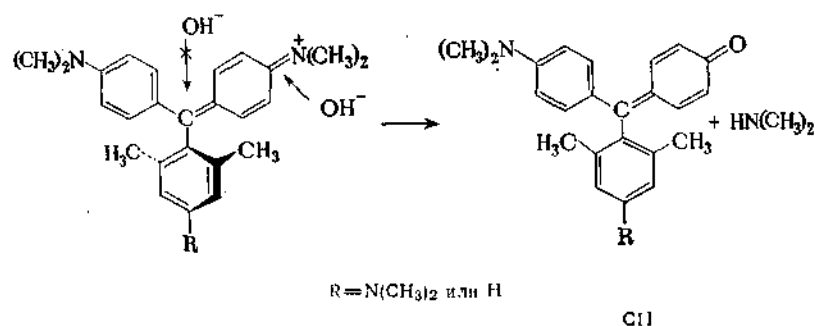
В отличие от Кристаллического фиолетового катион Малахитового зеленого (СIа) несимметричен по оси Y. В то время как у Кристаллического фиолетового в видимой части спектра имеется только один максимум поглощения при 589 нм, Малахитовый зеленый имеет два максимума (621 нм и 427,5 нм), соответствующие поляризации по симметричной оси X и несимметричной оси Y [103]. Так как краситель СIа симметричен по оси X, введение заместителя в орто-положение фенильного кольца должно вызвать bathохромный сдвиг полосы  $\lambda_X$ . По оси Y краситель несимметричен, и поэтому полоса  $\lambda_Y$  должна при увеличении числа заместителей испытывать гипсохромный сдвиг. При этом, согласно Брукеру [100], интенсивность полос  $\lambda_X$  и  $\lambda_Y$  должна падать. Метильные группы в положениях 3 и 4 фенильного кольца СIв и СIг обладают только электронным влиянием, и спектральные сдвиги, вызванные этими заместителями, пропорциональны соответствующим константам Гаммета [104].

Однако введение метильной группы в орто-положение (см. СIб) вызывает небольшой bathохромный сдвиг полосы  $\lambda_X$  и заметное увеличение ее интенсивности. В 2,6-диметилзамещенном СIд этот эффект еще больше. Bathохромный сдвиг симметричной полосы  $\lambda_X$  соответствует высказанным предположениям, но он должен был бы сопровождаться снижением интенсивности. Несимметричная полоса  $\lambda_Y$ , как и следовало ожидать, реагирует на введение метильной группы в положение 2 гипсохромным сдвигом и заметным понижением интенсивности. Эти наблюдения показывают, что о-толильная группа в СIб и о-ксилильная группа в СIд заметным образом выведены из плоскости. Bathохромные сдвиги полос свидетельствуют и о повороте диметиламинофенильных групп по связи с центральным атомом углерода. Прогрессирующее увеличение интенсивности полос  $\lambda_X$  катионов СIб и СIд показывает, что электронные эффекты превосходят совместные эффекты от вращения диметиламинофенильных групп и общего нарушения копланарности молекулы.

Переход от Малахитового зеленого к 2'-метил-, 2,2'-диметил-, 2',2''-диметил и 2,2',2''-триметилпроизводным СIе — СIи сопровождается bathохромным сдвигом и снижением интенсивности полос  $\lambda_X$ . Этот эффект согласуется с поворотом диметиламинофенильных групп вокруг центральных связей. Растущее выведение из плоскости двух диметиламинофенильных групп приводит к большей электронной симметрии по оси Y и проявляется в bathохромных сдвигах полос  $\lambda_Y$  соединений СIе — СIи.

Пространственные затруднения у центрального углеродного атома 2,6-диметилзамещенных Кристаллического фиолетового (ХСIXд) и Малахитового зеленого (СIд) приводят к тому, что при действии на эти красители оснований вместо образования соответствующих карбинолов идет замещение диметиламиногрупп и

получаются производные фуксона (CII):



Введение метильных групп в мета- или пара-положения фенольного кольца Малахитового зеленого (ср. CIa—CIg) мало влияет на скорость гидратации этих катионов, но в орто-положении (см. CIб) заметно тормозит реакцию из-за пространственного влияния [105]\*.

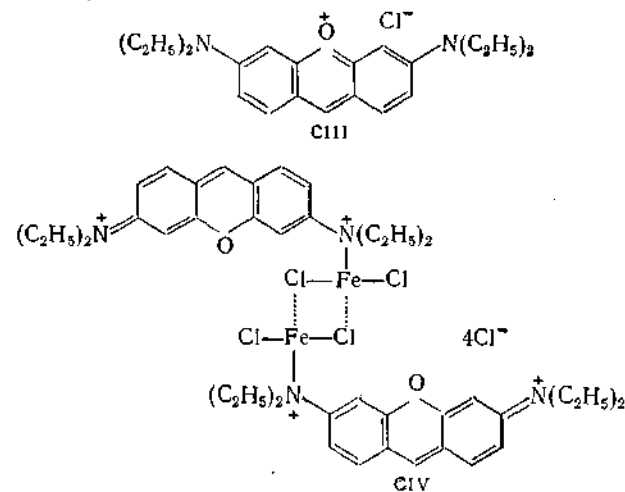
### ОСНОВНЫЕ КРАСИТЕЛИ ДРУГИХ ТИПОВ

За последние шестнадцать лет практически не появлялось сообщений о новых основных красителях производных ксантенов, акридинов, азинов, оксазинов и тиразинов. Вместе с тем несколько азинов и оксазинов применяют в качестве катионных красителей для окраски полиакрилонитрила (см. гл. IV).

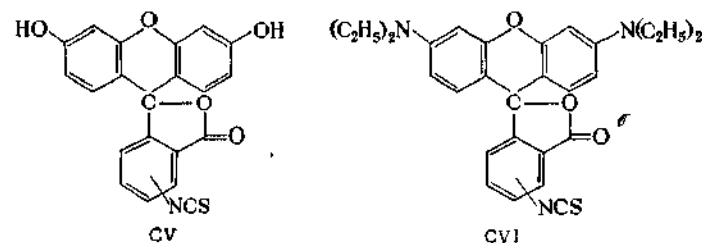
Ксантеновый краситель Пиронин В (CI 45010) (CIII) получается в промышленности конденсацией двух молекул *m*-диэтиламинофенола и формальдегида, после которой следует окисление хлорным железом в соляной кислоте (см. ХСК, т. II, с. 852).

Как показывают данные элементарного и полярографического анализов, УФ-спектров и дифракции рентгеновых лучей, Пиронин В содержит железо и имеет структуру CIV [106]:

\* Описаны красители с антипирриновыми ядрами. Они находят применение в качестве комплексообразующих веществ для обнаружения и количественного определения катионов переходных металлов. См., например: Порай-Кошиц А. Е., Гинзбург О. Ф., Порай-Кошиц Б. А. ЖОХ, 1947, т. 17, с. 1752; Шендель Э. П., Синев В. В., Гинзбург О. Ф. ЖОрХ, 1970, т. 6, с. 167; Гусев А. И. Синтез новых органических реагентов для неорганического анализа. М., Изд. МГУ, 1972. — Прим. редактора.

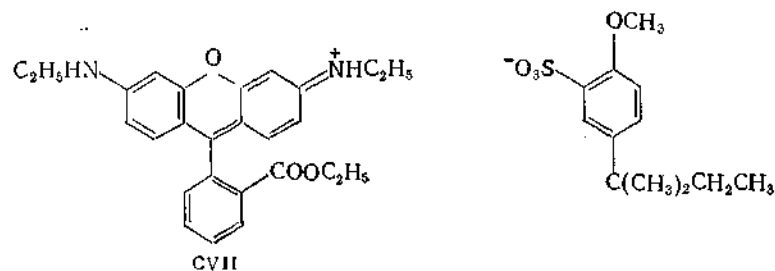


Изоотиоцианатные производные Флуоресцеина (CV) и Родамина (CVI) применяют в качестве биологических красок для определения присутствия антигенов и антител. Они получают при действии водного щелочного раствора сероуглерода на соответствующие аминопроизводные и обработке образовавшегося дитиокарбоната растворами солей железа, ртути, меди или свинца [107].

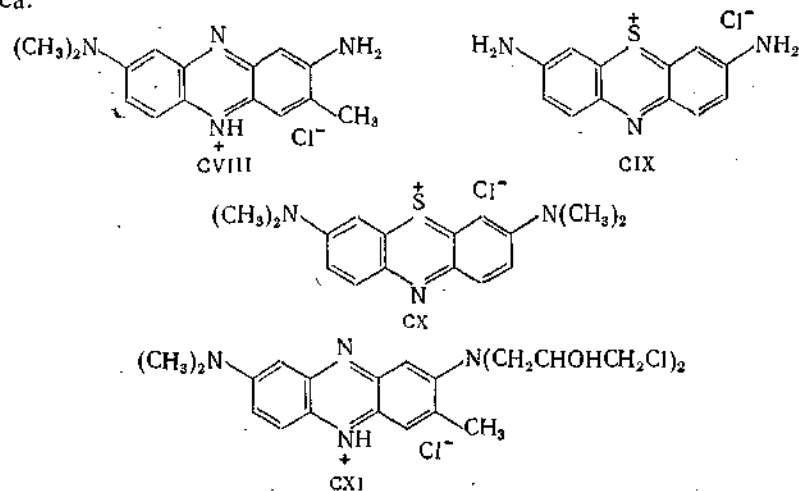


Полимерные аналоги Родамина В (CI 45170, Основной фиолетовый 10), обладающие незначительной токсичностью, можно получить, применяя при синтезе Родамина В (см. ХСК, т. II, с. 859) винилзамещенный фталевый ангидрид с последующей совместной полимеризацией с винильными мономерами [108].

Основные красители типа Родамина в виде солей с арилсульфокислотами, например CVII, очень хорошо растворимы в этиловом спирте и могут применяться для колорирования нитроцеллюлозных лаков и изготовления типографских красок [109]. Спирторастворимую соль Родамина В с *o*-нитробензойной кислотой, получающуюся обработкой исходного красителя *o*-нитробензойной кислотой в присутствии щелочи, можно также использовать при получении типографских красок [110].



Такие красители, как Нейтральный красный (CI 50040, Основной красный 5) (CVIII), Фиолетовый Лаута (CI 52000) (CIX) и Метиленовый синий (CI 52015, Основной синий 9) (CX) могут быть синтезированы с помощью облучения соответствующих полупродуктов УФ-светом или рентгеновскими лучами [111, 112]. Например, краситель CVIII получается при облучении смеси *N,N*-диметил-*p*-фенилендиамин и 2,4-толуилендиамин в разбавленной соляной кислоте в присутствии следов сульфата меди в течение полчаса.



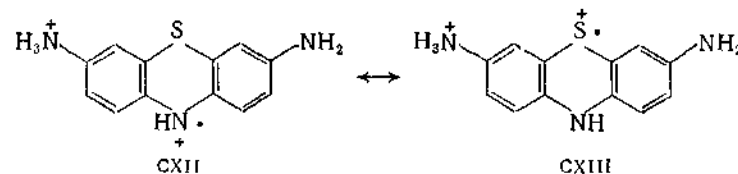
Синтезы Фиолетового Лаута и Метиленового синего проведены с помощью облучения рентгеновскими лучами *p*-фенилендиамин или *N,N*-диметил-*p*-фенилендиамин в присутствии сернистого аммония, соляной кислоты и сульфата меди при pH 7. Выход красителей увеличивается при повышении температуры облучаемого раствора, а также при пропускании пузырьков воздуха через реакционную смесь. Красители можно выделить в чистом виде и с хорошим выходом [113].

Фиолетовый Лаута и Метиленовый синий получали также при облучении *p*-фенилендиамин или *N,N*-диметил-*p*-фенилендиамин радиоактивным  $^{60}\text{Co}$  в тех же условиях [114]. Этим методом

можно синтезировать и другие красители, например Черный анилин, Фуксин, Малахитовый зеленый, Сафранин В экстра, Акридиновый желтый G и Индофенол синий [112].

Краситель Нейтральный красный (CI 50040, Основной красный 5) при взаимодействии с эпихлоргидрином дает продукт CXI, который окрашивает белковые, полиамидные и целлюлозные волокна, образуя с ними ковалентные связи. Прочность окрасок к мокрым обработкам в этом случае значительно улучшена [115].

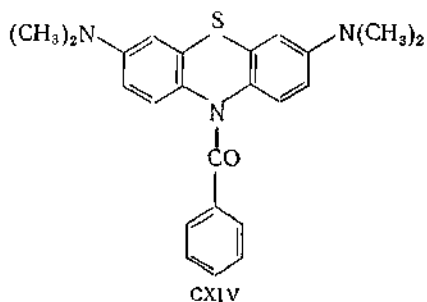
Спектры ЭПР азиновых, оксазиновых и тиазинных красителей Фиолетового Лаута (CIX), Метиленового синего (CX), Метиленового зеленого (CI 52020, Основной зеленый 5) Галлоцианина (CI 51030, Протравный синий 10) и Сафранина В экстра, снятые после облучения красителей рентгеновскими лучами в течение 5—10 мин в концентрированной серной кислоте в присутствии этилового спирта или бензойной кислоты, показывают, что красители образуют те же парамагнитные частицы, которые получают при восстановлении хлористым титаном: идет протонирование центрального атома азота, а неспаренный электрон делокализуется между серой (или кислородом) и азотом. Строение ионов, полученных при радиолитическом восстановлении Фиолетового Лаута, можно представить резонансными структурами CXII и CXIII [116]:



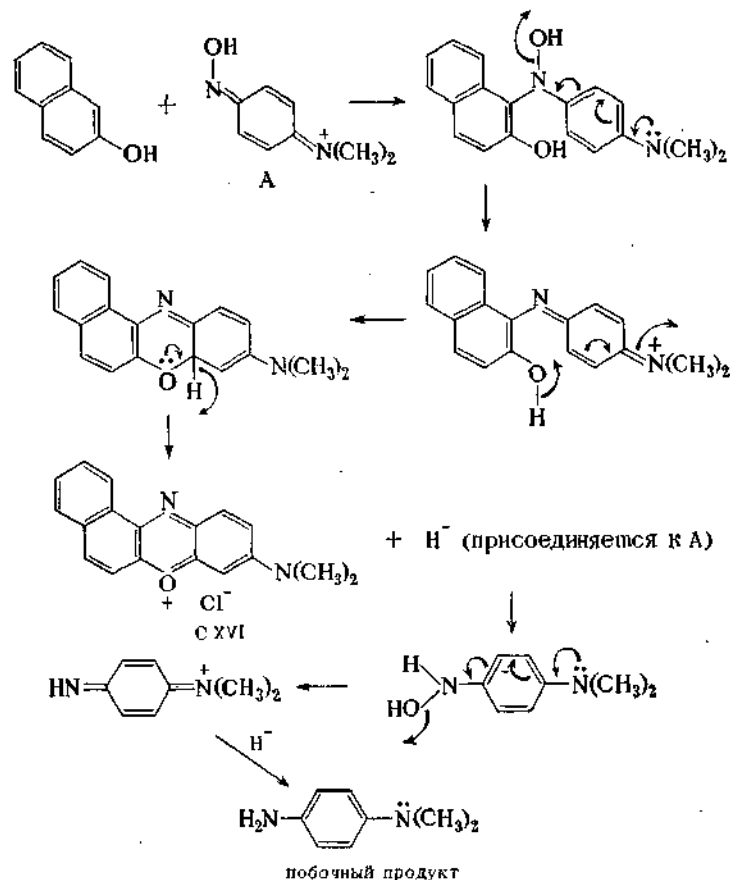
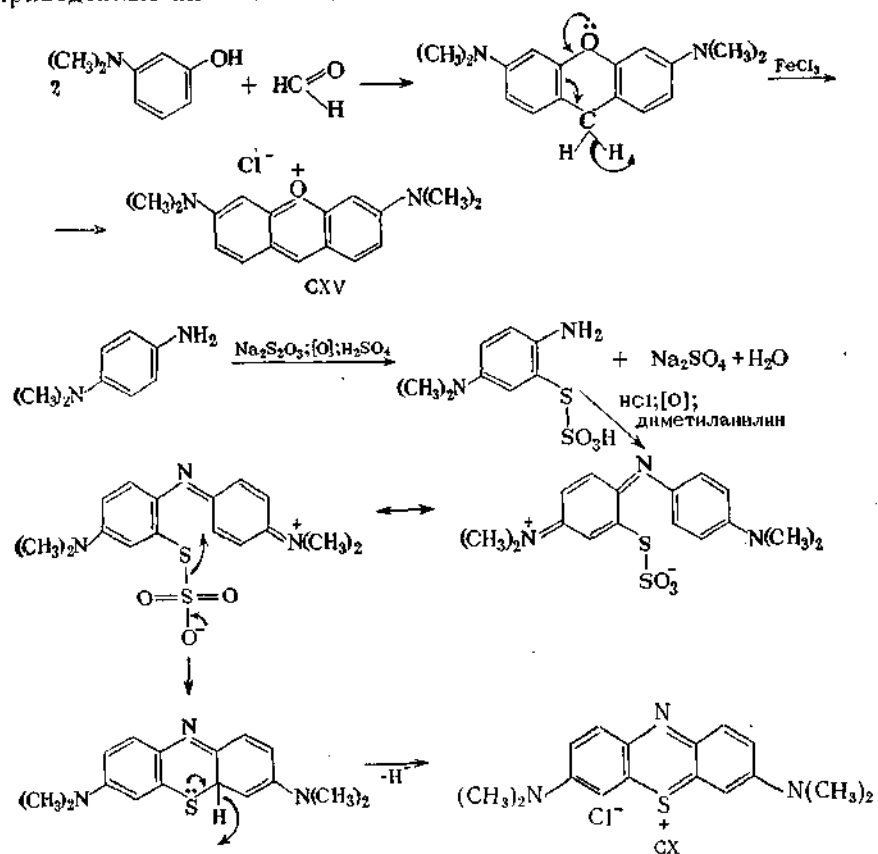
Кроме полосы поглощения при 660 нм в спектрах растворов Метиленового синего в видимой области появляется новая полоса при 500 нм. Ее интенсивность у некоторых твердых образцов настолько велика, что они кажутся красными. Существует предположение, что у таких красных веществ диметиламиногруппы выведены из плоскости молекулы [117]. Было также замечено, что Метиленовый синий (CX) при растворении в безводных алифатических аминах или в этиловом спирте, содержащем этилат натрия, дает красные растворы, которые при добавлении воды становятся синими [118]. Существование красной формы зависит от основности амина. В синей форме красителя положительный заряд симметрично распределен в хромофорной системе. Появление красной формы в аминах объясняется взаимодействием ионов красителя с сильно основными анионами. Это взаимодействие приводит к уменьшению делокализации положительного заряда в катионе, в результате чего происходит гипсохромный спектральный сдвиг.

Производные фенотиазина типа CXIV нашли применение при получении фотоэлектрических проводящих слоев для электрофотографических материалов [119] и копируемых переводных

материалов [120]



В своем сообщении Тилак приводит ряд соображений о роли гидридного перемещения в механизме образования Пиронина G (CXV), Метиленового синего (CX), Голубого Мельдола (CXVI) и их аналогов [90]. Образование этих красителей демонстрируют приведенные ниже схемы:



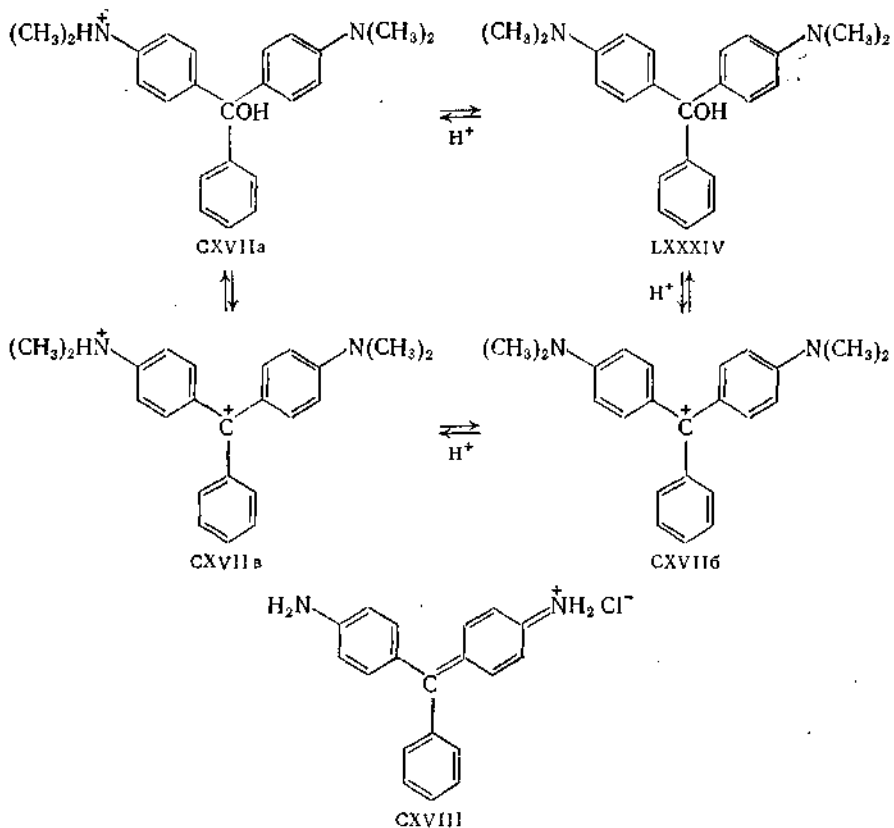
### НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ ОСНОВНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Малахитовый зеленый, Бриллиантовый зеленый, Кристаллический фиолетовый и их производные разлагаются при кипячении 0,0001 M водных растворов в течение от 50 до 90 ч. В 0,01 н серной кислоте или в воде при комнатной температуре разложение происходит намного медленнее. В образующихся продуктах удалось определить формальдегид и уксусную кислоту. Было сделано предположение, что антисептическое действие Кристаллического фиолетового вызвано присутствием формальдегида [121].

Хорошо известно, что Малахитовый зеленый при растворении в кислотах обесцвечивается. Это обусловлено превращением красителя в аммониевые ионы карбинольного основания\* (см.

\* Аминотрифенилметановые красители в водных растворах подвергаются гидролизу, превращаясь при этом в карбинольные основания. Между последними и красителями устанавливается кислотно-основное равновесие. Влияние

СХVII в) [122]. Было замечено, что раствор карбинольного основания Малахитового зеленого (LXXXIV) в разбавленной серной кислоте содержит значительно больше аммониевых ионов СХVIIа, чем сопряженнокарбониевых ионов СХVIIб, имеющих тот же заряд:

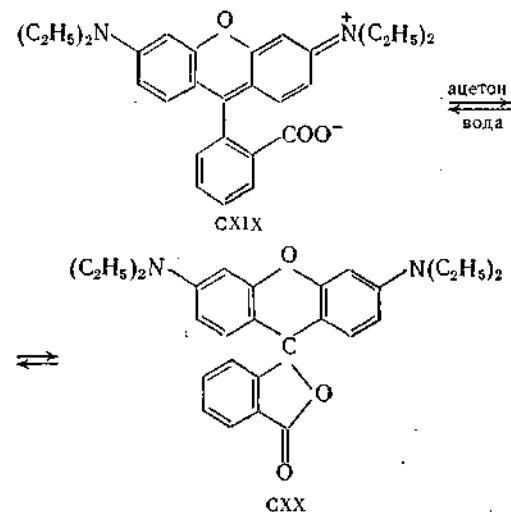


По мере увеличения концентрации кислоты количество аммониевого катиона уменьшается и, в конце концов, доходит до нуля. При дальнейшем увеличении концентрации кислоты карбониевый

заместителей на величину констант равновесия в растворах красителей группы Малахитового зеленого описывается корреляционными уравнениями. Существенное влияние на скорость образования карбинольных оснований может оказать природа растворителя. См., например: Гинзбург О. Ф. ЖОХ, 1953, т. 23, с. 1504; Гинзбург О. Ф., Медьникова Н. С. ЖПХ, 1956, т. 28, с. 793; Гинзбург О. Ф., Идлис Г. С. ЖОрХ, 1966, т. 2, с. 1284; Синев В. В., Лившиц М. М. Реакц. способность орг. соед., 1971, т. 8, с. 567; Синев В. В., Смирнова Е. Н., Гинзбург О. Ф. ЖОрХ, 1973, т. 9, с. 3014.— *Прим. редактора.*

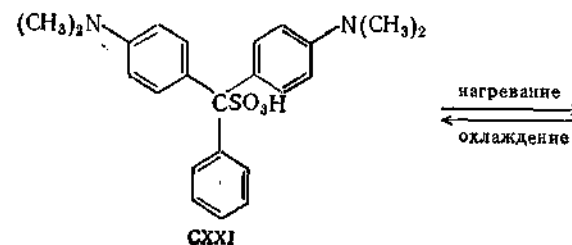
ион присоединяет протон и образуется дикатион СХVIIв желтого цвета [123]. То же происходит и в случае Фиолетового Дебнера (СХVIII) и Парарозанилина (IV) [124]. Но раствор орто-замещенного Малахитового зеленого в разбавленной серной кислоте содержит значительно большее количество сопряженных карбониевых ионов.

Водные растворы Родамина В (СХIX) не обесцвечиваются даже при длительном стоянии на свету. Однако, если к такому раствору добавить какой-нибудь растворитель, имеющий низкую диэлектрическую постоянную, например ацетон, то под действием света происходит обратимая изомеризация и краситель переходит в бесцветную незаряженную лактонную форму (СХХ) [125]:

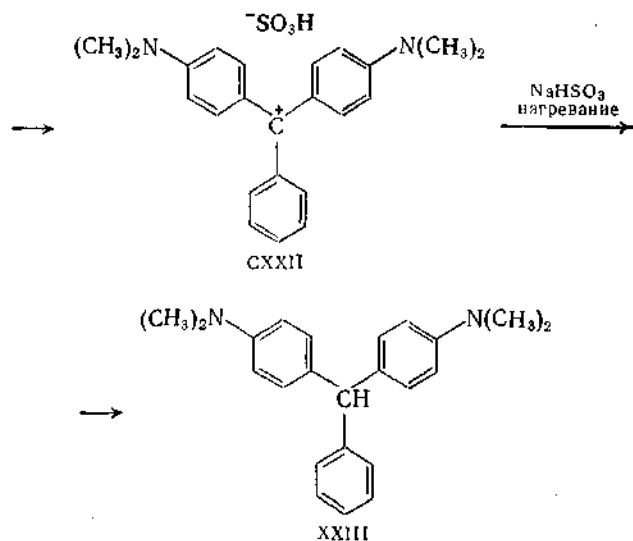


Были выделены и СХIX и СХХ. Дипольный момент, вычисленный для (СХХ) равен  $8,4 \cdot 10^{-29}$  Кл·м (25 D), т. е. расстояние между центрами зарядов составляет 0,5 нм (5 Å) [126].

При действии бисульфита на трифенилметановые красители получаются бесцветные растворы сульфокислот, например СХХI. При нагревании эти растворы окрашиваются, что объясняется обратным процессом ионизации:

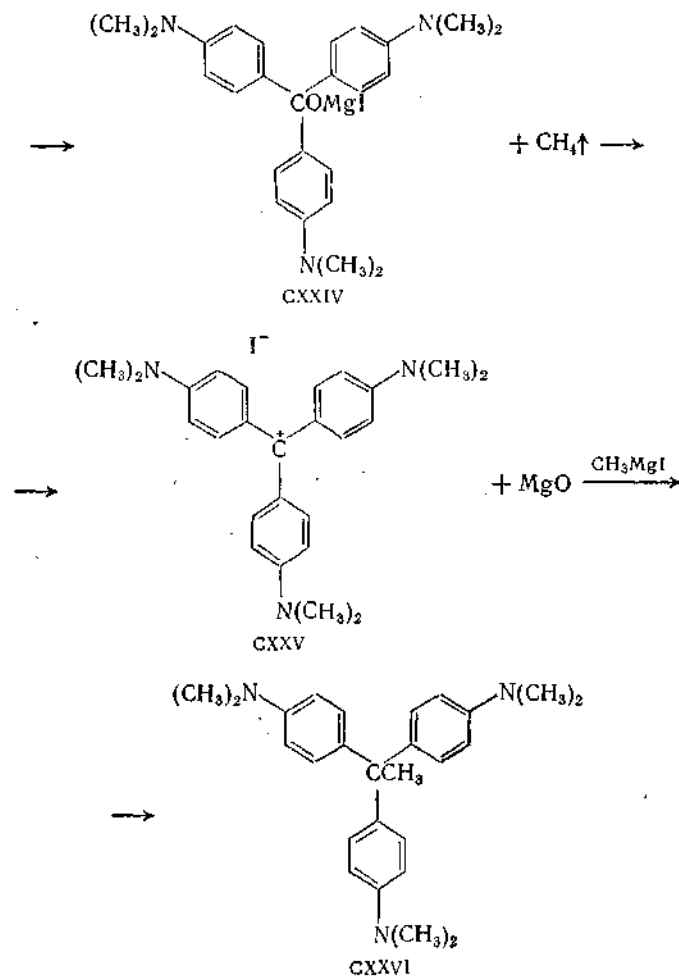
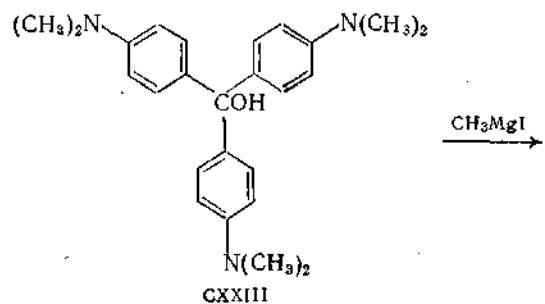




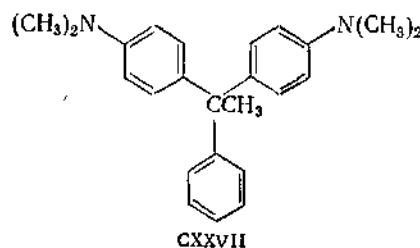


При повторных нагреваниях и охлаждениях такие растворы теряют свои термохромные свойства. Это объясняется необратимым восстановлением цветных катионов CXXII бисульфитом в лейкосоединение XXIII, сопровождаемым выделением сернистого газа [127]. Увеличение количества бисульфита приводит к повышенной выходы лейкооснования, особенно в случае Кристаллического фиолетового.

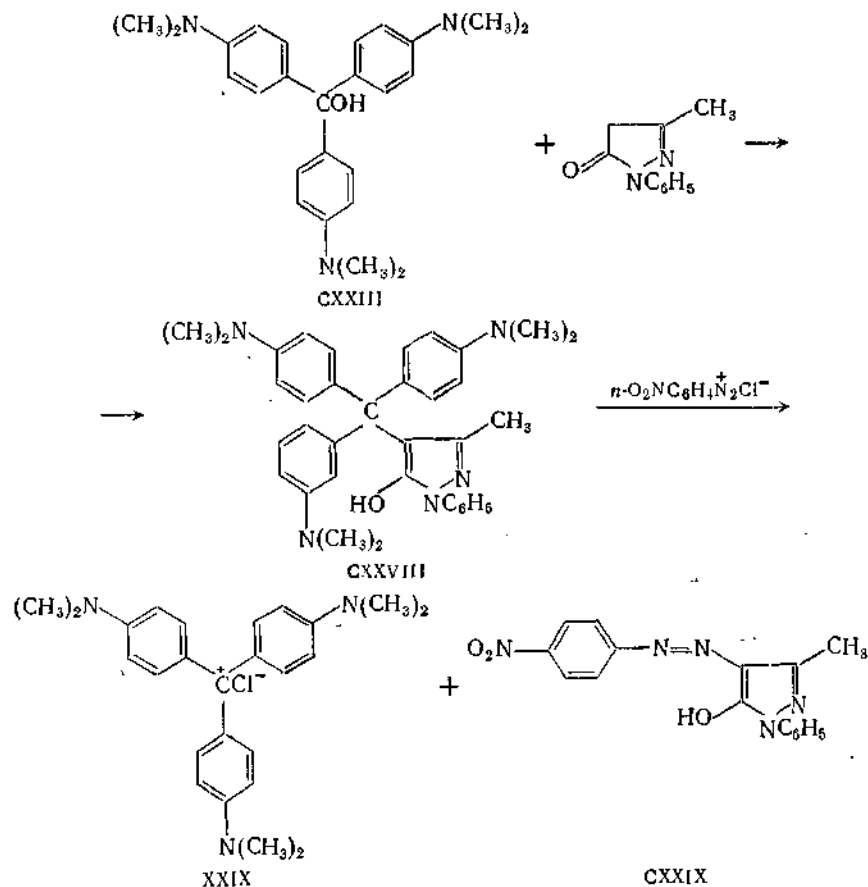
Трифенилметановые карбинольные основания, например карбинольное основание Кристаллического фиолетового (CXXIII), и их метиловые эфиры вступают в реакцию Mg-органического синтеза. Образующийся сначала ион красителя (CXXV), с избытком реактива Гриньяра дает при нагревании производное этана (CXXVI), т. пл. 209—210 °С, которое не может быть окислено в краситель двуокисью свинца [128, 129]



Карбинольное основание Малахитового зеленого (LXXXIV) также дает производное трифенилметана (CXXVII), т. пл. 134 °С.



Карбинольные основания и их метиловые эфиры с 1-фенил-3-метил-5-пиразолоном легко дают продукты конденсации типа СХХVIII [130]:



Однако при действии раствора диазония на СХХVIII вытесняется трифенилметановый краситель XXIX и образуется азокраситель СХХIX.

### ОРГАНИЧЕСКИЕ ПИГМЕНТЫ ИЗ ОСНОВНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

В ХСК, II т. с. 843 был сделан подробный обзор лаков (пигментов) основных красителей (см. также [131]). Для их приготовления в качестве осаждающих агентов применяют комплексные гетерополикислоты: фосфорномолибденовую (ФМК), фосфорномолибденовольфрамовую (ФМВК) и фосфорновольфрамовую

(ФВК). Для получения пигментов ФМК и ФМВК применяют красители Метиловый фиолетовый, Малахитовый зеленый, Этиловый фиолетовый (СI 42600, Основной фиолетовый 4), Виктория чисто голубой ВО (СI 42595, Основной голубой 7), Сетоглауцин (СI 42025, Основной голубой I), Родамин В и Родамин 6G.

Строение комплексных фосфорномолибденовых кислот можно выразить общей формулой  $3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MoO}_3$ , т. е. соотношение фосфорного ангидрида и окиси молибдена составляет 1:24. По данным рентгеновского анализа [132], наиболее вероятной является формула  $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Основные красители представляют собой соли, обычно хлориды или сульфаты. Образование фосфорномолибденовых или фосфорновольфрамовых пигментов состоит в замене растворимых анионов более тяжелыми и практически нерастворимыми анионами фосфорномолибденовой и фосфорновольфрамовой кислот. На 1 молекулу  $3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MoO}_3$  требуется приблизительно 6 молекул красителя. При получении ФМК-пигментов цвет исходного основного красителя почти не изменяется. Это свидетельствует о том, что в пигментах сохраняются однозарядные катионы основных красителей.

Процесс получения ФМК-пигмента состоит в следующем. Основной краситель растворяют в воде при 60—70 °С. Концентрация его должна быть около 1%. рН устанавливают с помощью уксусной кислоты около 3. Затем готовят раствор комплексной кислоты из растворимых солей фосфорной и молибденовой кислот и какой-нибудь минеральной кислоты, содержащий  $\text{P}_2\text{O}_5$  и  $\text{MoO}_3$  в соотношении 1:24, и прибавляют его в теплый раствор красителя при перемешивании. Затем смесь нагревают для стабилизации пигмента. Для связывания красителя, который мог высвободиться при нагревании, комплексную кислоту следует добавлять в небольшом избытке.

Органические пигменты отличаются яркостью, интенсивностью и высокой устойчивостью к нагреванию, свету и воде. Обычно пигменты из ФМВК имеют большую светопрочность, чем из ФМК и ФВК. Эти пигменты практически нерастворимы в воде и нетоксичны, поэтому они применяются главным образом в полиграфической промышленности для приготовления типографских красок и подцветки белой бумаги, в производстве акварельных красок, восковых карандашей, цветной бумаги и эмалей для детских игрушек. Разработан метод осаждения нерастворимых лаков ФМК внутри волокна (особенно вязкого), который дает возможность получать окраски с высокой прочностью к стирке и свету [133]. Краситель и лакообразующую кислоту смешивают в присутствии щелочного фосфатного буфера для поддержания рН в пределах 5—12,5. Этот принцип образования лаков положен в основу определения микроколичеств фосфатов в растворах [134]. Пропилацетон избирательно экстрагирует фосфорномолибденовый комплекс из азотнокислых растворов при рН 0,2—0,5. Обработка экстракта подкисленным раствором Кристаллического фиолетового, Метилового фиолетового, Малахитового зеленого или Бриллиантового

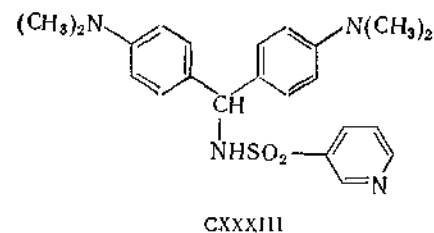
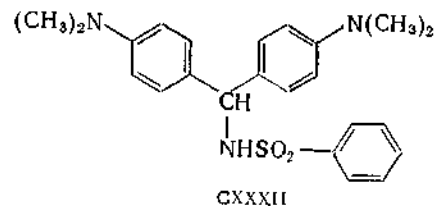
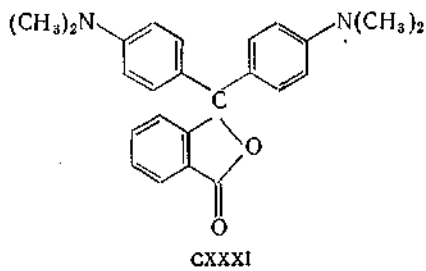
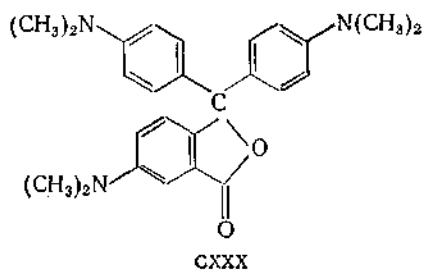
зеленого приводит к образованию нерастворимого комплекса красителя с фосфорномолибденовой кислотой, который можно определить количественно с помощью спектрофотометра в смеси пропилацетата с ацетоном.

### МНОЖИТЕЛЬНЫЕ КОПИРОВАЛЬНЫЕ (ПЕРЕВОДНЫЕ) МАТЕРИАЛЫ

Принцип действия множительной копировальной системы — это воспроизведение изображения, сделанного на верхнем листе бумаги на подложенной пачке листов при надавливании без применения обычной копировальной бумаги. Переводной материал должен одновременно выполнять и принимающие и передающие функции. Для достижения этого на копировальный лист равномерно наносят с одной стороны тонко измельченный неорганический слой (кислую глину), а с другой — раствор бесцветного карбинола, капсулированный в желатине или агар-агаре для предотвращения преждевременного контакта с твердым слоем.

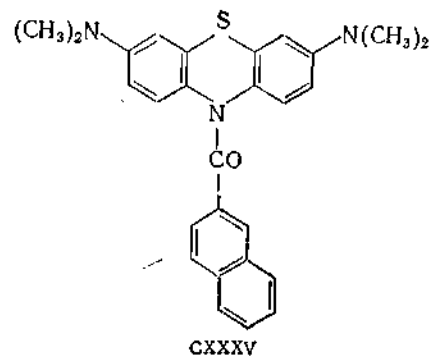
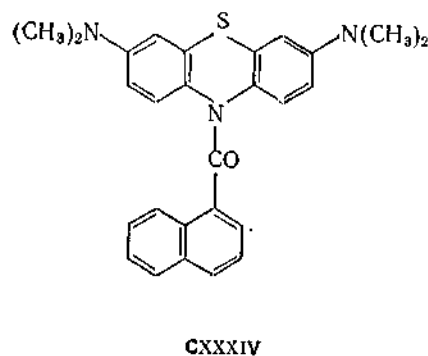
Твердый неорганический слой состоит из кислых соединений (акцепторов электронов) типа атапульгита, галлоизита, каолина, трикремнекислого магния или цеолита. Жидкий органический слой представляет собой раствор бесцветных триарилкарбинолов в гидрофобном растворителе (например, в хлорированном дифениле). При контакте с кислотами эти соединения переходят в окрашенную сопряженную форму. При надавливании крошечные капсулы из желатина или агар-агара раздавливаются и бесцветный карбинол превращается в краситель на поверхности твердого носителя, давая окрашенные отпечатки в точке соприкосновения [120, 135—137].

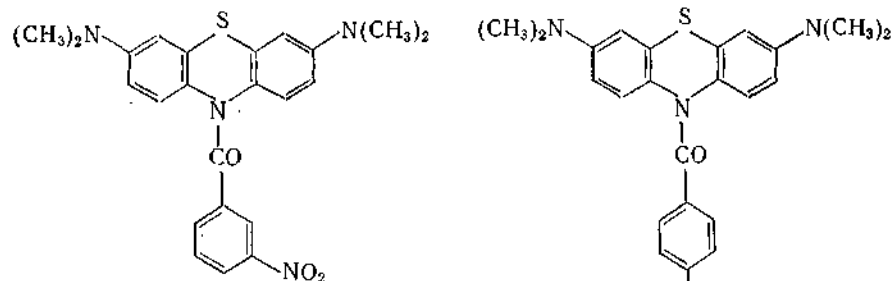
Органические цветообразующие реактивы должны быть хорошо растворимы в неполярных растворителях, бесцветны в растворах и устойчивы к свету до взаимодействия друг с другом. Лактоны Кристаллического фиолетового (СХХХ) и Малахитового зеленого (СХХХI) дают синеватые и зеленоватые отпечатки, но они постепенно обесцвечиваются



При применении лейкопроизводных дифенил- и трифенилметановых красителей можно получить более устойчивые отпечатки. Некоторые из используемых лейкопроизводных были уже описаны в этой главе. Сульфамидные производные, например СХХХII и СХХХIII, получают конденсацией эквимолекулярных количеств бензолсульфамида и пиридинсульфамида с гидролом Михлера в присутствии какого-нибудь основания [138]. Эти сульфамиды, сходные с соединениями XVI и XVII, применяют для получения бесцветных копировальных материалов.

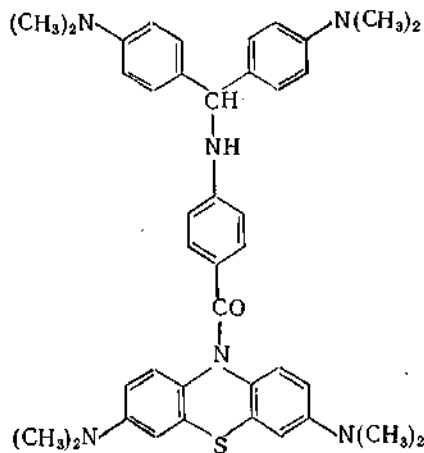
Бензойное производное лейкосоединения Метиленового синего (СХIV) образуется при кипячении бензоилхлорида с двойной цинковой солью лейкосоединения Метиленового синего в пиридине. При применении в копировальных переводных материалах оно дает прочные синие отпечатки [137]. Нитропроизводные 10-бензоил-3,7-бис-(диметиламино)фенотиазина СХХХVI и СХХХVII [140] и 1- и 2-нафтоилпроизводные СХХХIV и СХХХV [139] более устойчивы к действию света, чем соединение (СХIV):





CXXXVI

CXXXVII



CXXXVIII

*n*-Нитропроизводное CXXXVI можно восстановить в соответствующее аминопроизводное, конденсацией которого с гидролом Михлера получают CXXXVIII, бесцветное соединение, которое при контакте с копирувальными листами дает светопрочные синие отпечатки.

## ЛИТЕРАТУРА

1. D. Haigh. Dyer, 132, 111 (1964). — 2. I. A. Napier. A Manual of the Art of Dyeing. Griffin, Glasgow, 1853 и последующие издания; J. J. Hummel. Dyeing of Textile Fabrics, 3-d ed. Cassel, London, 1888; F. Mayer, A. H. Cook. The Chemistry of Natural Colouring Matters. A. C. S. Monograph, Series N 89, New York, 1943. — 3. В. Ф. Лаврушин, Т. М. Шаева, И. М. Николаева. ДАН СССР, 105, 492 (1955). — 4. В. von Zychlinsky. Англ. пат. 1062321. — 5. E. Gurr. Lab. Pract., 15, 1128 (1966); The Rational Use of Dyes in Biology, p. 49. Leonard Hill, London, 1965. — 6. R. Conden, J. Dorling, J. E. Scott. Chem Brit., 3, 407 (1967). — 7. T. R. Briggs, A. W. Bull. J. Phys. Chem., 26, 845 (1922). — 8. E. Elöd. Trans. Faraday Soc., 29, 327, (1933). — 9. C. L. Bird, G. P. Stancey. J. Soc. Dyers Colourists, 77, 244 (1961). — 10. S. Rosenbaum. Textile Res. J., 33, 899 (1963).

11. Chemstrand Corp. Пат США 2740687; W. Beckmann, Chemiefasern, p. 452 (1958). — 12. S. Cohen, A. S. Endler. Am Dyestuff Repr., 47, 325 (1958); BASF. Англ. пат. 884157; FBy. Англ. пат. 897742. — 13. J. A. Ledy. Am. Dyestuff Repr., 49, 272 (1960); W. Beckmann. J. Soc. Dyers Colourists, 77, 616 (1961). — 14. S. Rosenbaum. Textile Res. J., 34, 52, 159, 291 (1964). — 15. W. Hees. Mellind Textilber., 42, 87 (1961). — 16. D. Balmforth, C. A. Bowers, T. H. Guion. J. Soc. Dyers Colourists, 80, 577 (1964). — 17. E. R. Trotman. Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibres, p. 333. Griffin, London, 1964. — 18. A. Messerli. Англ. пат. 686231. — 19. F. Jones. Rev. Textile Progr., 14, 303 (1962). — 20. S. B. Maerov, H. Kobsa. Textile Res. J., 31, 697 (1961).

21. H. Kling, F. Galil. Textil-Praxis, 22, 261 (1967). — 22. CCC. Пат. США 3132178. — 23. CCC. Англ. пат. 975844. — 24. CCC. Англ. пат. 1033169. — 25. CCC. Пат. США. 3268585. — 26. BASF. Англ. пат. 815966. — 27. BASF. Англ. пат. 884882. — 28. National Cash Register Co. Англ. пат. 788427. — 29. National Cash Register Co. Англ. пат. 804087. — 30. Nippon Kayaku Co. Ltd. Яп. пат. 15026.

31. NAC. Англ. пат. 1082918. — 32. ICI. Англ. пат. 1050468. — 33. Caribonum Ltd. Англ. пат. 831852. — 34. Caribonum Ltd. Англ. пат. 817564. — 35. NAC. Англ. пат. 873186. — 36. Chester Davis. Пат. США 3193404. — 37. BASF. Англ. пат. 995954. — 38. V. Hanousek, M. Matrka. Chem. Listy, 50, 1969, (1956). — 39. K. Inukai, Y. Maki. Kogyo Kagaku Zasshi, 59, 1160 (1956). — 40. В. Ф. Бородин. «Труды Ивановского химико-технологического института», 8, 116 (1958).

41. Ferrania Societa per Azioni. Фр. пат. 1407962, 1411442. — 42. CCC. Пат. США 2816900. — 43. H. Sato. Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 1719 (1965). — 44. FBy. Бельг. пат. 648866. — 45. Ciba. Англ. пат. 800857. — 46. FH. Англ. пат. 1000664, 1003684. — 47. DuP. Пат. США 3021344. — 48. MCI. Фр. пат. 1470451. — 49. BASF. Англ. пат. 978739. — 50. Caribonum Ltd. Англ. пат. 835809.

51. L. Chalkley. Пат. США 2829148. — 52. L. Chalkley. Пат. США 2829149. — 53. L. Chalkley. Пат. США 2839543. — 54. DuP. Англ. пат. 1047796. — 55. K.-H. Yun, Y.-P. Chao. Chem. Abstr., 56, 6125 (1962). — 56. J. Arient, J. Dvorak. Chem. Listy, 52, 109 (1958). — 57. C. C. Barker, G. Hallas, M. N. Thornber. J. Chem. Soc., p. 5759 (1965). — 58. C. C. Barker, M. H. Bride, G. Hallas, A. Stamp. J. Chem. Soc., p. 1285 (1961). — 59. L. Levi. Ber., 20, 513 (1887). — 60. C. D. Mason, F. F. Nord. J. Org. Chem., 16, 722 (1951).

61. C. D. Mason, F. F. Nord. J. Org. Chem., 17, 778 (1952). — 62. V. V. Ghaisas, B. J. Kane, F. F. Nord. J. Org. Chem., 23, 560 (1958). — 63. L. Roosens. Compt. Rend. Congr. Intern. Chim. Ind. 27-th, Brussels, 1954; Ind. Chim. Belge, 20, Spec. № 641 (1955). — 64. С. И. Омельченко, Э. В. Пушкарева, В. И. Шишкина. «Труды Уральского политехн. ин-та», 94, 45 (1960). — 65. BIOS, 1433, 124; Fiat 1313, 2, 358367; FIAT 764. — 66. U. Wannagat, F. Brandmair. Z. anorg. allgem. Chem., 280, 223 (1955). — 67. J. D. Billimoria, A. N. Kothare, V. V. Nadkarny. J. Indian Chem. Soc., 22, 91 (1945). — 68. FBy. Пат. США 2833827. — 69. O. Neunhoeffler, A. Nowak. Naturwissenschaften, 45, 491 (1958). — 70. K. Brand, O. Stallman. J. prakt. Chem., 107, 358 (1924).

71. Б. Н. Дашкевич, И. В. Смоланка. Укр. хим. ж., 22, 347 (1956). — 72. Б. Н. Дашкевич, И. В. Смоланка. Укр. хим. ж., 21, 619 (1955). — 73. Y. Minoura, K. Shiina, H. Harada. J. Polymer Sci., Part A-1, 6, 559 (1968). — 74. W. Thielacker, W. Berger, P. Popper. Ber., 89, 970 (1956). — 75. A. Barker, C. C. Barker. J. Chem. Soc., p. 1307 (1954). — 76. Chester Davis. Пат. США 3344189. — 77. G. Schwarzenbach, P. Waldvogel. Helv. Chim. Acta, 43, 1086 (1960). — 78. Ciba Швейц. пат. 298194; англ. пат. 761044. — 79. D. Terzijska, V. Svoboda, J. Korbl. Пат. США 3301870; англ. пат. 889801, 896260. — 80. LBI. Англ. пат. 1036436.

81. ICI. Англ. пат. 931438. — 82. Domenic D. Gagliardi. Пат. США 3169824. — 83. Parke Davis Co. Пат. США 3342844. — 84. ICI Tech. Inform. Leaflet № 734 (1965). — 85. ICI, Tech. Inform. Leaflet № 751 (1965). — 86. FBy. Англ. пат. 1072448. — 87. J. B. Conant, A. H. Blatt. The Chemistry of Organic Compounds, 4th ed., p. 524—525. Macmillan, New York, 1952. — 88. C. J. Swain, K. Hedberg. J. Am. Chem. Soc., 72, 3373 (1950). — 89. C. D. Ritchie, W. F. Sager, E. S. Lewis. J. Am. Chem. Soc., 84, 2349 (1962). — 90. B. D. Tilak. Chimia (Aarau), 20, 272 (1966).

91. B. D. Tilak, K. Ravindranathan. Неопубликованная работа. — 92. R. Stewart. Can. J. Chem., 37, 766 (1957). — 93. German Microfilm, PB 74026 (Frame № 2087). — 94. C. C. Barker, Steric Effects in Conjugated Systems (J. W. Gray, ed.), p. 34. Butterworth, London—Washington, D. C. 1958. — 95. C. C. Barker, M. H. Bride, A. Stamp. J. Chem. Soc., p. 3957 (1959). — 96. C. C. Barker, G. Hallas, A. Stamp. J. Chem. Soc., p. 3790 (1960). — 97. C. C. Barker и др. J. Chem. Soc., p. 1285, 1529, 2642, 3445 (1961). — 98. C. Aaron, C. C. Barker. J. Chem. Soc., p. 2655 (1963). — 99. G. Hallas. J. Soc. Dyers Colourists, 83, 368 (1967). — 100. L. G. S. Brooker и др. Chem. Rev., 41, 325 (1947).

101. M. J. S. Dewar. J. Chem. Soc., p. 2329 (1950). — 102. W. Theilacker, W. Berger. Ber., 89, 965 (1956). — 103. J. Bigeleison, G. N. Lewis. J. Am. Chem. Soc., 86, 2102 (1943). — 104. H. H. Jaffe. Chem. Rev., 53, 191 (1953). — 105. C. G. Ekstrom. Acta Chem. Scand., 19, 1381 (1965). — 106. E. M. Chamberlin, B. F. Powell, D. E. Williams, J. Cohn. J. Org. Chem., 27, 2263 (1962). — 107. Spofa Sdruzeni Podniku pro Zdravotnickou výrobu, англ. пат. 1090159. — 108. Tanabe Seiyaku Co Ltd. Яп. пат. 5415 (1967); 6808956 (1968). — 109. Gy. Англ. пат. 1110372. — 110. BASF. Англ. пат. 1095086.

111. J. Loiseleur. J. chim. phys., 52, 630 (1955). — 112. J. Loiseleur, M. Petit. Compt. Rend., 250, 2573 (1960). — 113. P. Balestic, M. Magat. J. Phys. Chem., 63, 976 (1959). — 114. P. Balestic, M. Magat. Large Radiation Sources Ind., Proc. Conf. Warsaw, 1959, v. 22, p. 149; IAEA, Vienna, 1960. — 115. А. А. Хархаров, Л. П. Ковжина. Известия вузов. Технология текст. пром., 1, 115 (1966). — 116. P. B. Ayscough, C. Thompson, J. Chem. Soc., p. 2055 (1962); F. W. Heiniken, M. Bruin, F. Bruin. J. Chem. Phys., 37, 1479 (1962). — 117. S. Daehne. Z. physik. Chem. (Leipzig), 220, 187 (1962). — 118. R. B. McKay. Nature, 210, 296 (1966). — 119. Gevaert Photo-Producten N. V. Бельг. пат. 587794. — 120. National Cash Register Co. Пат. США 2548364, 2548365.

121. M. Matrká, Z. Sagner, V. Sterba, J. Arient. Chem. Prumysl., 11, 574 (1961). — 122. S. S. Kattiyar. Naturwissenschaften, 49, 325 (1962); Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 1772 (1962). — 123. Н. Г. Белоцерковская, О. Ф. Гинзбург. ЖОХ, 34, 2275 (1964). — 124. Н. Г. Белоцерковская, О. Ф. Гинзбург. ЖОХ, 34, 3274 (1964). — 125. B. Stevens, W. S. W. Bingham. J. Soc. Dyers Colourists, 79, 632 (1963). — 126. B. Stevens, N. Connelly, P. Suppan. Spectrochim. Acta, 22, 2121 (1966). — 127. R. N. Macnair. J. Org. Chem., 33, 1945 (1968). — 128. О. Ф. Гинзбург. ЖОХ, 23, 1682 (1953). — 129. О. Ф. Гинзбург, А. С. Сопова, Е. Ю. Шварц. Сборник статей по общей химии, 2, 1100 (1953). — 130. О. Ф. Гинзбург. ЖОХ, 23, 1890 (1953).

131. W. W. Williams, J. W. Conley. Ind. Eng. Chem., 47, 1507 (1955). — 132. L. Pauling. Molybdenum Compounds. (D. H. Killefer, A. Linz, ed.), p. 95. Wiley (Interscience), New York, 1952. — 133. Calico Printers Association Ltd. Англ. пат. 699086. — 134. А. К. Бабко, Ю. Ф. Шкаравский, Е. М. Ивашкович. Укр. хим. ж., 33, 951 (1967). — 135. National Cash Register Co. Пат. США 2550466—2550469. — 136. National Cash Register Co. Пат. США 2550470—2550473. — 137. National Cash Register Co. Пат. США 2712507. — 138. NAC. Пат. США 2948753. — 139. National Cash Register Co. Пат. США 2783227. — 140. National Cash Register Co. Пат. США 2783228.

## ГЛАВА IV

КАТИОННЫЕ КРАСИТЕЛИ  
ДЛЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

Д. Р. Бэр

Отделение органической химии лаборатории Джексона  
фирмы E. I. Du Pont de Nemours, Вилмингтон, Делавар, США

## ВВЕДЕНИЕ

Выпуск полиакрилонитрильного волокна орлон 42 фирмой DuP в 1953 г. [1] открыл новую страницу в истории красителей для текстильной промышленности. Это волокно содержит кислотные группы и поэтому легко окрашивается классическими основными красителями, которые показали неожиданно высокую устойчивость к свету и стирке по сравнению с их поведением на натуральных волокнах. Несмотря на это, оказалось необходимым дальнейшее улучшение свойств красителей, поскольку высокая износостойкость акриловых волокон вызывает более жесткие требования к прочности окраски.

Первоначально для окрашивания акриловых волокон применяли отобранные и модифицированные марки полиметиновых (см. ХСК, т. II, с. 1342), оксазиновых и триарилметановых красителей (см. ХСК, т. II, гл. XXIII—XXV). Вскоре появились модифицированные красители с улучшенной светопрочностью [2].

Акриловые волокна и их смеси с шерстью применяются в основном для трикотажных изделий, которые должны обладать высокой объемностью и быть теплыми. Это приводит к повышенным требованиям по светопрочности окрасок.

Разработка новых типов красителей с улучшенными свойствами привела к развитию новой области — к катионным красителям с локализованным положительным зарядом, в которых катионный заряд в молекуле изолирован от ее хромофорной части. В результате появилась возможность применить для окрашивания акриловых волокон наиболее светопрочные хромофоры. Однако величина молекул ограничивает применение таких красителей, поскольку большие молекулы таких соединений, как фталоцианин меди или производные бензантрона, не могут проникать в волокно. Второе наиболее важное достижение — развитие и промышленное освоение обширной новой группы диазагемицианиновых красителей, дающих окраски чрезвычайно высокой яркости и прочности.

Разработка новых красителей была настолько успешной, что из всех текстильных волокон окрашенные акриловые волокна в

настоящее время рассматриваются как обладающие наилучшим сочетанием светопрочности, яркости и устойчивости к стирке и служат образцом качества.

Промышленность акриловых волокон может служить одним из немногих примеров того, как развитие улучшенной технологии крашения сильно повлияло на рынок сбыта этого волокна. Сбыт полиакрилонитрильного волокна не расширялся до 1954 г., когда появились волокна, окрашиваемые катионными красителями. Начиная с 1954 г. мировое производство акриловых и модакриловых волокон\* выросло с 13,2 тыс. т. (29 млн. фунт) до 1,27 млн. т (2800 млрд. фунт) в 1970 г. [3].

Торговые названия наиболее важных акриловых волокон, производящие их фирмы, а также «коэффициент насыщения» волокна основными красителями, характеризующий число кислотных центров окрашивания в волокне [4], приведены ниже:

	Коэффициент насыщения *	Фирма-производитель
Акрибель . . . . .	1,2	Fabelta, Бельгия
Акрилан 16 . . . . .	1,4	Chemstrand, США
Верел . . . . .	—	UCC, США
Воннел . . . . .	1,3	MCI, Япония
Долан . . . . .	1,5	Süddeutsche Zellwolle, ФРГ
Дралон . . . . .	1,4—2,1	FBy, ФРГ
Икслан Л . . . . .	1,15	Exlan Ind., Япония
Крилон . . . . .	1,4	Soc. Crylon, Франция
Куртель . . . . .	2,8	Courtaulds, Англия
Леакриль 16 . . . . .	1,1	Acса, Италия
Орлон 21 . . . . .	5	DuP, США
Орлон 42 . . . . .	2,1	DuP, США
Редон Ф . . . . .	1,4	Phrix Werke, ФРГ
Такрил . . . . .	3,3	Superfosfat, Швеция

\* Максимальное количество адсорбированного волокном чистого красителя с мол. массой 400 при достижении равновесия, % от массы волокна.

Катионными красителями окрашивается большинство акриловых волокон, за исключением немногих относительно малораспространенных, как, например, орлон 44, который окрашивается кислотными красителями.

Успешное применение катионных красителей для акриловых волокон вызвало попытки модифицировать другие синтетические волокна таким образом, чтобы они приобрели сродство к катионным красителям и у них повысилась яркость окрасок. Однако ни одно из других волокон после введения в него кислотных групп не дает окрасок с таким же сочетанием прочности и яркости, как акриловые волокна. Само по себе введение кислотных групп в полимер еще не гарантирует улучшения какого-либо из указанных

\* Акриловыми считаются волокна, содержащие 85% и более полиакрилонитрила; модакриловыми (модифицированными акриловыми) — 35—85% полиакрилонитрила.

свойств. В большинстве случаев светопрочность катионных красителей на всех других субстратах получается более низкой, оттенки флуоресцирующих красителей тусклее, а прочность к стирке ниже, если волокно более гидрофильно. Тем не менее в настоящее время производится ряд модифицированных кислотными группами волокон, представляющих интерес, главным образом, для крашения в смесях: полиэфирное волокно дакрон 64 (DuP), найлоны 66 Т-844 или Т-824 (DuP) и дай 1 (Monsanto). Для кислотно-модифицированных полиэфирных волокон в настоящее время главная проблема крашения — низкая светопрочность [7], в то время как для кислотно-модифицированных найлонов 66 — недостаточная прочность к стирке.

Известны некоторые ограниченные зависимости между структурой катионных красителей и их светопрочностью на акриловых волокнах [5], опубликованы данные по светопрочности катионных красителей на различных волокнах [6].

Возросшему до 907 тыс. т (2000 млрд. фунт) сбыту катионно-окрашиваемых акриловых волокон соответствует ежегодный выпуск более 9 тыс. т. (20 млн. фунт) катионных красителей общей продажной стоимостью более 70 млн. долларов, которые производятся в основном по технологии, разработанной начиная с 1954 г. Эти красители выпускаются под различными торговыми наименованиями:

	Фирма-производитель	Фирма-производитель	Фирма-производитель
Амакрил	American Aniline, США	Максилон	Gy, Швейцария
Астразон	FBy, ФРГ	Нейбор	National Aniline, США
Базакрил	BASF, ФРГ	Ремакрил	Hoechst, ФРГ
Деорлин	Ciba, Швейцария	Сендакрил	S, Швейцария
Дженакрил	G, США	Севрон	DuP, США
Истакрил	EKCo, США	Сумиакрил	Sumitomo, Япония
Калкозин	American Cyanamid, США		

## КЛАССИФИКАЦИЯ КАТИОННЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ДЛЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

Катионными называются солеобразные красители, в которых положительный заряд связан с хромофорной частью молекулы. Всегда имеется сопровождающий анион, который обычно мало влияет на красящие свойства. Однако его присутствие может существенно сказываться на растворимости красителя и его способности к выделению в чистом виде. Современные катионные красители могут быть четко подразделены на три класса [8].

*Красители с локализованным зарядом в боковой цепи.* Эти красители по строению сходны с дисперсными красителями, в отличие от которых они имеют изолированный от хромофора положительный заряд, благодаря чему краситель приобретает сродство к кислотно-модифицированному волокну. Эти красители специально предназначены для получения окрасок с высокой

светопрочностью. По достигаемым оттенкам, красящей способности и светопрочности они сходны с дисперсными красителями, производными которых они являются. Однако эти необычайно светопрочные красители не обладают такой исключительной яркостью и интенсивностью, как классические триарилметановые и родственные им красители.

**Красители с делокализованным положительным зарядом.** Катионные красители, несущие делокализованный положительный заряд, являются самыми яркими и интенсивными. Примерами могут служить модифицированные оксазиновые, триарилметановые, азианиновые, полиметиновые и полиазаметиновые красители.

**Красители с катионом, образующимся при протонировании в кислой среде.** Поскольку большинство акриловых волокон окрашивается в кислой среде, для их крашения могут быть использованы и такие основные красители, которые не содержат формального положительного заряда и приобретают его только в присутствии кислоты. В нейтральной или щелочной среде эти красители ведут себя подобно дисперсным красителям.

Так как технология производства катионных красителей для синтетических волокон была разработана в основном за последние 15 лет и продолжает развиваться, между производителями красителей происходит довольно сильная конкуренция и в литературе имеется очень мало сведений о строении отдельных марок. Для большинства новых катионных красителей в Colour Index указаны только родовые наименования. В настоящей главе будет сделана попытка показать строение и технологию получения типичных выпускаемых красителей, но специфические торговые наименования будут называться только в том случае, если они опубликованы.

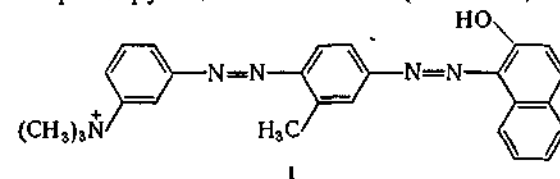
## КРАСИТЕЛИ С ЛОКАЛИЗОВАННЫМ ЗАРЯДОМ В БОКОВОЙ ЦЕПИ\*

В красителях, содержащих локализованный положительный заряд, не сопряженный с хромофорной системой, катионную функцию обычно выполняет четвертичная аммониевая соль, хотя известны примеры сульфониевых, гидразиниевых и тиурониевых солей. Предпочтение отдается четвертичным аммониевым солям, поскольку их легче получать и они стабильны в широком диапазоне значений pH.

Некоторые катионные красители с положительным зарядом в боковой цепи были известны еще до появления акриловых волокон. Производные *m*-аминофенилтриметиламмонийхлорида, такие, как I, составляли часть группы Янусовых красителей, имевших ограни-

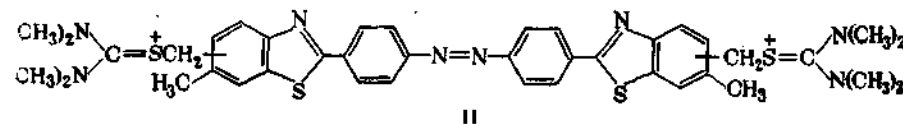
\* В оригинале эта группа катионных красителей названа красителями с подвешенным зарядом. Этим названием автор, по-видимому, стремился подчеркнуть их генетическую связь с дисперсными красителями; если к последним присоединить («подвесить») положительный заряд, то они становятся катионными. В русском переводе мы предпочли воспользоваться несколько более длинным, но зато и более понятным названием. — Прим. редактора.

ченное применение для вискозы, полушерсти, полушелка и хлопка, обработанного фиксирующими агентами (см. ХСК, т. I, с. 585):



I  
Янусовый красный В, Основной красный (CI 26115)

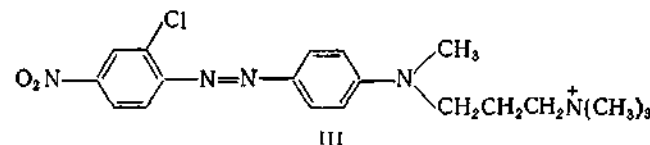
Изотиурониевые соли получают, нагревая хлорметилированные красители с тетраметилтиомочевинной. Эти соли применяют на целлюлозных волокнах с последующим переводом в нерастворимое состояние нагреванием с акцептором кислоты. При этом получают устойчивые к стирке окраски. Такой механизм характерен для красителей группы Алцианов X (II) фирмы ICI [9]:



II  
Алциан желтый GX5

Позднее фирма ICI запатентовала в качестве красителей для полиакрилонитрила моноизотиурониевые соли некоторых азосоединений [10].

Красители с аммониевой группировкой в боковой цепи известны также в качестве красителей для кожи. Один важный в настоящее время красный катионный азокраситель с локализованным зарядом в боковой цепи (III) был впервые описан в патентной литературе как краситель для кожи [11]:



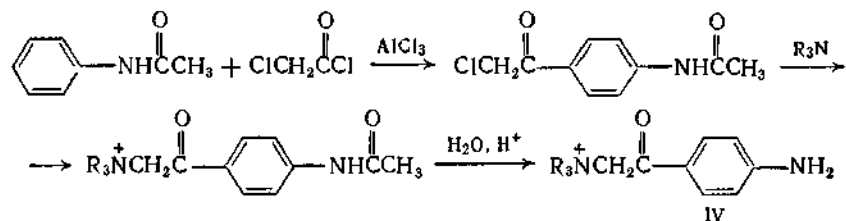
III  
Основной красный 18 (CI 11085)

## АЗОКРАСИТЕЛИ

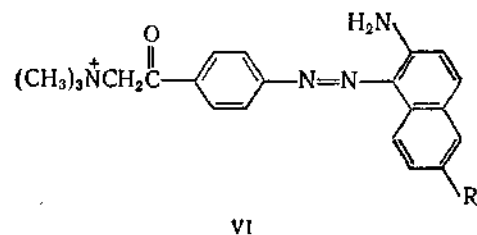
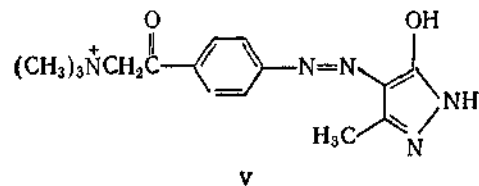
Катионные красители с положительным зарядом в боковой цепи наиболее удобно получать, создавая этот заряд заранее в диазосоставляющей или в азосоставляющей. Вообще говоря, катионные красители чаще получают с применением катионной азосоставляющей, чем диазосоставляющей, поскольку синтез в первом случае проще.

Наиболее ранние красители типа Янусовых, содержащие триметиламмониевую группу, непосредственно присоединенную к

ароматическому ядру diaзосоставляющей, имеют недостаточную светопрочность на акриловых волокнах. Бойд [12] предложил синтез новой diaзосоставляющей IV, дающей светопрочные азокрасители от желтого до красного цвета с катионным центром в боковой цепи:

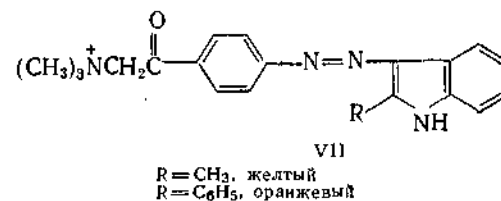


Диазотирование IV и последующее сочетание с ароматическими первичными, стерически затрудненными вторичными или третичными аминами дает светопрочные красители: → *m*-толуидин, оранжевый; → *o*-хлор-*N*-(2-цианэтил)анилин, желтый; → *N,N*-диэтиланилин, красный. Изменения в группе R мало влияют на оттенок и прочностные характеристики красителя, но могут сказываться на других физических свойствах, таких, как скорость крашения и растворимость. Сочетание с пиразолонами [13] дает зеленовато-желтые красители (V):

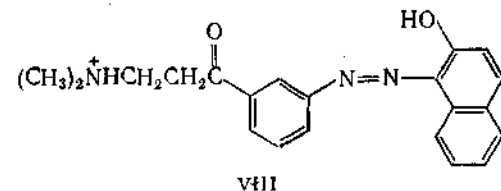


Диазокрасители могут быть получены диазотированием упомянутого выше моноазокрасителя из *m*-толуидина и сочетанием с разнообразными азосоставляющими [14]. Сочетание IV с кислотой Тобиаса, сопровождающееся десульфированием азосоставляющей в процессе образования красителя, даёт производное 2-нафтиламина VI. Этот алый краситель имеет отличную стабильность к изменениям pH и неожиданно устойчив к свету [13]. 6-Метилсульфамоильный аналог VI — оранжевый краситель [15].

Поскольку почти все акриловые волокна окрашиваются при pH ванны в пределах 3—6, важно, чтобы красители не меняли оттенок в этой области pH. Азокрасители, содержащие сильноосновные аминогруппы, такие, как *N*-диметиламиногруппу, обычно довольно прототропны (изменяют оттенок при увеличении кислотности). Поэтому для большинства красителей этого класса применяют менее основные амины, такие, как цианэтил- или оксиэтиланилин, либо в качестве азосоставляющих используют соединения с активной метиленовой группой. К сожалению, чем меньше основность амина, тем более гипсохромно его влияние на оттенок. Таким образом, практическая область оттенков красителей — производных IV — простирается от зеленовато-желтого до алого. Наиболее зеленовато-желтые красители получаются при сочетании с 1,3-индандионом [16] или 2,4-диоксихинолином [17]. При сочетании с гетероциклическими соединениями, такими, как 2-метил- или 2-фенилиндол [18], получаются желтые и оранжевые красители VII с отличной светопрочностью и стабильностью к pH, например Деорлин желтый 4RL:



Другой путь получения катионсодержащих diaзосоставляющих начинается с *m*-аминоацетофенона. Группа CH<sub>3</sub>CO при обработке формальдегидом и вторичным амином даёт основание Манниха, содержащее способную к диазотированию аминогруппу [19]. Типичный получаемый таким образом оранжевый краситель представлен ниже:



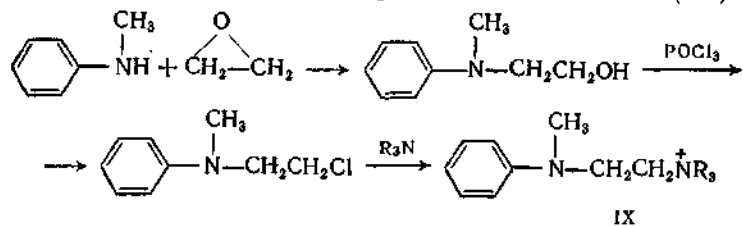
Красители этого типа не имеют такого технического значения, как предыдущий ряд, поскольку реакция Манниха обратима, что вызывает неустойчивость красителей.

Катионные группы азосоставляющей могут быть созданы различными путями, один из которых показан ниже.

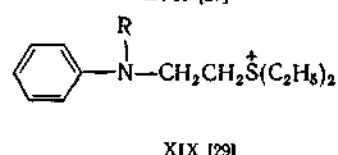
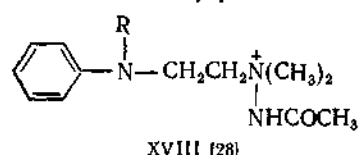
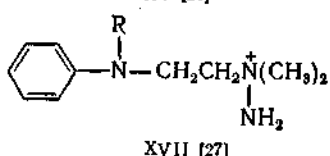
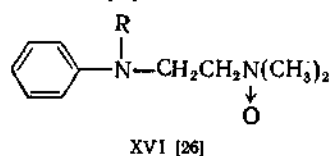
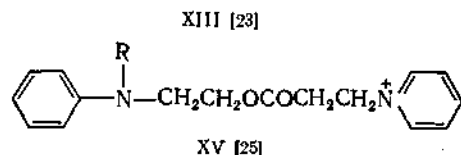
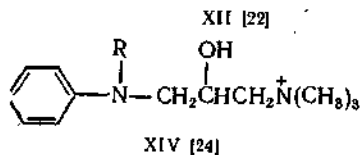
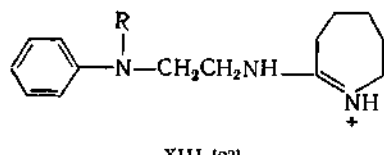
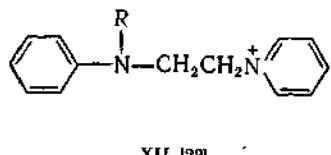
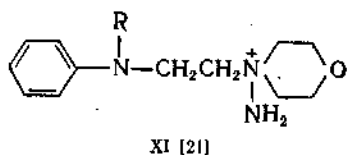
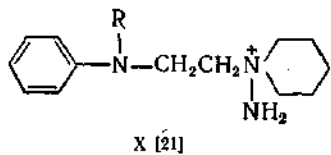
Как и в случае предыдущих красителей, группа R мало влияет на оттенок и прочность, но от нее зависят свойства красителя при крашении. Диазотирование 2-хлор-4-нитроанилина и сочетание



с азосоставляющей, сходной с IX, дает важный коричнево-красный краситель [20] — Основной красный 18, CI 11085 (III)



Множество патентов посвящено другим катионным группам в азосоставляющих описанного типа:

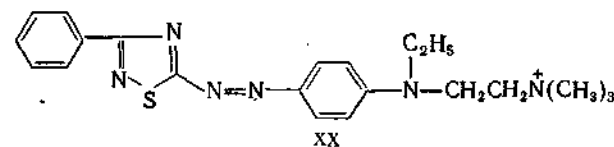


С одной и той же диазосолью все эти азосоставляющие дают сходные оттенки и отличаются по стабильности катионного заряда в области температур и значений pH, применяемых при крашении.

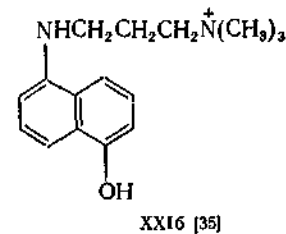
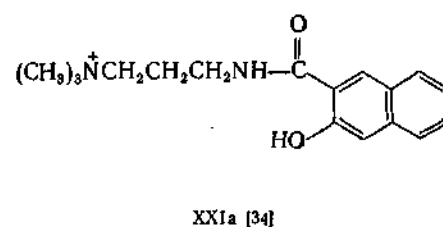
Большая часть азокрасителей, получаемых при сочетании с типичными «кватернизованными диалкиланилинами» IX—XIX, имеет тусклые оттенки от желто-оранжевого до красно-коричневого цвета. Как правило, сочетание диазотированных анилинов дает жел-

тые красители, *p*-нитро- или *p*-циананилинов — от оранжевых до красных, 2,6-дигалоген-4-нитроанилинов — коричневые. Были получены дисазокрасители [30], которые, однако, не превосходят по свойствам моноазокрасители и к тому же окрашивают слабее и образуют на других волокнах трудноудаляемые загрязнения.

С целью повышения яркости катионных красителей, содержащих кватернизованные диалкиланилины в качестве азосоставляющих, были использованы гетероциклические диазосоставляющие. Так, фирма FВу запатентовала красные красители [31] из тиadiaзолов (XX) и фиолетовые из 2-амино-5-нитротиазола [32], а фирма DuP. [33] — катионные красители из 2-амино-5-(алкилсульфонил)тиазолов:

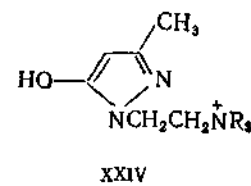
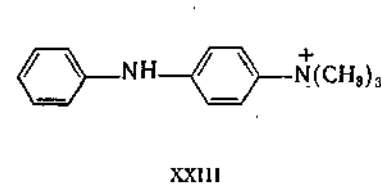
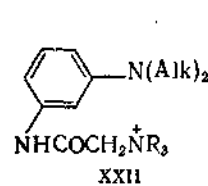


Попытки получить яркие красные оттенки типа получаемых с азолами привели к синтезу азосоставляющих нафталинового ряда:



В общем, подобные оттенки при хорошей прочности могут быть получены при использовании красителей типа цианиновых, тогда как вышеуказанные красители не получили большого практического применения.

Другие пути получения азосоставляющих для катионных красителей основаны на применении промежуточных продуктов XXII [36, 37], XXIII [38] и XXIV [39]:



Монокатионные азокрасители, полученные из азотольных азосоставляющих XXIIa и XXIIб, могут давать комплексы с металлами. При этом введение двухвалентных металлов — меди или никеля — приводит к тусклым оттенкам от красного до фиолетового цвета [34]. Сочетание с пиразолонами дает желтые цвета [40]. Эти красители обладают высокой светопрочностью, но вызывают чрезмерное загрязнение других волокон, таких, как шерсть, при крашении смеси волокон.

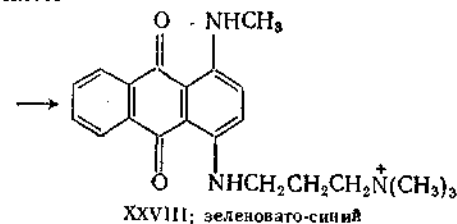
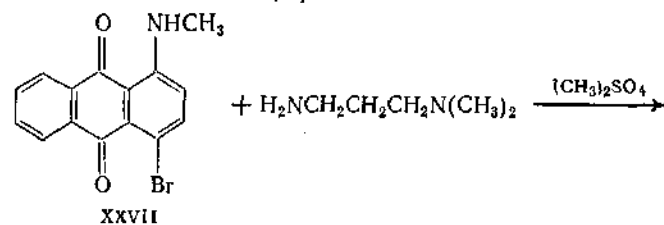
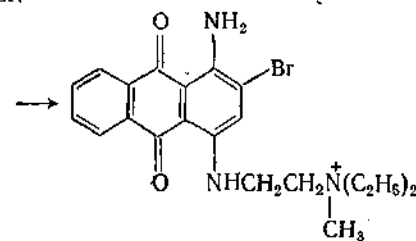
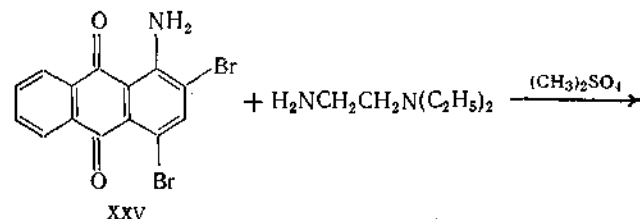
### АНТРАХИНОНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

В начале разработки катионных красителей для акриловых волокон стало известно, что существующие классические синие основные красители могут давать яркие окраски, однако они не обладают такой устойчивостью к свету, которая требуется для изделий из смесей акриловых волокон с другими волокнами, особенно с шерстью. Следовало искать новые красители. Оказалось, что синие дисперсные антрахиноновые красители дают на орлоне 42 окраски пастельных тонов с хорошей светопрочностью. Модификация молекул антрахиноновых красителей введением катионного заряда в боковую цепь обычно дает красители с такой же светопрочностью, но с гораздо более высокой интенсивностью. Хорошая светопрочность антрахиноновых красителей для ацетатного и полиэфирного волокон обусловлена водородной связью между карбонильной группой и amino- или оксигруппой в  $\alpha$ -положении. Таким образом, в молекулу светопрочных антрахиноновых красителей группу, несущую заряд, следует вводить таким образом, чтобы не нарушать эту необходимую  $\alpha$ -водородную связь.

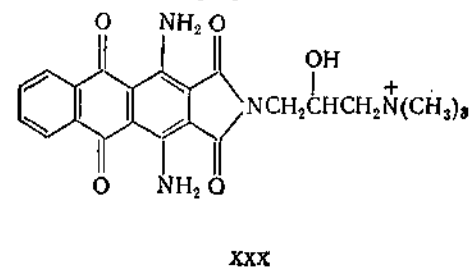
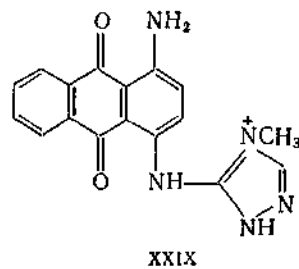
Устойчивость к дымовым газам не является проблемой в случае антрахиноновых красителей для акриловых и модакриловых волокон, поскольку эти волокна труднопроницаемы для окислов азота. Однако те же самые красители на кислотно-модифицированных полиамидных волокнах могут быть серьезно повреждены окислами азота или озоном.

Молярный коэффициент поглощения антрахиноновых красителей составляет только около  $1/2$  экстинкции азокрасителей и  $1/4$ — $1/8$  ее величины у катионных красителей с сопряженным зарядом. Поэтому большинство выпускаемых промышленностью антрахиноновых катионных красителей основано на хорошо известных промежуточных продуктах антрахинонового ряда. Применение новых специально синтезированных промежуточных продуктов дает малорентабельные красители.

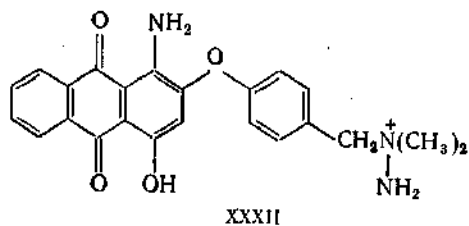
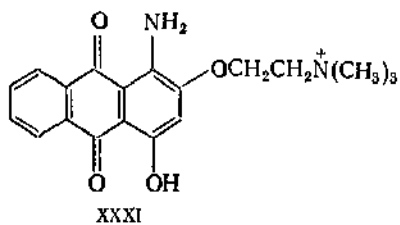
Некоторые созданные первоначально типы синих красителей для акриловых волокон получают реакцией 4-галоген-1-аминоантрахинонов с диалкиламиноалкиламинами с последующей кватернизацией [41, 42]:



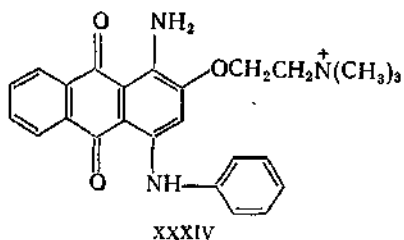
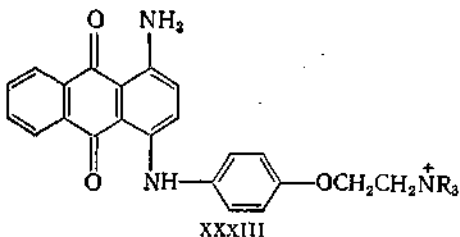
Красновато-фиолетовые красители XXIX получают, если четвертичная группа входит в цикл 1,2,4-триазола, находящийся в боковой цепи [43]. Чрезвычайно светопрочные зеленовато-синие красители XXX на основе имидов 1,4-диаминоантрахинон-2,3-дикарбонной кислоты были открыты фирмой DuP [44]:



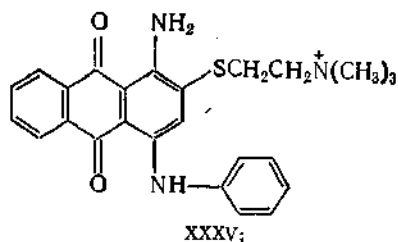
Катионные группы, которые могут быть введены в положение 2 антрахинонового ядра с помощью мостика из кислорода или серы, также придают красителям хорошую прочность. Обработка 1-амино-2-бром-4-оксиантрахинона диалкиламиноспиртами в присутствии оснований дает светопрочные красители розового цвета (XXXI) [45]. Розовые красители синеватого оттенка (XXXII) получены хлорметилированием 1-амино-2-фенокси-4-оксиантрахинонов с последующей кватернизацией путем обработки амином [46] или гидразином [47]:



Подобным образом из антрахинонов с аминогруппой или замещенной аминогруппой в положении 4 антрахинонового ядра можно получить синие красители. Известны выпускаемые промышленностью красители XXXIII [48] и XXXIV [49]:



Красители, содержащие в качестве мостика серу, получены реакцией диалкиламиноэтангиола с 1-амино-2-антрахинонсульфо кислотой и последующей кватернизацией [50]. Известно строение Основного синего 49 (XXXV) [48]:



Основной синий 49

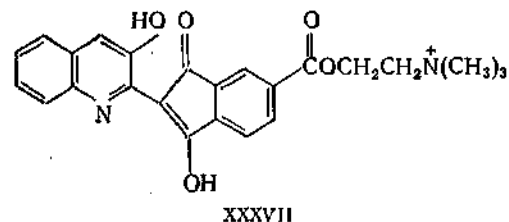
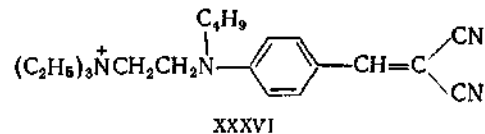
Были предложены и другие методы получения антрахиноновых красителей с катионным зарядом в боковой цепи, такие, как обра-

ботка галогенангидрида сульфокислоты диалкиламиноалкиламином с последующей кватернизацией [51], реакция исходных аминоантрахинонов с параформальдегидом и *N,N*-диметиланилином с последующей кватернизацией [52]; образование карбоксамидных групп, присоединенных как непосредственно к антрахиноновому ядру, так и к боковой цепи, путем превращения карбоксильной группы в ее хлорангидрид и дальнейшей обработки диалкиламиноспиртом или амином [53—56].

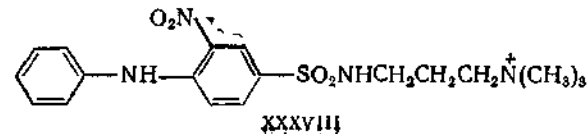
В патентах приведено множество вариаций всех этих методов. В качестве группы, несущей положительный заряд, могут служить алициклические амины и может быть использован едва ли не любой тип связи с хромофором. Такой метод может быть распространен почти на всякий тип устойчивого хромофора при условии, что молекула получаемого при этом красителя будет не слишком велика для проникновения в волокно.

#### ПРОЧЕ КРАСИТЕЛИ С ЗАРЯДОМ В БОКОВОЙ ЦЕПИ

Яркие желтые флуоресцирующие метиновые красители XXXVI были получены при конденсации диалкиламинобензальдегида, содержащего катионную группу, с соединениями, имеющими активную метиленовую группу [57]



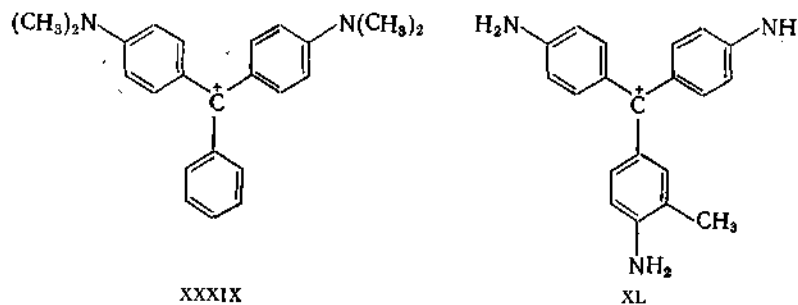
Светопрочные хинофталоновые желтые красители XXXVII получены конденсацией тримеллитового ангидрида с оксихинальдином с последующим образованием катионсодержащей сложной эфирной или амидной группы [58]. Желтые красители с отличной светопрочностью на кислотно-модифицированных полиэфирных волокнах [59] были получены из нитродифениламиновых красителей XXXVIII:



## КРАСИТЕЛИ С ДЕЛОКАЛИЗОВАННЫМ ЗАРЯДОМ

Красители, в которых положительный заряд входит в хромофорную систему молекулы, называются красителями с делокализованным зарядом или, короче, делокализованными катионными красителями. Существуют патенты и публикации по разнообразным типам делокализованных катионных красителей для синтетических волокон, но наиболее важные, выпускаемые промышленностью, относятся к группам триарилметановых, оксазиновых, цианиновых и азацианиновых. Большая часть остальных делокализованных катионных красителей или слишком непрочно к свету, или не обладает стойкостью к гидролизу, требуемой для применения на акриловых волокнах [60].

Благодаря весьма высокой красящей способности классические основные красители имеют наибольшее значение для получения глубоких тонов вплоть до черного. Однако большинство из них модифицировали для улучшения светостойкости, при этом красящая способность чаще всего уменьшалась. Только в одном случае выпускаемые промышленностью классические триарилметановые красители используются для синтетических волокон. Так, и Малахитовый зеленый (XXXIX), и Фуксин (XL) в качестве самостоятельных



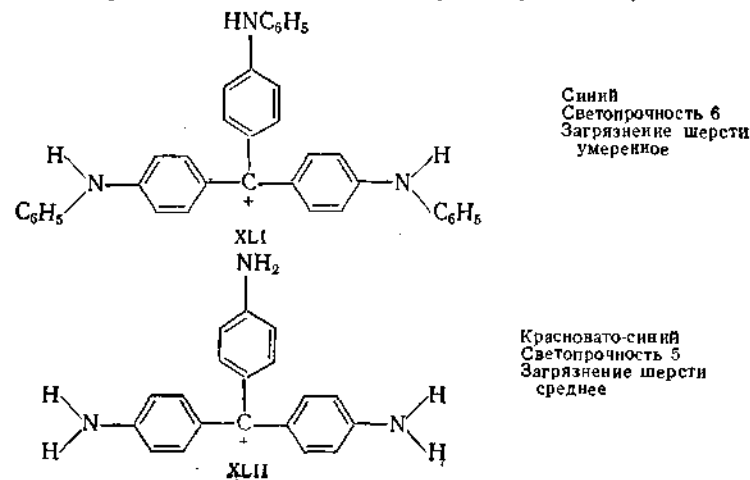
красителей на орлоне 42 выгорают на свету менее чем за 5 ч. Однако при смешении они дают черный цвет, светостойкий в течение 20 ч, поскольку оба красителя имеют сбалансированные характеристики выцветания. Эта комбинация является наиболее важным черным красителем для кислотно-модифицированных волокон благодаря высокой красящей способности и рентабельности. Черные красители с улучшенной светостойкостью могут быть получены смешением красителей, специально предназначенных для акриловых волокон, однако такие красители в 3—6 раз дороже. За исключением черного красителя, полученного из смеси XXXIX и XL и нескольких отобранных цианиновых красителей, очень немногие из основных красителей, существовавших до 1954 г., нашли применение для синтетических волокон без их модифицирования,

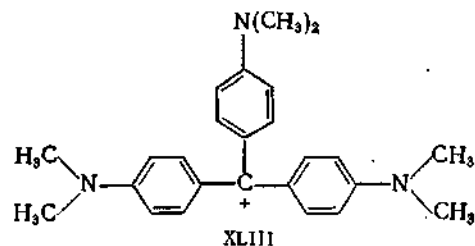
## ДИ- И ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Главным представителем выпускаемых промышленностью диарилметановых красителей является Аурамин (см. ХСК, т. II, с. 805). Это желтый краситель высокой красящей способности, который, к сожалению, неприменим на акриловых волокнах, поскольку, будучи имином, быстро гидролизуется в кипящей крахмальной ванне до кетона Михлера и аммиака (см. ХСК, т. II, с. 807). Еще не открыт удовлетворительный способ стабилизации красителей этого типа, поэтому они не применяются для синтетических волокон.

Триарилметаны все еще являются важной группой красителей, особенно красного и зеленого цветов, где необходима максимальная интенсивность окраски. Однако им присущи некоторые недостатки, на уменьшение которых и направлены исследования последних лет: недостаточная светостойкость; трудноудаляемое загрязнение шерсти при крашении смешанного волокна; превращение некоторых красителей, таких, как Малахитовый зеленый, в бесцветную лейко- или карбинольную форму при высокой температуре в процессе гофрирования или плиссировки.

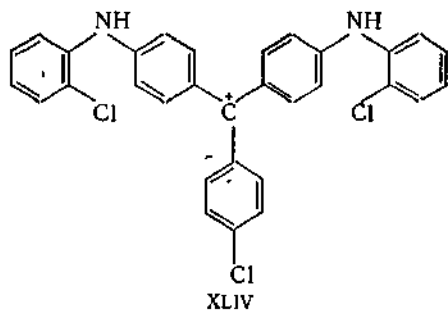
Прогресс в области триарилметановых красителей для акриловых волокон ограничен противоречивыми обстоятельствами. Самыми интенсивными являются красители с наиболее симметричными молекулами и с максимальным числом основных аминогрупп. Уменьшение основности отрицательно сказывается на наиболее важном преимуществе триарилметанов — их высокой красящей способности. Введение заместителей с целью улучшения светостойкости нарушает симметрию молекул, что также снижает красящую способность [61]. Приблизительно можно считать, что устойчивость красителя к свету уменьшается с увеличением основности, в то время как загрязнение шерсти при этом увеличивается:



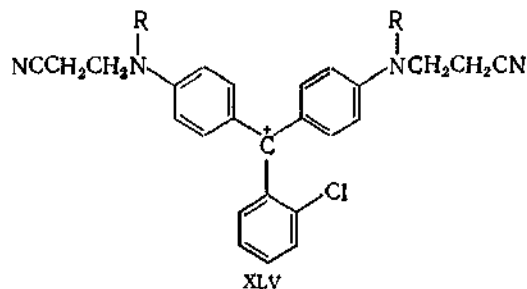


Фиолетовый  
Светопрочность 2  
Сильное загрязнение  
шерсти

К сожалению, несмотря на то, что основание Растворимого небесно-голубого (XLI) (см. ХСК, т. II, с. 828) имеет хорошую светопрочность (являясь исключением среди триарилметанов), его не применяют на акриловых волокнах, поскольку этот краситель не растворим в воде и не дает ровных, хорошо проникающих в волокно окрасок. Его красящие свойства могут быть улучшены, если сделать молекулу менее симметричной. Так, обработка 4,4',4''-трихлортрифенилметана четырьмя молями замещенного анилина при 100 °С в инертном растворителе в присутствии кислоты Льюиса, например хлористого алюминия, дает краситель XLIV, светопрочный на акриловых волокнах [62]:

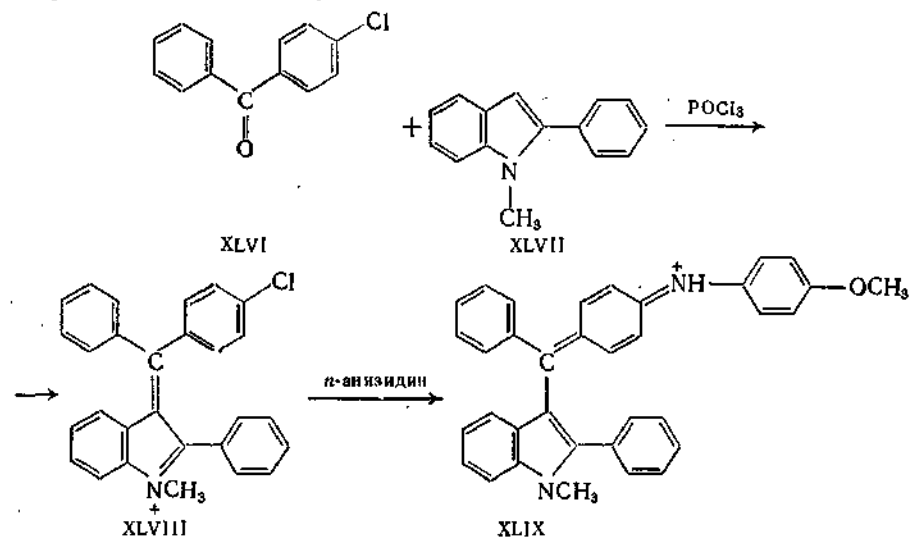


Яркие зеленовато-синие красители XLV, имеющие хорошую стабильность к изменениям pH ванны, получены из *o*-хлорбензальдегида и двух молей *N*-алкил-*N*-(2-цианэтил)анилинов [63]:



Некоторые индольные производные дифенилметанов дают светопрочные окраски на полиакрилонитрильном волокне [64]. Краси-

тели синевато-зеленых оттенков получены при реакции 4-хлорбензофенона с 1-метил-2-фенилиндолом и *p*-анизидином:



Варьируя амины и производные бензофенона XLVI, можно получать оттенки от зеленого до фиолетового.

#### АЗИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Дифенилметановым красителям родственны индаминовые и хорошо известные циклические производные акридинов, пиранов, азинов, оксазинов и тиазинов. Вегман [61] показал связь между цветом красителя и светопрочностью для этих красителей (табл. IV. 1).

Благодаря их цвету и светопрочности оксазины являются главными и единственными практически применяемыми из красителей этих рядов. Основной синий 4 (L) описан фирмой Ciba [65] как хороший ярко-синий краситель для полиакрилонитрильных волокон. Повышенная светопрочность, как и в других основных красителях, достигнута введением в оксазин 2-цианэтильной группы (LI) [66]:

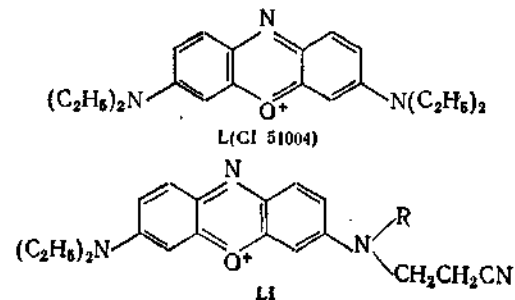
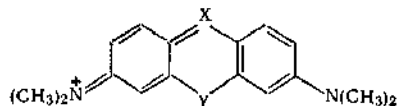


Таблица IV.1

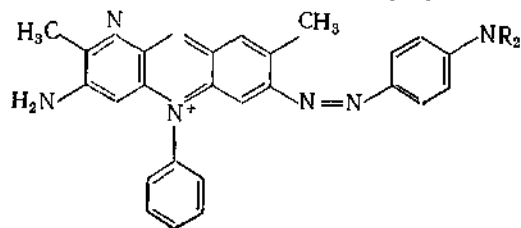
Цвет и светопрочность азиновых и родственных им красителей



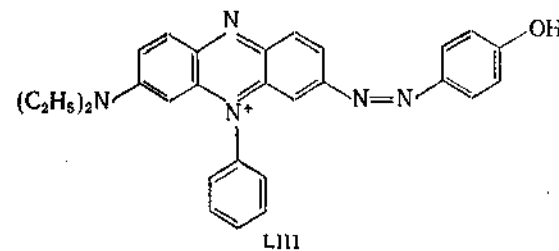
X	Y	Группа красителей	Цвет	Светопрочность
—CH=	—H, —H	Дифенилметаны	Синий	Хорошая
—CH=	—NH—	Акридины	Оранжевый	Недостаточная
—CH=	—O—	Пираны	Красный	Удовлетворительная
—CH=	—S—	Тиопираны	Фиолетовый	Удовлетворительная
—N=	—H, —H	Индамины	Зеленый	(Нестоек)
—N=	—NH—	Азины	Фиолетовый	Недостаточная
—N=	—O—	Оксазины	Синий	Хорошая
—N=	—S—	Тиазины	Синевато-зеленый	Удовлетворительная

Основной синий 3 (CI 51005) аналогичен Основному синему 4 (L), но имеет этоксигруппу в  $\alpha$ -положении, которое является периположением к оксазиновому азоту. Это обусловлено методом его синтеза, который включает нитрозирование *N,N*-диэтил-*m*-фенилдина и конденсацию с *m*-диэтиламинофенолом в кислой среде. Две почти одновременные расшифровки в США и в ФРГ [67] показали, что при конденсации отщепляется этанол и что строение Основного синего 4 идентично строению Основного синего 3 (L).

Большинство азиновых красителей вряд ли найдет применение для акриловых волокон из-за недостаточной светопрочности. Однако диазотирование Сафранина Т (см. ХСК, т. II, с. 877) и сочетание с *N,N*-диалкиланилинами [68] дает глубокий синий LII, имеющий отличную светопрочность как на акриловых, так и на полиэфирных волокнах. При аналогичном сочетании с фенолами или крезолами получены красители фиолетового цвета с такой же светопрочностью. Диазотирование диэтилсафранина и сочетание с фенолом дает краситель LIII, окрашивающий акриловые и полиэфирные волокна в серый и черный цвета [69]:



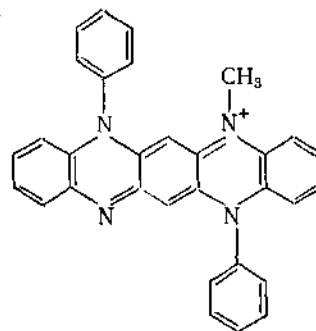
LII



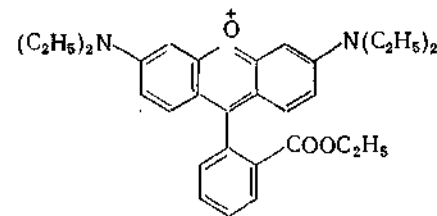
LIII

Хотя азосафранины имеют хорошую светопрочность, их можно использовать только для 100%-ных синтетических волокон или их смесей, так как в присутствии шерсти или сильных кислот красители разлагаются с образованием Красного сафранина. Такая нестабильность характерна для всех катионных азокрасителей, в которых азогруппа составляет часть резонансной сопряженной системы (см. диазагемицианины).

Четвертичные соли 5,12-дифенилфлориндина (LIV), получаемые при обработке диметилсульфатом, описаны как дающие прочные синие окраски [70]:



LIV



LV

Родамин 3В (см. ХСК, т. II, с. 869) и близкие ему продукты дают интенсивные яркие флуоресцирующие розовые и красные красители LV с несколько необычными свойствами. Светопрочность на акриловых волокнах недостаточная (5 ч), но на кислотно-модифицированных полиэфирных волокнах могут быть получены светло-розовые оттенки, устойчивые в течение 20 ч. В противоположность общему правилу, увеличение концентрации красителя на волокне в этом случае понижает светопрочность.

#### ЦИАНИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Цианиновые красители были известны давно и применялись в фотопромышленности в качестве фотосенсибилизаторов. Строение и номенклатура этих красителей обсуждались ранее (см. ХСК,

т. II, с. 1308). Неожиданно оказалось, что некоторые из цианинов имеют хорошую, а иногда исключительную светопрочность на полиакрилонитрильных волокнах, давая яркие насыщенные интенсивные цвета. Однако многие представители класса цианинов не обладают достаточной для применения на синтетических волокнах светопрочностью или устойчивостью к гидролизу при кипячении или при температуре, близкой к температуре кипения.

Большое разнообразие свойств цианиновых красителей стимулировало рост числа исследований за последние 15 лет, что привело к важным достижениям в создании ярких светопрочных красителей и в технологии их синтеза.

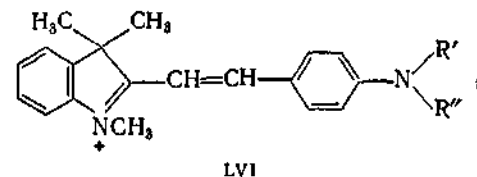
В дальнейшем будут обсуждаться красители, в основном выпускаемые промышленностью. Наиболее важные классы цианиновых красителей, практически применяемых для синтетических волокон, показаны ниже:

Класс	Общее строение	Основные цвета
Гемидицианнины (стирилы)		Красные
Азакарбоцианнины		Зеленовато-желтые
Диазакарбоцианнины		Желто-оранжевые
Диазополиметины		Желтые
Триазакарбоцианнины		Желтые
Диазгемидицианнины (диазастирилы)		От красных до синих

### Гемидицианнины (стириловые красители)

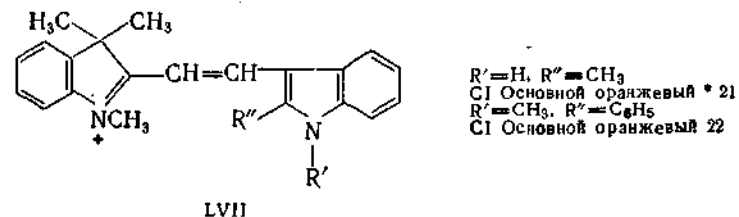
Среди первых красителей, примененных для акриловых волокон, были Астразон розовый FG (CI Основной красный 13) (LVI, где  $R' = CH_3$ ,  $R'' = CH_2CH_2Cl$ ) и Дженакрил красный 4B, Севрон

ярко-красный 23 (CI Основной фиолетовый 26) (LVI,  $R' = R'' = C_2H_5$ ):



Оттенки можно варьировать от алых до синевато-красных при введении заместителей в группы  $R$  у анилинового кольца. При этом чем более основан амин, тем синее оттенок красителя и меньше его светопрочность. В случае, когда  $R' = R'' = CH_2CH_2CN$ , получается краситель, дающий яркие красновато-оранжевые оттенки на акриловых волокнах и алые оттенки хорошей светопрочности — на полиэфирных волокнах [71]. Вообще красители этого типа дают на полиэфирных волокнах более батохромные оттенки, чем на акриловых.

Яркие оранжевые красители LVII получают при конденсации альдегида Фишера (1,3,3-триметил- $\Delta$ -2- $\alpha$ -индолинацетальдегида) LIX с замещенными индолами [72]

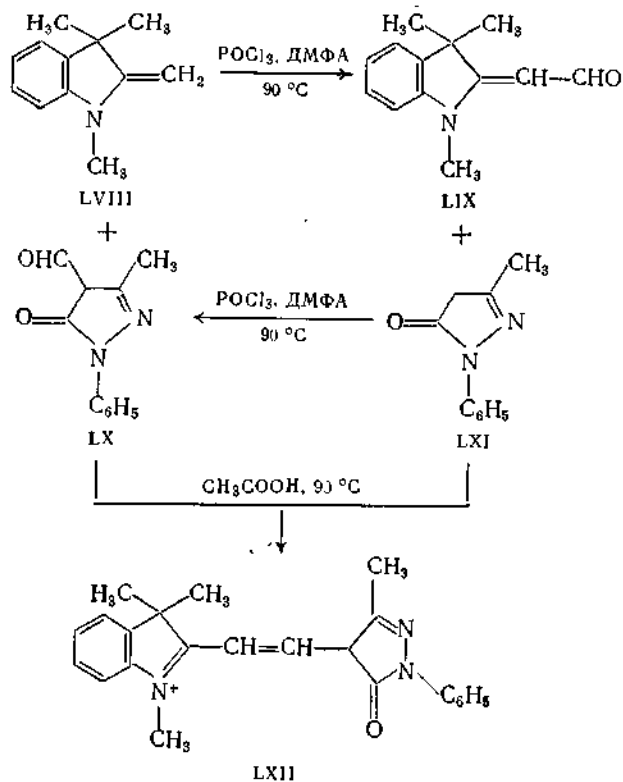


Для получения этих красителей применяются два метода. Выбор метода зависит от простоты выделения чистого красителя и от доступности исходных продуктов. Схема получения золотисто-желтого красителя LXII [73] из пиразолональдегида LX или из пиразолона LXI приведена на стр. 184.

### Карбоцианнины

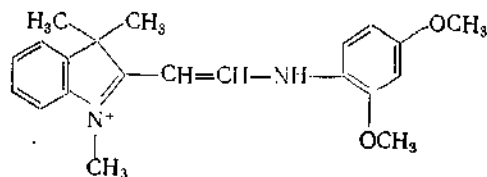
Эти продукты, имеющие триметиновый мостик между кольцевыми системами, не нашли широкого применения для акриловых волокон вследствие недостаточной светопрочности. Наиболее известен Основной красный 12 (CI 48070, Астрофлорсин розовый FF), получаемый реакцией альдегида Фишера (LIX) с основанием Фишера (LVIII) в уксусной кислоте.

\* В щелочной среде Основной оранжевый 21 превращается в иминооснование, а Основной оранжевый 22 — в карбинольное основание (см. Абади М. А., Гинзбург О. Ф., Порай-Кошиц Б. А. ЖОрХ, № 8, 1972, с. 2409). — Прим. редактора.

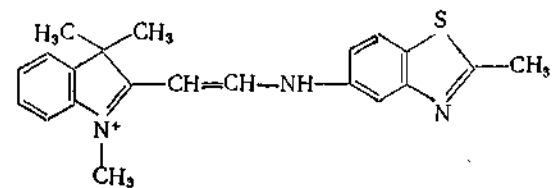


### Азакарбоцианины

Замена одного углеродного атома в карбоцианине атомом азота уменьшает сопряжение системы. Поэтому большинство красителей этого ряда желтые. Самые первые красители этого ряда для синтетических волокон были получены конденсацией альдегида Фишера с первичными ароматическими аминами. Эти красители дают яркие окраски от зеленовато-желтых до желтых, имеющие очень высокую светопрочность на акриловых волокнах (более 80 ч). Примерами выпускаемых промышленностью красителей могут служить Основной желтый 11, CI 48055 (LXIII) и Основной желтый 12, CI 48065 (LXIV):

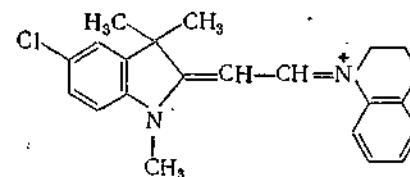


LXIII



LXIV

Если ароматический амин несет при азоте алкил, образующий часть кольцевой системы (LXV), то оттенок несколько изменяется, а конденсация происходит труднее [74]:

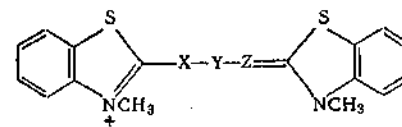


LXV

Вольц [75] сделал обзор красящих свойств азацанинов, где сравнил их с родоначальными цианинами в ряду симметричных бензотиазоловых красителей и сопоставил оттенки и светопрочности (табл. IV.2).

Таблица IV.2

### Свойства азацаниновых красителей



X-Y-Z	$\lambda_{\text{макс}}$ в метаноле	Светопрочность на орле	Стабильность к pH красильной ванны
-N=N-N=	483	Очень хорошая	Стабилен при pH 4-7
-N=N-CH=	479	Очень хорошая	Стабилен при pH 4-8
-N=CH-CH=	466	Малая	Стабилен к кислотам
-CH=CH-N=	412*	—	Нестабилен
-CH=CH-CH=	522	Малая	Стабилен

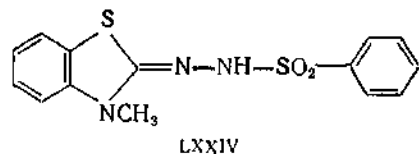
\* В 1,2-дихлорэтане.

Как можно видеть из табл. IV.2, на акриловых волокнах триазатриметинцианины и несимметричные диазатриметинцианины



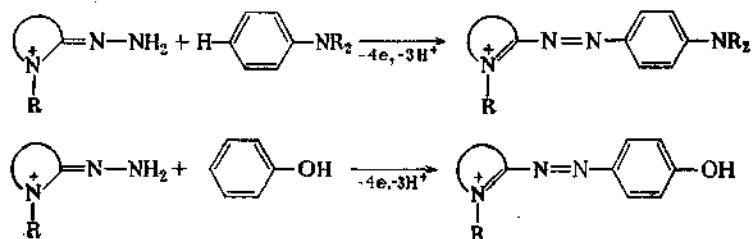


не дают красителей, поскольку они окисляются быстрее, чем гидразоны. Условия pH среды окислительного азосочетания подчиняются классическим правилам. Амины требуют слабокислой среды (pH 2—5), а фенолы и енолы нуждаются в умеренно щелочной среде (pH 9). Сильнощелочной среды следует избегать, поскольку гидразоны разлагаются при высоких значениях pH. В случаях, когда для сочетания необходима сильнощелочная среда, могут применяться *N*-сульфонилгидразоны (LXXIV) [88, 111]:



Цоллингер [112] сравнивает механизм окислительного сочетания с классическим электрофильным замещением при реакции сочетания диазосолей, указывая на существенное различие в способе образования электрофильной компоненты. Аналогично протекает образование индаминных и индофеноловых красителей при реакции фенилендиаминных с ароматическими аминами и фенолами.

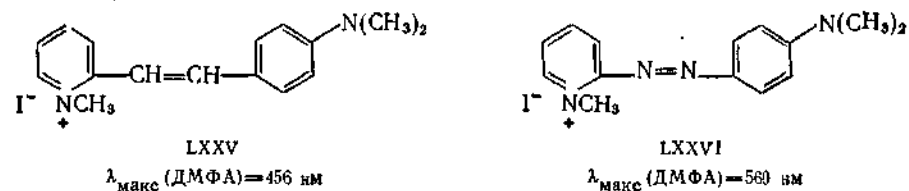
Основная реакция окислительного азосочетания включает окисление с отдачей четырех электронов:



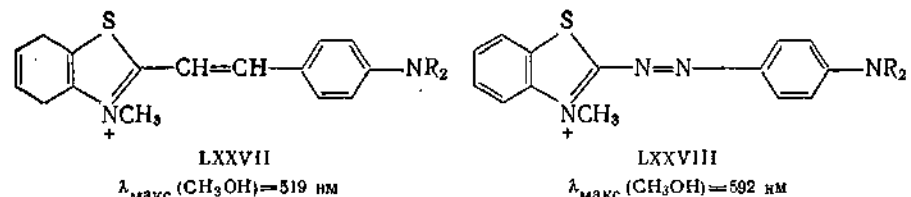
**Свойства диазагемицианиновых красителей\*.** Способ Хюнига стал бы лишь академическим курьезом, если бы получаемые с его помощью красители не обладали столь необычными оттенками и светопрочностью на синтетических волокнах. Как уже было выяснено при обсуждении гемицианиновых красителей, для получения более батохромных оттенков необходимо увеличить основность азота ароматической аминогруппы, при этом светопрочность существенно понижается. Однако замена группы  $-\text{CH}=\text{CH}-$  в гемицианинах на группу  $-\text{N}=\text{N}-$  не только вызывает батохромный сдвиг примерно на 100 нм, но способствует также и повышению

\* Диазагемицианины в щелочной среде при комнатной температуре подвергаются гидроксигированию, которое сопровождается замещением аминогруппы в фенильном ядре. При этом образуются азины, производные *n*-бензохинонгидазона (см. Аббади М. А., Гинзбург О. Ф., Порай-Кошиц Б. А. ЖОрХ, № 8, 1972, с. 2412). — Прим. редактора.

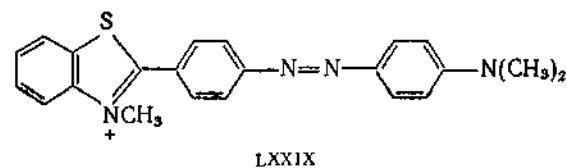
светопрочности. В ряду пиридиниевых красителей цвет изменяется от желтовато-оранжевого (LXXV) до красно-фиолетового (LXXVI):



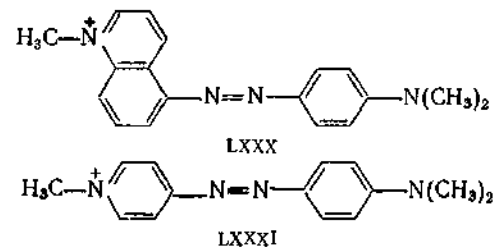
В ряду бензотиазолиевых красителей оттенки изменяются от красного у гемицианинового красителя LXXVII до яркого сине-фиолетового у светопрочного диазагемицианина LXXVIII [113]:



Включение ариленового кольца между гетероциклом и азо-мостиком вызывает значительный гипсохромный сдвиг максимума поглощения и изменение цвета от сине-фиолетового до желтого (LXXIX):

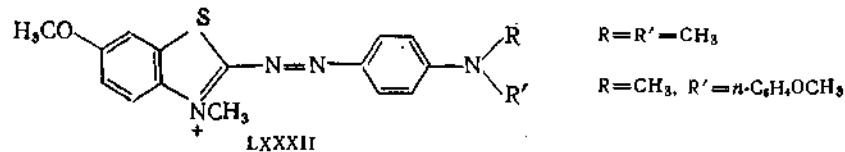


Гораздо менее существенный сдвиг наблюдается, когда в цепь сопряжения включено хинолиновое или пиридинное кольцо. Так, соединение LXXX — коричневатого красно-фиолетового цвета, а LXXXI — фиолетового [114]:

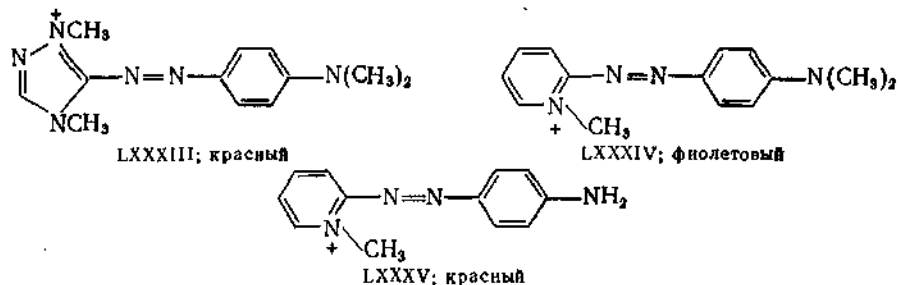


На основе этих соединений создано большое число выпускаемых промышленностью красителей. Например, Базакрил синий и

Максилон синий (CI Основной синий 41) — примеры производных 6-метокси-2-аминобензотиазола (LXXXII) [115]:



Максилон красный В (CI Основной красный 22) — пример 1,2,4-триазолиевого красителя (LXXXIII), а Калкозин акриловый фиолетовый 3R (CI Основной фиолетовый 18) (LXXXIV) и Калкозин акриловый красный 3G (CI Основной красный 30) (LXXXV) — примеры пиридиниевых красителей:

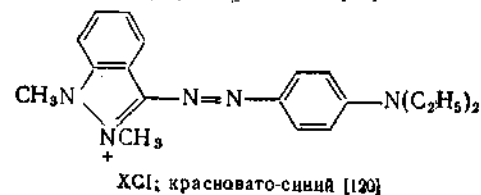
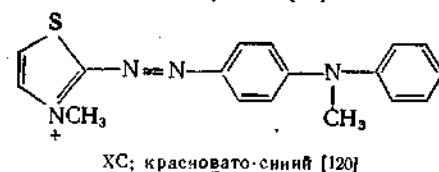
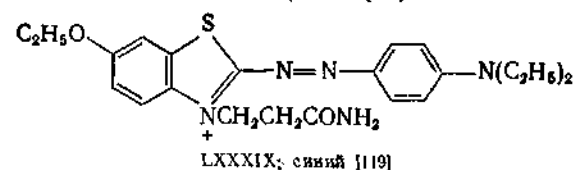
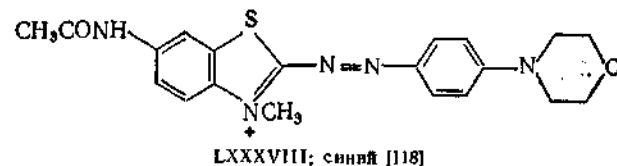
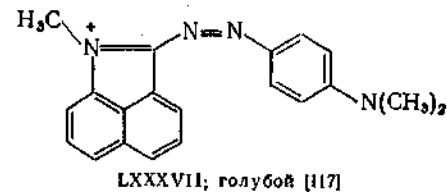
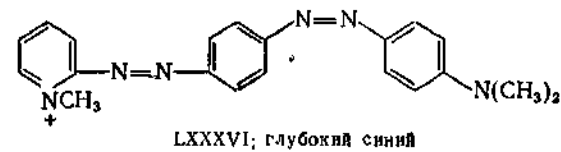


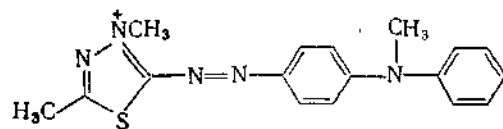
Как и в классе гемистианинов, увеличение основности азосоставляющей углубляет оттенок. Бауманн и Денерт [116] показали это для ряда имидазола:

X	$\lambda_{\text{макс}}$ , нм	$\epsilon_{\text{макс}} \cdot 10^{-3}$
H	357	21,9
Cl	368	25,4
	482	—
	504	37
	522	48,2
	527	46,0
	531	45,0

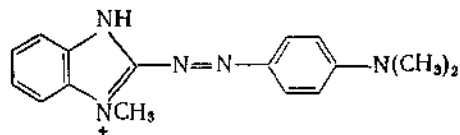
Такая же закономерность углубления цвета с увеличением основности азосоставляющей сохраняет силу и в ряду производных бензотиазола LXXXII, где наблюдается сдвиг оттенка от красно-фиолетового (563 нм) при R = R' = H до синего (616 нм) при R = CH<sub>3</sub>, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> [115].

Диазагемицианиновые красители могут быть получены на основе разнообразных гетероциклов, а их цвета распространяются почти на весь видимый спектр. Ниже приведены некоторые диазагемицианиновые структуры [117, 123] и показано, как могут изменяться цвета не только в зависимости от гетероцикла и заместителей в нем, но также и от природы азосоставляющей:

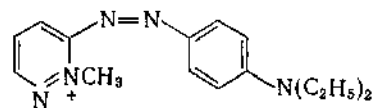




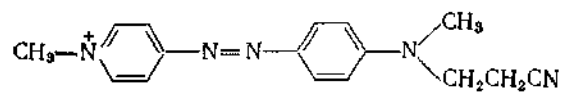
XCVI; фиолетовый [120]



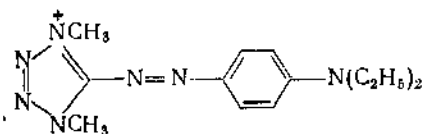
XCVII; фиолетовый [120]



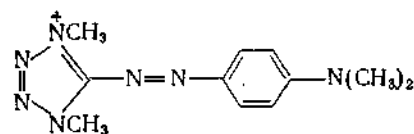
XCVIII; фиолетовый [121]



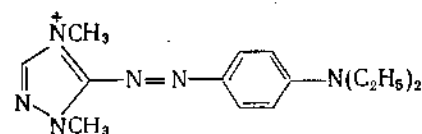
XCIX; бордо [118]



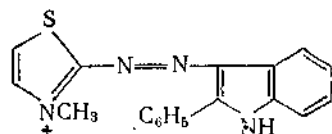
C; красный [120]



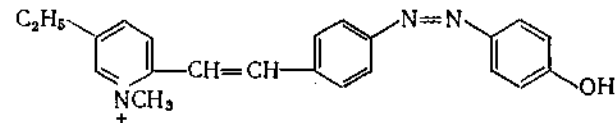
CI; красный [120]



CII; красный [120]



CIII; красный [122]



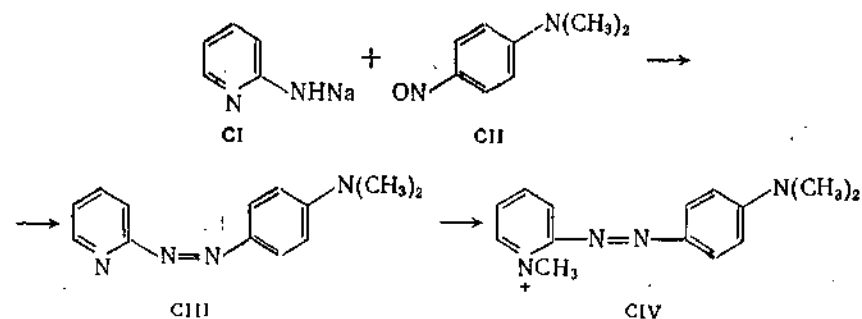
CIV; желтый [123]

### Другие пути получения диазагемицианиновых красителей

При дальнейшем исследовании этой хромофорной системы, в дополнение к работам Хюнига и его сотрудников, было предложено много других применяемых на практике способов получения красителей.

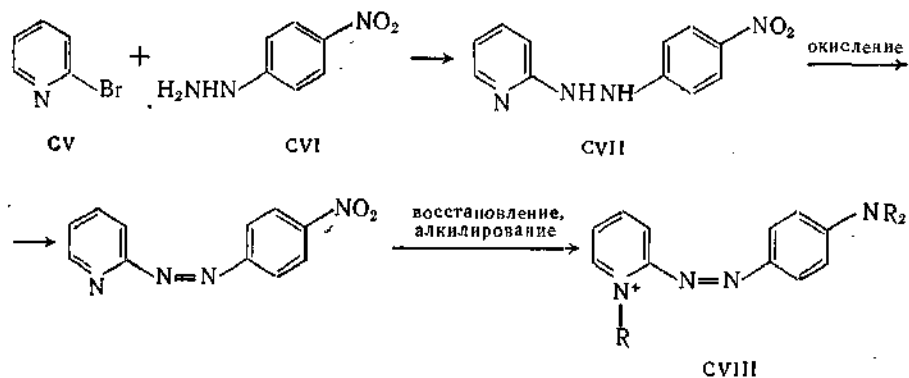
**Диазотирование и сочетание с последующей кватернизацией.** Этот метод может успешно применяться, если подлежащая диазотированию аминогруппа отделена от гетероатома азота по меньшей мере одной винильной группой, как это имеет место в некоторых гетероциклах, или если гетероатом не является сильноосновным. Так, 4-аминопиридины или хинолины, 2-аминотиазолы или бензотиазолы могут быть продиазотированы непосредственно. При этом следует тщательно контролировать pH, продолжительность и температуру диазотирования.

**Конденсация аминов с ароматическими нитрозосоединениями.** Химики фирмы Gu [123] получили этим методом разнообразные гетероциклические красители (CI—CIV). Безводный раствор 2-аминопиридина в толуоле действием амида натрия превращают в натриевую соль CI. Добавляют свежеприготовленный 4-нитрозо-*N,N*-диметиланилин (CII), кипятят реакционную массу 3 ч с обратным холодильником, а затем упаривают досуха. Краситель CIII извлекают горячей уксусной кислотой и кристаллизуют. Сухой краситель алкилируют с получением катионного красителя CIV:



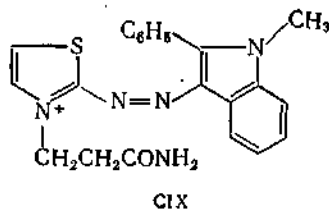
**Конденсация соединений, имеющих подвижный атом галогена, с гидразинами с последующим окислением [114].** 2-Бромпиридин CV можно конденсировать с 4-нитрофенилгидразином CVI,

гидразосоединение CVII окислить, далее нитрогруппу восстановить и подвергнуть алкилированию; в результате получится краситель CVIII:



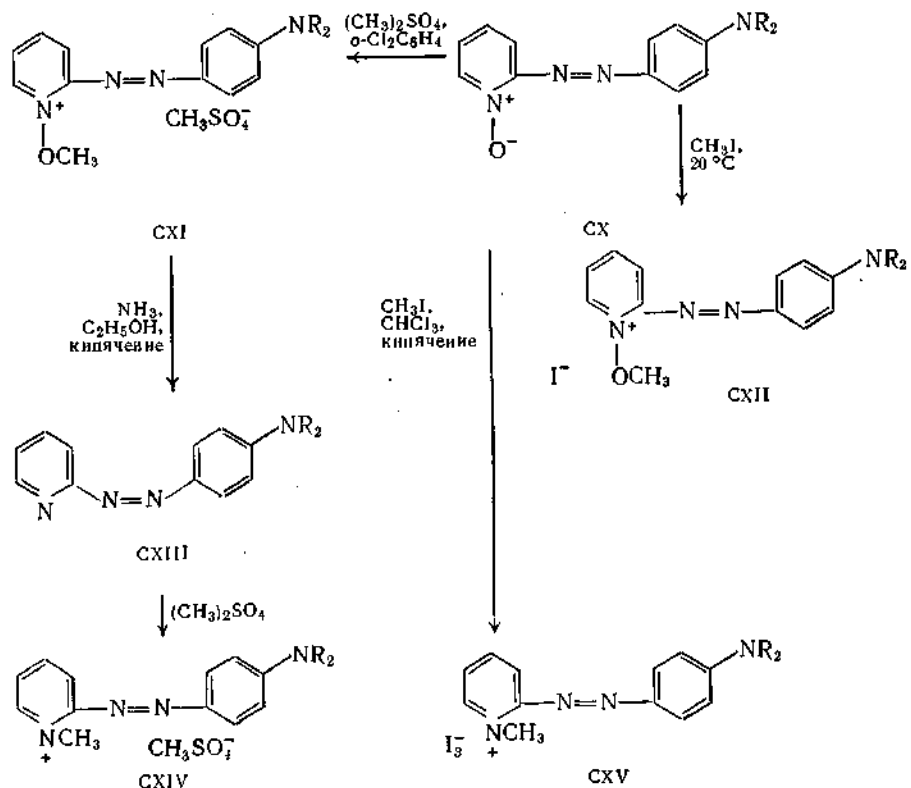
Этот метод практически мало интересен ввиду ограниченной доступности исходных веществ и большого числа стадий.

**Кватернизация акриламидом.** Большинство методов синтеза включает, как одну из стадий, кватернизацию атома азота. Обычными алкилирующими агентами являются диалкилсульфаты, алкилгалогениды, алкиловые эфиры толуолсульфокислот и т. п. Сузуки с сотрудниками, [119, 125] показали, что азокрасители, получаемые сочетанием диазотированных 2-аминотиазолов или 2-аминобензотиазолов с различными *N,N*-диалкиланилинами или 2-фенилиндолами, можно легко алкилировать нагреванием с акриламидом в ледяной уксусной кислоте при 95 °С в присутствии минеральной кислоты. Получаемый катионный краситель СХ имеет 2-карбамоилэтильную боковую цепь:



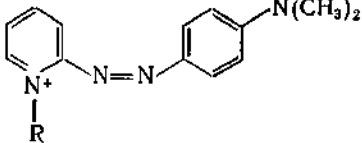
**Образование диазагемицианинов из *N*-оксидей красителей.** В отличие от 2-аминопиридина, который не может быть продиазотирован, *N*-окись 2-аминопиридина легко диазотируется в обычных условиях. *N*-Окись красителя СХ можно затем метилировать до чет-

вертичного *N*-алкоксикрасителя СХI, свойства которого аналогичны свойствам *N*-алкильного продукта СХIV:



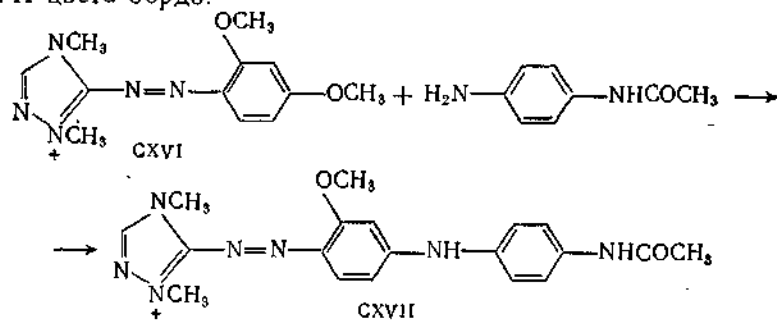
Брууди [126] показал, что *N*-алкоксисоединение СХI можно деметоксилировать при кипячении в спиртовом растворе гидроксида аммония. Полученное основание красителя СХIII можно снова алкилировать в обычных условиях с получением диазагемицианинового красителя СХIV. Лисс [127] установил, что диазагемицианиновый краситель СХV можно получить и непосредственно из *N*-окиси, применяя подходящие условия алкилирования. Если алкилировать диметилсульфатом в толуоле, то получается *N*-метоксипроизводное СХII. При действии избытка иодистого метила в кипящем хлороформе образуется *N*-метильное производное СХV, а при комнатной температуре — *O*-метильное производное СХII. Было показано, что алкилирование иодистым метилом является обратимой реакцией и что деметилирование вызывается окислением иодистого метила *N*-окисью с образованием соединений СХIII, которое легко алкилируется избытком иодистого метила; при этом получается соль с триодид-анионом СХV.

Физические свойства *N*-окисных производных приводятся ниже:



R	$\lambda_{\text{макс}}$ , нм (в метаноле)	$\epsilon_{\text{макс}} \cdot 10^{-3}$
Отсутствует	432 (в этаноле)	29,5
—O	495	32,5
—OCH <sub>3</sub> (иодид)	563	72,9
—CH <sub>3</sub> (иодид)	555	53,7

Замещение активного атома галогена или алкоксильной группы в сформированном заранее диазагемицианиновом красителе. Многие слабоосновные амины или амины с легкоокисляющимися группировками не могут успешно применяться в условиях окислительной среды реакции Хюнига. Обходный путь для красителей этого типа, найденный Бауманном и Денертом [128], включает замещение подвижного атома галогена или алкоксигруппы в полученном заранее диазагемицианине. Так, красновато-желтый краситель CXVI нагревают с 4-аминоацетанилидом и уксуснокислым натрием при 50°C до исчезновения желтой окраски; образуется краситель CXVII цвета бордо:



Этот метод широко применяется для получения разнообразных производных.

### Красящие свойства диазагемицианиновых красителей

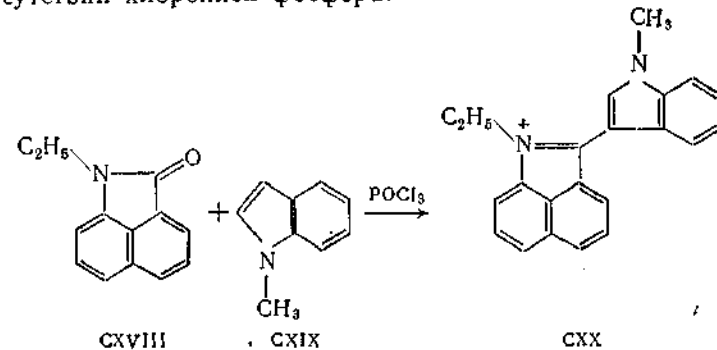
Возможность широко варьировать строение диазагемицианиновых красителей — основа для получения обширной гаммы оттенков красителей с хорошей светостойкостью. Отличаясь сравнительно небольшими размерами молекул и высокой интенсивностью цвета, они красят обычно при несколько более низкой температуре и выбираются быстрее, чем имеющие большие, объемистые молекулы триарилметаны или красители с катионом в боковой цепи. По этой причине они имеют наибольшее значение для модакриловых волокон, крашение которых следует проводить при температурах около 80—90°C.

Подобно азосафранинам (см. стр. 181) диазагемицианиновые красители разлагаются шерстью или в сильноокислой среде. Этот явный недостаток, однако, становится преимуществом при крашении диазагемицианиновыми красителями смесей синтетических волокон с шерстью. В процессе крашения смесей шерсти с акриловыми или кислотно-модифицированными полиэфирными волокнами большое количество катионного красителя поглощается шерстью в начальной фазе крашения. В дальнейшем этот краситель лишь постепенно десорбируется с шерсти и переходит на синтетическое волокно. При крашении триарилметановыми, оксазиновыми или гемицианиновыми красителями шерсть обычно удерживает много красителя вследствие незначительной способности к переходу и некоторому сродству красителя к шерсти. В результате получаются окраски с низкой устойчивостью к свету и к стирке. Диазагемицианиновые же красители при длительном крашении в присутствии шерсти разлагаются до бесцветных продуктов. Оптимальная контрастность и прочность окрашивания смеси получаются тогда, когда шерсть после этого красят кислотными или металлсодержащими красителями.

### НАФТОСТИРИЛОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

К светостойким с глубокими оттенками катионным красителям для синтетических волокон относятся нафтостириловые (производные пери-нафтазола или лактама 8-амино-1-нафтоиной кислоты) красители, открытые фирмой FBy\* [129]. Были получены интенсивные красители от красного до сине-зеленого цветов с хорошей светостойкостью на акриловых волокнах, причем было заявлено, что они почти не вызывают загрязнения шерсти. Эти красители могут получаться многими путями, типичными для ранее описанных гемицианиновых красителей.

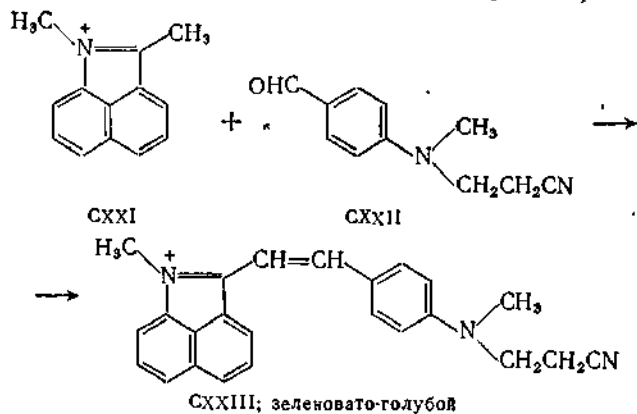
Красители красных оттенков CXX образуются при нагревании *N*-этилнафтостирила CXVIII с 1-метилиндолом CXIX при 120°C в присутствии хлорокиси фосфора:



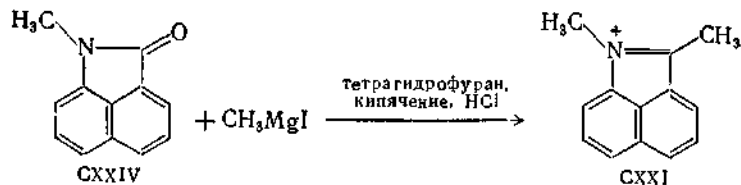
\* Публикации Докунихина с сотрудниками [117, 130] предшествуют публикациям фирмы FBy. — Прим. переводчика.

С *N*-метил-*N*-фенил-*n*-фенетидином получается красно-фиолетовый краситель (Основной фиолетовый 20\*).

Синие красители СХХII получены конденсацией кватернизованного нафтолактама СХХI с диалкиламинобензальдегидами в присутствии уксусной кислоты и уксусного ангидрида при 100 °С [131]:



Соединение СХХI, 1,2-диметилбензо[*c*, *d*]индолий-катион, получено из *N*-метилнафтостирила СХХIV по реакции Гриньяра с последующим гидролизом и отщеплением воды:



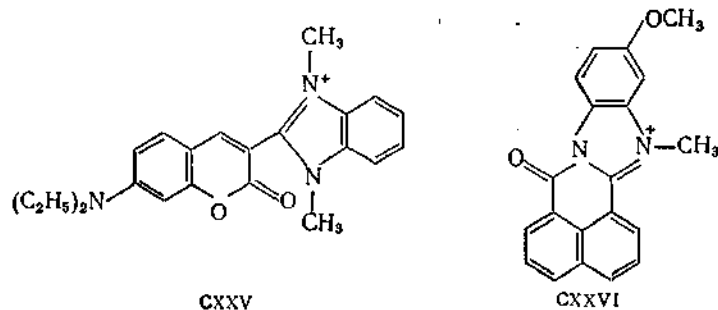
#### ПРОЧИЕ КРАСИТЕЛИ С ДЕЛОКАЛИЗОВАННЫМ ЗАРЯДОМ

Исследовалось применение многих классов катионных красителей на синтетических волокнах. Лишь некоторые достигают такого сочетания устойчивости, экономичности и яркости оттенков, которое позволило бы им конкурировать с описанными выше типами красителей. Во многих случаях оказалось возможным алкилировать атом азота молекулы окрашенного соединения и получать при этом красители, имеющие хорошее сродство к кислотно-модифицированным волокнам.

Хойзерманн и Вольц [132] открыли группу исключительно ярких флуоресцирующих желтых красителей — бензимидазолиевых производных диалкиламинокумаринов. Такие красители, как

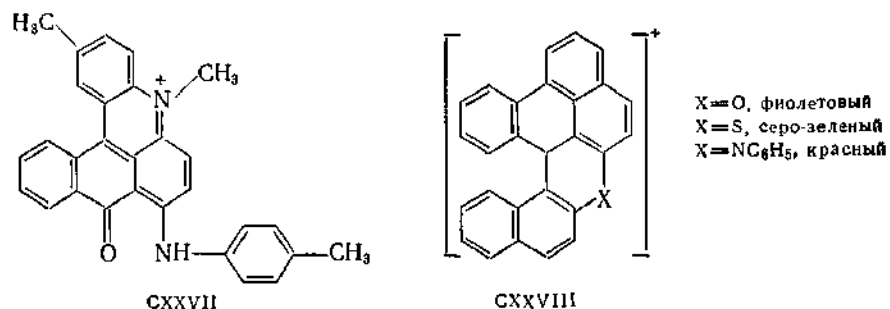
\* Здесь, видимо, ошибка: Основной фиолетовый 20 (Астразон красно-фиолетовый FRR) — давно известный краситель, относящийся к производным 1,3,3-триметил-2-метилпиперидолина. — Прим. переводчика.

СХХV, дают интенсивно флуоресцирующие зеленовато-желтые оттенки, их можно применять отдельно или в смесях. Светопрочность только удовлетворительная, но достаточная для получения модных оттенков



Описана также кватернизация циклизованного нафтоиленбензимидазола — 11-метокси-7Н-бензимидазо[2,1-*a*]бенз[*d*, *e*]изохинолин-7-она (Ring Index 5818) [133] — с получением яркого зеленовато-желтого соединения СХХVI.

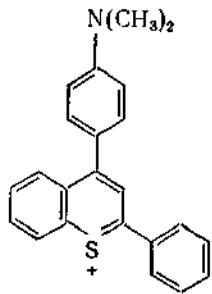
В качестве красителей для полиакрилонитрила используются также полициклические производные:



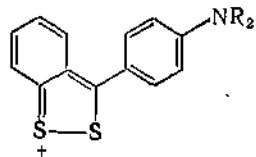
Один из немногих индивидуальных полициклических зеленых красителей представляет собой четвертичный церамидонин (СХХVII) [134] с примесью изомерных соединений и бискатионных продуктов. Новые полициклические системы СХХVIII с глубокой окраской запатентованы фирмой Hoechst [135]. При варьировании гетероатомов от кислорода к сере и азоту получены оттенки от желтого до синего с хорошей светопрочностью.

Другие гетероатомы, кроме азота, в катионных красителях применяют реже как из-за трудностей синтеза, так и вследствие неустойчивости получаемых красителей к гидролитическому воздействию красильной ванны в условиях кипячения, необходимого для достижения насыщенных окрасок на синтетических волокнах.

Фирма BASF описала сульфониевые красители глубоких тонов от синего до зеленого цвета с хорошей устойчивостью, принадлежащие к классу тиофлавоновых [136]. Соединение СХХХХ получено нагреванием равных частей *N,N*-диметиланилина и 1-тиофлавона при 90 °С с хлорокисью фосфора и хлористым цинком. Краситель выделяют выливанием смеси на лед [137]:

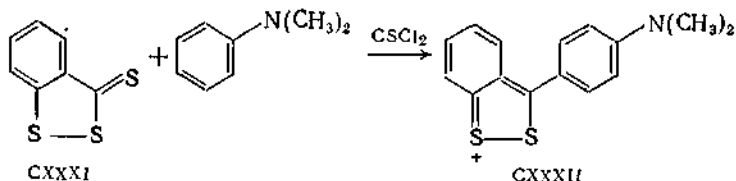


СХХХХ



СХХХ

1,2-Бензодитиольевые яркие синие красители СХХХ запатентованы фирмой ССС [138]. Они получены конденсацией 1,2-бензодитиол-3-тиона СХХХХ с третичными анилинами в присутствии тиофосгена СХХХХХ:

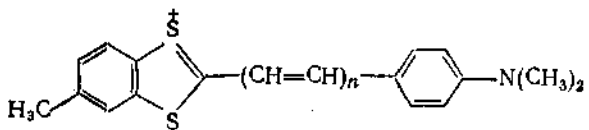


СХХХХ

СХХХХХ

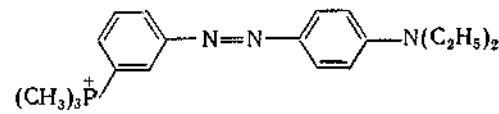
Группа ярких красителей, например СХХХХХ, содержащих 1,2-бензодитиольевую группу, запатентована фирмой Сiba [139]. Они получают конденсацией 1,2-дитиолов с замещенными ароматическими карбоновыми кислотами в присутствии хлорокиси фосфора. Возможно много вариаций в их строении.

По фосфониевым красителям опубликовано ограниченное число работ. Фирма ICI [140] запатентовала производные диазотированного (*m*-аминофенил) триметилфосфонийхлорида. Сочетание его с *N,N*-диэтиланилином дает оранжевый краситель СХХХХХ, по описанию имеющий хорошую устойчивость к свету и стирке на акриловом волокне



СХХХХХ

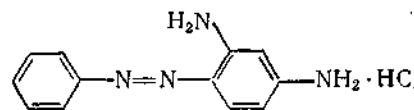
$n=0$ , цвета кармин  
 $n=1$ , синий



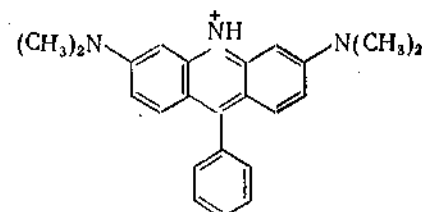
СХХХХХ

### КРАСИТЕЛИ С КАТИОНОМ, ОБРАЗУЮЩИМСЯ ПРИ ПРОТОНИРОВАНИИ

Эта категория катионных красителей не содержит формального заряда в нейтральной или щелочной среде. В присутствии кислоты, требующейся по условиям крашения синтетических волокон, молекула присоединяет протон, тем самым приобретая положительный заряд, и ведет себя подобно другим катионным красителям. Классические примеры этих красителей — Хризоидин (СХХХХХ) и Акридиновый оранжевый (СХХХХХХ):

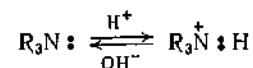


СХХХХХ



СХХХХХХ

Эти красители отличаются по своим характеристикам в крашении от обычных катионных тем, что они принимают характер дисперсных красителей, поскольку присоединение протона по уравнению



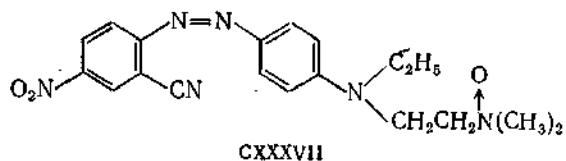
является равновесной реакцией в условиях красильной ванны. Это сказывается на получении ровных окрасок. С другой стороны, свойства, близкие к свойствам дисперсных красителей, обуславливают средство красителей с катионом, образующимся при протонировании, ко многим другим волокнам, вызывая значительное закрашивание шерсти, нейлона, полиэфирных и других волокон, если они применяются в смесях с кислотно-модифицированными.

Для применения на синтетических волокнах было получено много разнообразных красителей. Наиболее технически важные из них — дисперсные красители, которые содержат аминоалкильные группы в боковой цепи и отличаются высокой светостойкостью и средством одновременно ко многим видам волокон (см. стр. 166).

Особая группа таких красителей — *N*-окиси. Не обладая формальным катионным зарядом, *N*-окиси в условиях кислой среды красильной ванны ведут себя подобно солям аминов [141].



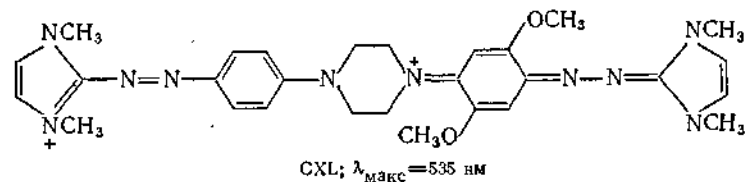
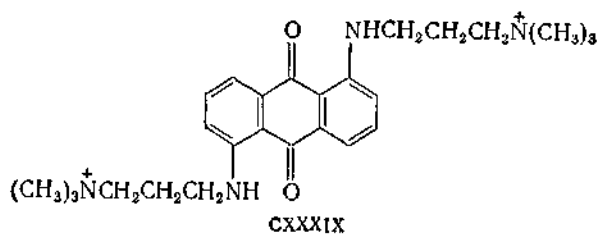
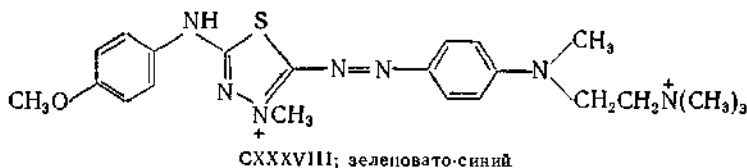
Красители — *N*-окиси получают действием таких окислителей, как перекись водорода, надкислоты или их соли (персульфат, перборат и т. п.), в среде растворителя при умеренных температурах. Соединение СХХХVII дает на полиакрилонитрильном волокне в присутствии кислоты красные окраски:



То, что окись амина действительно действует как катионный краситель, видно из следующего эксперимента. Центры окрашивания в волокне «блокируются» или насыщаются путем обработки волокна избытком бесцветного катионоактивного агента. Такое «блокированное» волокно может теперь окрашиваться дисперсными, но не катионными красителями. *N*-Окисные красители не окрашивают «блокированное» волокно и, таким образом, ведут себя подобно обычным катионным красителям или солям аминов.

### ПОЛИКАТИОННЫЕ КРАСИТЕЛИ

Появляются многочисленные публикации относительно бискатионных красителей для синтетических волокон. Они могут быть получены разнообразными методами и могут иметь: а) один делокализованный и один локализованный в боковой цепи заряд, например краситель СХХХVIII [142], б) два локализованных в боковой цепи заряда (СХХХIX) и в) два делокализованных заряда (СXL) [143]:



Поликатионные красители не получили широкого применения для синтетических волокон. Они дают ровные окраски, но обычно красят слабо, выбираются недостаточно хорошо и имеют ограниченную возможность повышения густоты оттенка при увеличении концентрации красителя в ванне. Причина этого в том, что положительными физическими свойствами кислотного-модифицированных синтетических волокон определяются их гидрофобной природой. Введение кислотных центров окрашивания увеличивает гидрофильность полимера и делает его более подверженным гидролизу и химическим разрушающим воздействиям. Отличная прочность к стирке катионных красителей на синтетических волокнах в действительности объясняется тем, что гидрофобное волокно окрашивается при более высоких температурах, чем температура обычной стирки.

Путем прививки кислотных групп к полимеру можно модифицировать целлюлозу таким образом, чтобы она окрашивалась катионными красителями. В этом случае при крашении из водной среды легко получаются глубокие оттенки, но в присутствии мыла или детергентов краситель быстро смывается даже при низкой температуре.

Таким образом, число центров окрашивания в синтетических полимерах нужно поддерживать на таком минимальном уровне, который позволяет достигать оптимума и свойств волокна, и прочности окрасок. Число этих центров обычно точно соответствует возможности получения глубокого черного цвета. Поликатионные красители, которые занимают более одного центра окрашивания, обладают поэтому врожденным ограничением возможности их использования и способны блокировать другие красители.

### ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ КАТИОННЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ДЛЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

Начиная с 1953 г. катионные красители прочно заняли место среди наиболее важных классов красителей для текстильных волокон и имеют блестящие перспективы. Некоторые катионные красители дают самые интенсивные и яркие окраски, известные для текстиля. Исключительная светопрочность катионных красителей на некоторых акриловых волокнах опровергает теорию их малой устойчивости к свету. Органики-синтетики открытием новых реакций и новых классов красителей в течение последних 15 лет

показали, как можно улучшить яркость и светопрочность путем изменения химического строения молекул красителей. Нет сомнений, что это направление сохранится и в дальнейшем. Поскольку применение красителей возрастает, а потребители не станут мириться с низкой прочностью ярких окрасок, рынок сбыта катионных красителей будет расширяться.

Развитие текстильного и коврового производств в направлении многокрасочного крашения в соответствии с модой открывает новые перспективы для катионных красителей. Из-за непостоянства требований потребителя к цвету все больше возрастает значение крашения на последних стадиях текстильного процесса. Крашение пряжи постепенно вытесняется штучным крашением. Синтетические волокна восприимчивы к красителям различных классов. Например, кислотно-модифицированное волокно, вплетенное в одну ткань с основно-модифицированным волокном, можно окрашивать в разные цвета из одной красильной ванны смесью основных и кислотных красителей. Значение основных красителей повышается, поскольку их яркость позволяет получать окраски с максимальным контрастом.

В настоящее время все возрастающую роль играют смеси различных текстильных волокон, так как ткацкое производство в состоянии сочетать лучшие качества каждого из этих волокон для получения готовой одежды с желаемыми эстетическими и оптимальными физическими свойствами. На предприятиях с высокой производительностью важно применять крашение в кусках и непрерывное крашение; достигать максимальной яркости при минимальном закрашивании других волокон смеси. Катионные красители по своей природе способны окрасить почти любой субстрат, имеющий отрицательные заряды, и это их свойство уменьшает контраст и снижает светопрочность и прочность к мокрым обработкам изделий из смеси волокон. Химики-органики и химики-текстильщики должны серьезно работать над созданием новых красителей и методов крашения, которые сделали бы возможным быстрое крашение смесей волокон с минимальным отрицательным влиянием на общие свойства смеси. Прогресс за последние 15 лет в области катионных красителей велик, но еще многое предстоит сделать [144].

## ЛИТЕРАТУРА

1. P. L. Meunter и др. *Am. Dyestuff Repr.*, 42, 470 (1953). — 2. R. A. Clarke, L. Bridgood. *Am. Dyestuff Repr.*, 44, 631 (1955). — 3. *Textile Organon*, 40, 98 (1969). — 4. W. Beckman, J. Soc. Dyers Colourists, 77, 616 (1961). — 5. R. E. Johnson, O. A. Stamm, H. Zollinger. In: *Optische Anregung organischer Systeme*. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1966 S. 375—390. — 6. M. Pestemer. *Ibid.*, S. 491—497. — 7. S. W. Maerov, H. Kobsa. *Textile Res. J.*, 31, 697 (1961). — 8. H. P. Landert, D. R. Baer. *Am Dyestuff Repr.*, 54, 222 (1965). — 9. A. Schaeffer. *Chemie der Farbstoffe und deren Anwendung*. Steinkopff, Darmstadt, 1963, S. 176. — 10. ICI. Англ. пат. 931118.

11. FBy. Пат. США 2972508. — 12. DuP. Пат. США 2821526. — 13. DuP. Пат. США 3074926. — 14. DuP. Пат. США 3020272. — 15. Ciba. Англ. пат. 1102990. — 16. Ciba. Англ. пат. 990495. — 17. DuP. Пат. США 2965631. — 18. Ciba. Англ. пат. 902728. — 19. BASF. Англ. пат. 857391. — 20. D. Haigh. *Dyer*, 132, 111 (1964).

21. S. Англ. пат. 1016371. — 22. YDC. Англ. пат. 1047293. — 23. BASF. Англ. пат. 864280. — 24. BASF. Пат. ФРГ 1045969. — 25. BASF. Англ. пат. 914074. — 26. ICI. Англ. пат. 939268. — 27. S. Англ. пат. 1004284, 1008636, 1048482; пат. США 3374221. — 28. S. Англ. пат. 1072235. — 29. S. Англ. пат. 931557. — 30. FBy. Англ. пат. 849994.

31. FBy. Англ. пат. 855153. — 32. FBy. Пат. США 2972508. — 33. DuP. Пат. США 3033847. — 34. TE. Пат. США 3079375. — 35. TE. Пат. США 2834793. — 36. G. Англ. пат. 935903. — 37. G. Пат. США 3148181. — 38. Ciba. Англ. пат. 957634. — 39. BASF. Пат. ФРГ 1085276. — 40. Ciba. Пат. США 3057845.

41. DuP. Пат. США 2716655. — 42. FBy. Англ. пат. 807241. — 43. H. Sanilevici и др. Англ. пат. 1104053. — 44. DuP. Пат. США 2701801, 2701802. — 45. DuP. Пат. США 2737517. — 46. DuP. Пат. США 2837500. — 47. S. Англ. пат. 1061461. — 48. Gy. Пат. США 3355243. — 49. G. Фр. пат. 1277496. — 50. G. Пат. ФРГ 1248834.

51. CCC. Пат. США 2938914. — 52. CFM. Пат. ФРГ 1211734. — 53. TE. Пат. США 2968661. — 54. NAC. Пат. США 3076821. — 55. S. Англ. пат. 1068084. — 56. BASF. Англ. пат. 1039119. — 57. TE. Пат. США 3247215. — 58. DuP. Пат. США 3023212. — 59. DuP. Пат. США 2834793, 2834794. — 60. S. Hünig, H. Quast. *Optische Anregung organischer Systeme*. Weinheim/Bergstr., Verlag Chemie, 1966, S. 184—263.

61. Mellind Textilber., 39, 408 (1958). — 62. MLB. Англ. пат. 1000664, 1003684. — 63. DuP. Пат. США 3021344. — 64. FBy. Бельг. пат. 702239. — 65. Ciba. Англ. пат. 751150. — 66. DuP. Пат. США 2741605. — 67. M. S. Moores и др. *J. Heterocycl. Chem.*, 6, 755 (1969); H. Psaar, H. Heitzer. *Chem. Ber.*, 102, 3603 (1969). — 68. DuP. Пат. США 3121711. — 69. DuP. Пат. США 3068056. — 70. CFM. Пат. ФРГ 1250783.

71. DuP. Пат. США 3379723. — 72. FBy. Пат. ФРГ 1044022. — 73. FBy. Англ. пат. 895240. — 74. BASF. Англ. пат. 809392. — 75. J. Voltz. *Angew. Chem.*, 74 (17), 680 (1962). — 76. Gy. Пат. США 3055881. — 77. BASF Фр. пат. 1270744. — 78. FBy. Пат. ФРГ 1150476. — 79. FBy. Пат. США 3345355. — 80. A. И. Курьянов, Г. М. Оксенгендлер. «Труды Киевского гос. ун-та им. Т. Г. Шевченко», сводный том 5, 27 (1949); R. H. Glauret и др., *J. Chem. Soc.*, 1953, 3742.

81. S. Hünig, K. H. Fritsch. *I. Ann.*, 609, 143 (1957). — 82. S. Hünig, H. Balli. *II Ann.*, 609, 160 (1957). — 83. S. Hünig, K. H. Fritsch. *III Ann.*, 609, 172 (1957). — 84. S. Hünig. *IV Angew. Chem.*, 70, 215 (1958). — 85. S. Hünig, G. Köbrich. *V Ann.*, 617, 181 (1958). — 86. S. Hünig, G. Köbrich. *VI Ann.*, 617, 201 (1958). — 87. S. Hünig, G. Köbrich. *VII Ann.*, 617, 216 (1958). — 88. S. Hünig и др. *VIII Ann.*, 623, 191 (1959). — 89. S. Hünig, H. Werner. *IX Ann.*, 628, 46 (1959). — 90. S. Hünig, H. Balli. *X Ann.*, 628, 56 (1959).

91. S. Hünig, H. Nöther. *XI Ann.*, 628, 69 (1959). — 92. S. Hünig и др. *XII Ann.*, 628, 75 (1959). — 93. S. Hünig, H. Nöther. *XIII Ann.*, 628, 84 (1959). — 94. S. Hünig, H. Herrmann. *XIV Ann.*, 636, 21 (1960). — 95. S. Hünig, K. H. Oette. *XV Ann.*, 640, 98 (1961). — 96. S. Hünig, K. H. Oette. *XVI Ann.*, 641, 94 (1961). — 97. S. Hünig, K. H. Oette. *XVII Ann.*, 641, 104 (1961). — 98. S. Hünig, W. Lampe. *XVIII Ann.*, 647, 66 (1961). — 99. S. Hünig, W. Lampe. *XIX Ann.*, 647, 77 (1961). — 100. S. Hünig. *Palette*, XX Sandoz A. G., Basel, 1961.

## ГЛАВА V

## ЦИАНИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

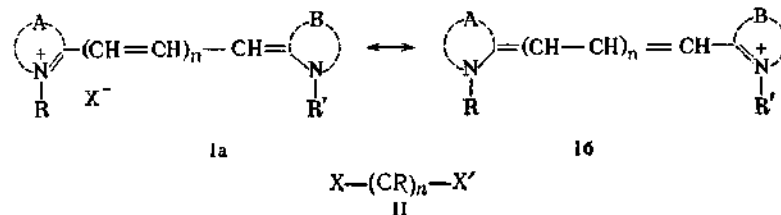
Г. Е. Фикен

Научно-исследовательские лаборатории фирмы Ilford Limited, Илфорд, Эссекс, Англия

## ВВЕДЕНИЕ

Интерес к цианиновым красителям, которые в текстильной промышленности используются в очень незначительной степени, не ослабевал в последние двадцать лет в связи с тем, что они обладают уникальной способностью придавать галогенидам серебра чувствительность к свету в той области спектра, в которой оно само по себе этой чувствительностью не обладает [1; ХСК, т. II, гл. XXXVIII]. Начиная с 1950 г. основная структура цианинов варьировалась самыми разнообразными способами; в большинстве случаев исследования предпринимались с целью получения эффективных спектральных сенсibilizаторов и не носили систематического характера. Помимо этого было опубликовано значительное число работ, в которых уже систематически осуществлялись вариации в структуре цианинов и исследовалось, какое влияние изменения структуры оказывают на фотографические и некоторые другие свойства полученных красителей. Наиболее выдающиеся исследования в этой области принадлежат русским химикам.

Хотя структура собственно цианинов представляет собой систему из двух азотсодержащих гетероциклических колец, соединенных между собой цепочкой конъюгированных углеродных атомов (I), к химии цианиновых красителей принято относить и исследования, посвященные их структурным производным, а именно: красителям, содержащим нециклические концевые группировки (например, гемицианиновым), а также стирильные остатки (стирловым), и мероцианинам (ХСК, т. II, гл. XXXVIII).



101. S. Hünig, F. Müller. XXI Ann., 651, 73 (1962). — 102. S. Hünig, F. Müller. XXII Ann., 651, 89 (1962). — 103. S. Hünig. XXIII Angew. Chem., 74, 818 (1962). — 104. S. Hünig и др. XXIV Ann., 667, 72 (1963). — 105. S. Hünig, F. Brühne. XXV Ann., 667, 86 (1963). — 106. S. Hünig, H. Geiger. XXVI Ann., 697, 116 (1966). — 107. S. Hünig, G. Kaupp. XXVII Ann., 700, 65 (1966). — 108. S. Hünig, G. Kaupp. XXVIII Tetrahedron, 23, 1411 (1967). — 109. S. Hünig. XXIX Angew. Chem., 80, 343 (1968). — 110. BASF. Пат. США 2832764.

111. BASF. Англ. пат. 871426. — 112. H. Zollinger. Azo and Diazo Chemistry, p. 243ff. Wiley (Interscience), New York, 1961. — 113. J. Voltz. Chimia (Aarau), 15, 168 (1961). — 114. СССР. Пат. США 2893816. — 115. Gy. Англ. пат. 787369. — 116. H. Baumann, J. Dehner. Chimia (Aarau), 15, 163 (1961). — 117. Н. С. Докунихин, Я. Б. Штейнберг. Авт. свид. СССР 129768 (1960). — 118. СССР. Пат. США 3132133. — 119. НСС. Пат. США 3132132. — 120. Gy. Пат. США 2883373.

121. CN. Пат. США 3374220. — 122. BASF. Фр. пат. 1235357; пат. ФРГ 1163775. — 123. DuP. Пат. США 3192195; англ. пат. 896681. — 124. Gy. Пат. США 2864813. — 125. НСС. Пат. США 3136751. — 126. СССР. Пат. США 3118871. — 127. T. A. Liss, J. Org. Chem., 32, 1146 (1967). — 128. BASF. Пат. США 3102878. — 129. FBy. Англ. пат. 973259, 987823, 1058508, 1064605. — 130. Н. С. Докунихин, Л. А. Гаева. Авт. свид. СССР 116643 (1958); Н. С. Докунихин, Я. Б. Штейнберг. Авт. свид. СССР 122229 (1959); ЖОХ, 28, 2760 (1958); 29, 2742, 3361 (1959); 30, 1989 (1960); Хим. наука и пром., 3, 126 (1958).

131. FBy. Пат. США 3362953; англ. пат. 1024486, 1055832, 1064584, 1071381. — 132. Gy. Пат. США 3014041. — 133. CN. Фр. пат. 1440053. — 134. FBy. Пат. США 3107247. — 135. MLB. Пат. ФРГ 1098910. — 136. Англ. пат. 693143. — 137. Англ. пат. 1048926. — 138. СССР. Пат. США 3141891. — 139. Ciba. Англ. пат. 903994. — 140. ICI. Англ. пат. 926998.

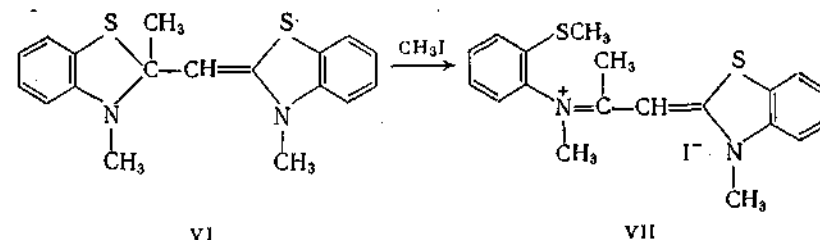
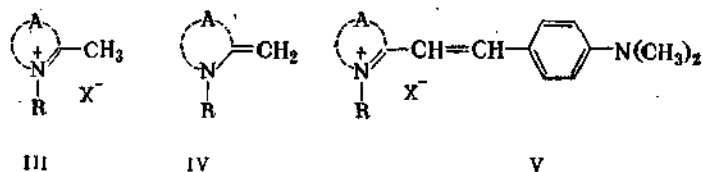
141. S. Пат. США 3119809. — 142. BASF. Пат. США 3086003. — 143. BASF. Англ. пат. 884885. — 144. В. Н. Уфимцев, Л. В. Аринич. Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 11, № 1, 21 (1966).

В опубликованной недавно работе Дэне [2] показал, что все эти разнообразные типы красителей можно изобразить общей формулой II, в которой  $n$  — положительное нечетное число, а  $(n + 3)\pi$  электронов распределены между метиновыми группами цепи и концевыми атомами X и X'. Эта формула, кроме того, наводит на мысль о любопытных аналогиях не только с другими красителями типа, например, трифенилметановых, но и с некоторыми более просто построенными молекулами, которые ранее не принято было считать аналогами цианинов.

## СИНТЕЗЫ И МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИИ

К тому времени, когда издавался том II этой книги, существовали уже хорошо разработанные способы получения цианиновых и родственных им красителей: см., например, обзор Хамера [3] или, для более детальной информации, книгу того же автора, в которой дан обзор литературы, относящейся главным образом к препаративным методам, вплоть до 1959 г. Эти методы оказались пригодными для синтеза большей части красителей, описанных ниже в настоящей главе, так что в этом разделе речь пойдет только о наиболее интересных вариациях уже известных методов, а также об исследованиях механизмов реакций; будут рассмотрены и некоторые новые методы синтеза.

Для получения огромного большинства цианиновых красителей применяется реакция взаимодействия четвертичной соли 2 (или 4)-метилпроизводного соответствующего гетероцикла (III) с каким-нибудь реагентом в присутствии основного конденсирующего агента. Брукер [5], используя в качестве критерия легкость образования соответствующих метиленовых оснований (IV), качественно охарактеризовал зависимость между основностью гетероцикла и реакционной способностью соответствующих ему четвертичных солей в процессе синтеза красителя. Вслед за этим Мастигли [6], исследуя кинетику реакции взаимодействия различных четвертичных солей с  $n$ -диметиламинобензальдегидом, в результате которой образуются стирловые красители (V), оценил эту реакционную способность уже более строго



Так называемые метиленовые основания IV, за исключением хорошо известного основания Фишера и родственных индолиновых оснований, как правило, не удается выделить в виде мономеров. Рассмотрев физические и химические свойства метиленового основания, полученного из соли 2,3-диметилбензотиазолия, Лариве и Деннилаулер [7] пришли к заключению, что оно существует в виде несимметричного димера структуры VI. Исходя из такого строения легко понять, как при действии нодистого метила образуется гемидицианиновый краситель VII; аналогичные соединения получают при действии ацилгалогенидов и бромистого циана [8]. Метцгером [9, 11] описаны и другие реакции метиленовых оснований, полученных из бензотиазола и четвертичных солей производных хинола, при этом особое внимание уделено превращениям, в результате которых образуются цианины.

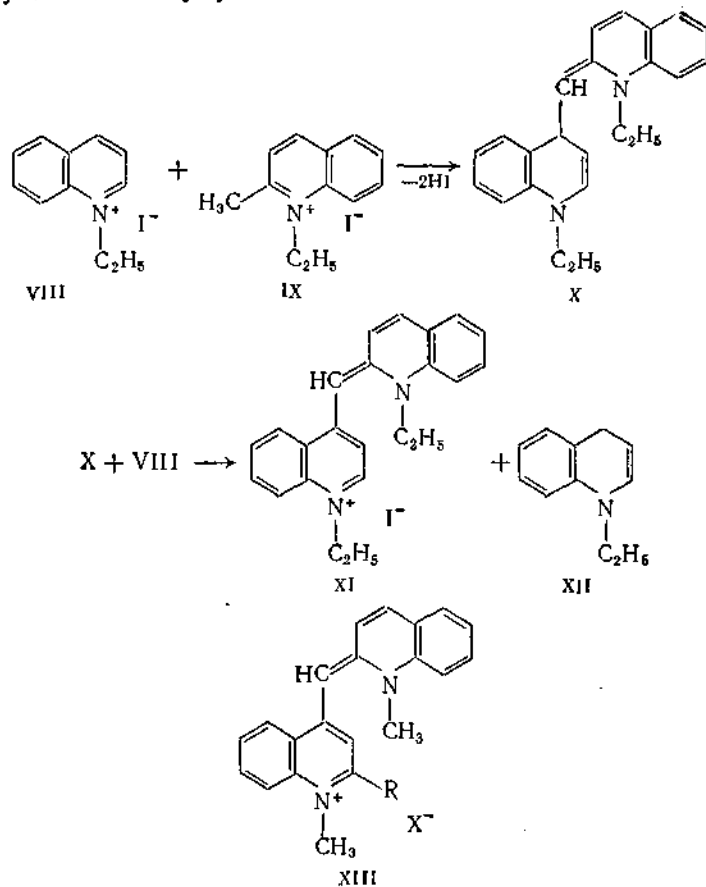
## МЕТИНЦИАНИНЫ

### Синтез изоцианинов

Образование изоцианина при взаимодействии четвертичной соли хинолина (VIII) с четвертичной солью хинальдина (IX) в присутствии сильного основания было описано еще в 1883 г., однако механизм этой реакции выяснился лишь недавно. Метцгер показал несостоятельность высказанных ранее предположений о механизме этой реакции и обнаружил, что первая ее стадия представляет собой образование смешанного димера ангидрооснования X, который может быть выделен; структура его была установлена достаточно строго, в особенности методом ЯМР-спектроскопии (ХСК, т. II, с. 1311). Далее в результате взаимодействия этого димера с другой молекулой (VIII) образуется изоцианин (Этиловый красный) (XI) и дигидрохинолин (XII). В дальнейшем выяснилось, что хинолиниевая соль VIII не является единственным возможным для этой, последней, стадии реагентом; существует большое число других акцепторов водорода, способных осуществить превращение X в XI: Малахитовый зеленый, Метиленовый синий, хиноны [10, 12].

По-видимому, и при синтезе изоцианина XIII ( $R = CH_3$ ) из иодида 1,2-диметилхинолина окислением его нитратом серебра реакция проходит через стадию окисления промежуточного

продукта такого же типа; краситель XIII ( $R = CO_2H$ ) образуется в присутствии иода [13]:



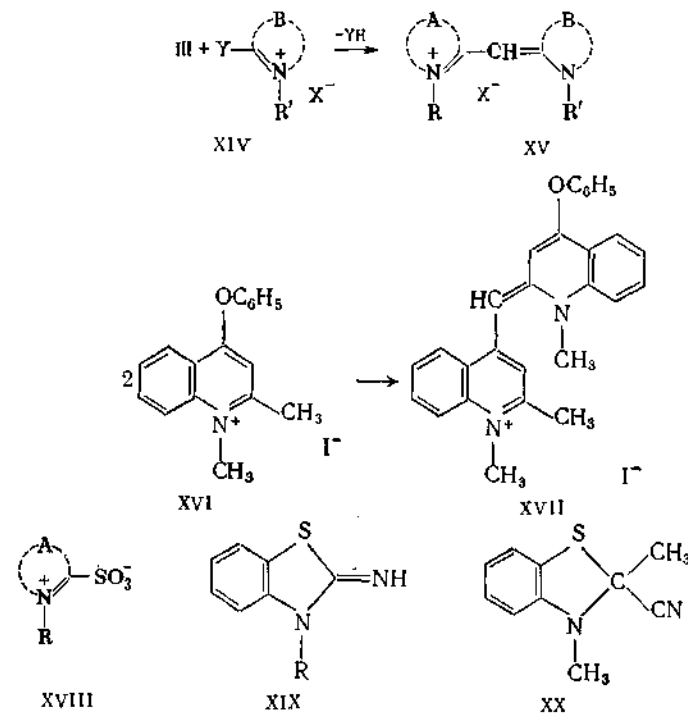
#### Прочие синтезы, основанные на использовании активности метильной группы

Общим для способов получения метинцианинов XV является элиминирование  $\text{YH}$  при взаимодействии двух четвертичных солей, одна из которых содержит активную метильную группу (III), а другая — какую-нибудь активную группировку Y (XIV). Наиболее легко, по-видимому, эти реакции протекают в тех случаях, когда Y — алкилтиогруппа. Однако выделение меркаптанов, сопутствующее этой реакции, вынуждает исследователей изыскивать альтернативные методы.

Так, возродился интерес к использованию для этих синтезов хлоридов четвертичных солей (XIV,  $\text{Y} = \text{Cl}$ ) [14]. Применялись также соли соответствующих 2-метокси- или 2-феноксипроизвод-

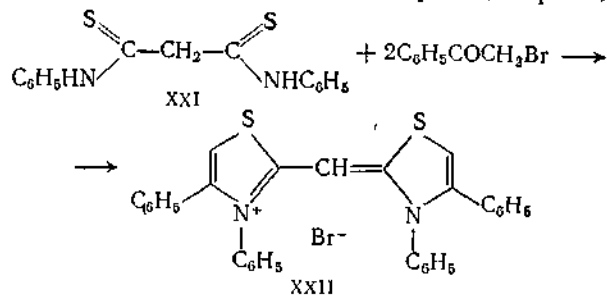
ных XIV ( $\text{Y} = \text{OCH}_3$  или  $\text{OC}_6\text{H}_5$ ) [15]; две молекулы соли 4-феноксихинолина (XVI) взаимодействуют с образованием изоцианина (XVII) [16]. И все же из новых способов получения наиболее интересны, по-видимому, те, которые предлагают использовать четвертичные соли соответствующих производных, содержащих метилсульфонильную ( $\text{SO}_2\text{CH}_3$ ) или сульфозфирную ( $\text{SO}_3\text{R}$ ) группы [17], а также цвиттерион XVIII [18]. К этому же типу относится и реакция образования изоцианина из 2-амино-3-алкилбензотиазолина (XIX), протекающая с выделением аммиака [19].

Цианобензотиазолин (XX), который получается действием цианидов на соль 2,3-диметилбензотиазоля, оказался по своим свойствам очень похожим на четвертичные соли: при взаимодействии его с четвертичной солью алкилтиопроизводного образуется монометинцианин. При взаимодействии с ортомуравьиным эфиром он дает симметричный триметинцианин [20]. Его бензселеназолиновый аналог ведет себя так же [21]



При взаимодействии четвертичной соли алкилтиопроизводного с уксусным ангидридом получается симметричный метинцианин, с пропионовым или фенилуксусным ангидридом образуются красители, содержащие в метиновой группе соответственно метил или фенил [22].

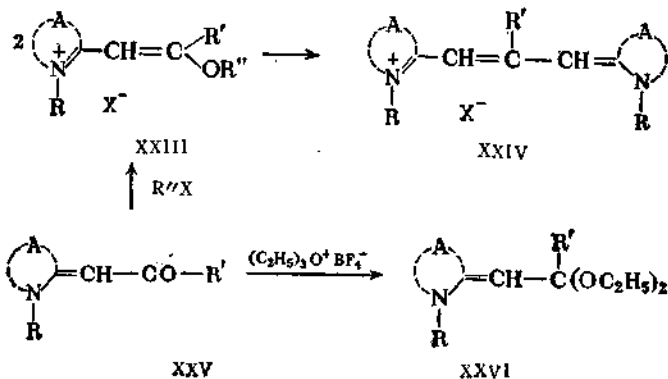
Синтез симметричного триазолметинцианина был осуществлен методом, по которому образование гетероциклических колец происходит в завершающей стадии реакции, как, например, при синтезе XXII из дитиомалонанилида XXI и фенацилбромида [23]:



### ТРИМЕТИНЦИАНИНЫ

#### Синтезы с использованием ортоэфиров

Этот способ, самый пригодный для синтеза симметричных триметинцианинов, содержащих или не содержащих заместитель в *мезо*-положении [4; ХСК, т. II, с. 1313], получил в последнее время заслуженное признание. Синтез осуществляется нагреванием четвертичной соли соединения, содержащего активированную метильную группу, с каким-либо ортоэфиром. Обычно реакция проводится в растворе пиридина и протекает по меньшей мере в две стадии. Применяя вместо пиридина триэтиламин и какой-либо фенол в качестве конденсирующего агента, Лариве и Денпилаулер показали, что сначала образуется метиленовое основание, которое взаимодействует с ортоэфиром; при этом получается соответствующее алкоксиалкенилпроизводное (XXIII) [24]. (Соединения эти. могут быть выделены и охарактеризованы.) Далее две его молекулы взаимодействуют между собой с выделением этилацетата (если в реакцию вводится ортоэтилацетат) и образуется соответствующий краситель (XXIV, R' = CH<sub>3</sub>) [25]:



В некоторых случаях проведение реакции в этих условиях (фенол + триэтиламин) оказывается значительно более выгодным. Особенно это относится к солям бензоксазолия, из которых в пиридине красители образуются с низким выходом [26]. При синтезе бензимидазольных красителей в качестве среды используют нитробензол [21]. Однако нет указаний, что во всех остальных случаях какой-либо другой из предлагаемых время от времени конденсирующих агентов способен конкурировать с пиридином [5, с. 94].

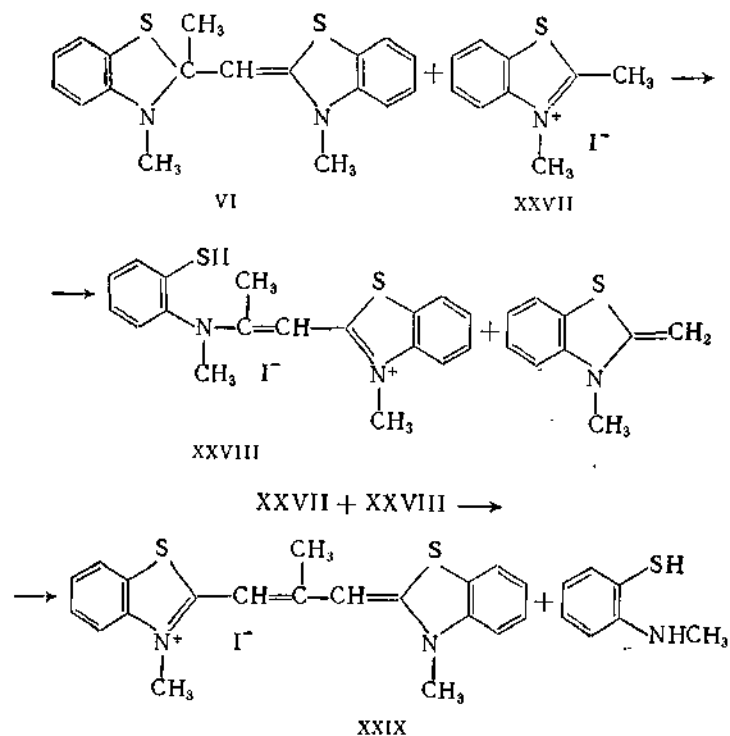
Существуют и другие способы получения промежуточных продуктов типа XXIII. При нагревании четвертичной соли III с избытком ортоэфира или в смеси этого эфира с уксусным ангидридом краситель образуется лишь в незначительном количестве, и XXIII получается с хорошим выходом. Однако в этих условиях возможно образование промежуточного продукта — ацилметиленового производного XXV [28, 29]. Для получения XXIII [31] можно также нагревать промежуточный продукт типа XXV [4, 30] с кватернизирующим агентом (например, диметилсульфатом) [31]. Реакционная способность алкоксигруппы может быть использована для синтеза несимметричных триметинцианинов, мероцианинов и т. д. [29, 32]. При взаимодействии XXV с фторборатом триэтилоксония получается XXVI, который также может быть использован для синтеза несимметричных триметинцианинов [33].

#### Синтезы из четвертичных солей 2-метилпроизводных гетероциклических соединений

В результате реакции, разработанной Брукером и Уайтом [34], из четвертичной соли производного 2-метилбензотиазола получается соответствующий *мезо*-метилзамещенный триметинцианин. Реакция проводится в пиридине, лучше в присутствии триэтиламина, при нагревании. Случалось, что неправильное толкование этой реакции приводило к ложным выводам; так, краситель, полученный из четвертичной соли 2-метилбензотиазола и метилортокарбоната, раньше считали *мезо*-метоксипроизводным; в дальнейшем, однако, было установлено, в полном соответствии с реакцией Брукера и Уайта [53], что он представляет собой *мезо*-метилпроизводное.

Используя для синтеза соль с меченым по метильной группе углеродом (<sup>14</sup>C), обнаружили, что *мезо*-метильная группа в молекуле красителя образовалась из метильной группы в положении 2 исходного соединения [36]. Детально механизм реакции был выяснен Метцгером: образующееся вначале андрозо основание VI реагирует со второй молекулой четвертичной соли XXVII; при этом получается XXVIII [9, с. 2868]. Этот продукт далее претерпевает обычное для такой четвертичной соли превращение и при взаимодействии еще с одной молекулой четвертичной соли

метилпроизводного образует краситель XXIX [9, с. 2888; 25]:

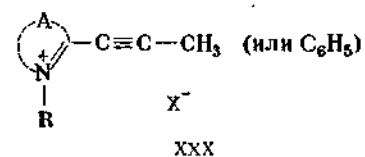


Эти же авторы исследовали механизм образования смеси триметинцианина и монометинцианина из одновременно введенных в реакцию четвертичных солей двух бензотиазолов, из которых в одном содержался метил в положении 2, а в другом метила не было [37].

Существует еще целый ряд реагентов, способных конденсироваться с четвертичными солями соединений, содержащих активные метильные группы. К ним относятся: формамид (можно таким образом синтезировать и оксонолы, и мероцианины) [38]; диалкоксилалкильные эфиры  $(\text{RO})_2-\text{CHOCOR}'$  [39], этоксиметиленмалоновые эфиры [40]; диалкоксиамины, например  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CHN}(\text{CH}_3)_2$  [41]; *O*-этилизеоацетанилиды  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_3$  [42] и соединение  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}=\text{CHCl}]^+\text{Cl}^-$  [43]. В некоторых случаях удается выделить промежуточные продукты, а следовательно, получить несимметричные красители.

Киприанов и Дядюша синтезировали четвертичные соли этилпроизводных пиридина и хинолина (XXX), которые с легкостью реагируют с четвертичными солями соответствующих 2-метилпро-

изводных, образуя при этом *мезо*-метил- или фенилтриметинцианины [44]:

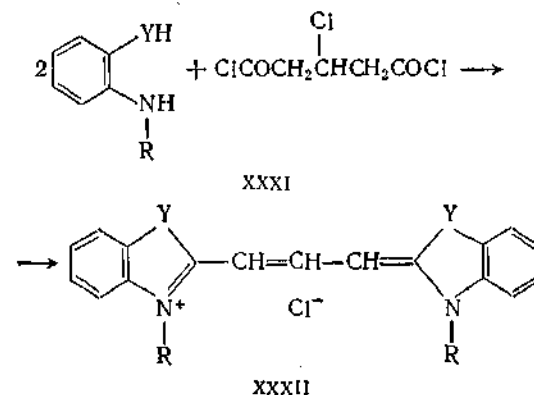


Был получен и бензимидазольный промежуточный продукт такого же типа, пригодный для синтеза из него триметинцианинов и мероцианинов [45]. Следует отметить, что эти соединения оказались первыми описанными в литературе представителями бензимидазольных красителей, содержащих заместители в боковой цепи (см. стр. 308). Однако триметинцианины, замещенные в боковой цепи и содержащие при этом два бензимидазольных кольца, до сих пор не известны.

Имеются сведения, что при взаимодействии четвертичной соли метилпроизводного с *симм*-триазином триметинцианины получают с исключительно высокими выходами [46].

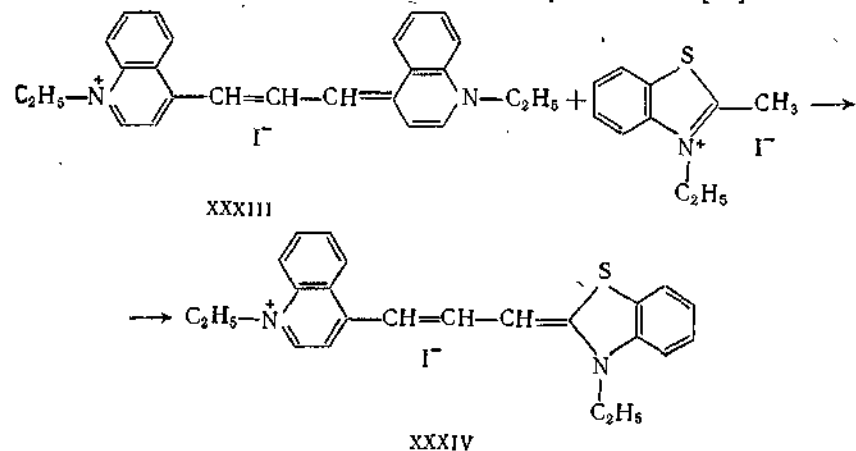
### Прочие методы

Для синтеза триметинцианиновых красителей можно прибегнуть и к остроумному способу, состоящему в «пристройке» двух гетероциклических колец к уже имеющейся цепи углеродных атомов. В этом случае, например при взаимодействии  $\beta$ -хлорглутарилхлорида с орто-замещенным анилином (XXXI,  $\text{Y}=\text{O}, \text{S}$  или  $\text{NR}$ ), получают соответствующие симметричные бензоксазольные, бензотиазольные и бензимидазольные красители (XXXII) [47]:



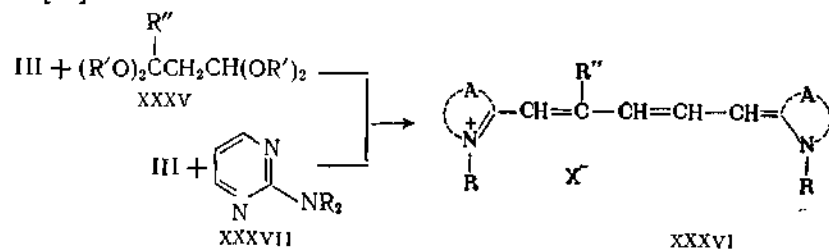
Огата и Ногухи описали расщепление триметинцианиновой цепи при взаимодействии с четвертичной солью, которое происходит при высокой температуре. В результате образуется уже другой

краситель: XXXIII  $\rightarrow$  XXXIV. При нагревании триметилцианинов с кетометиленпроизводными получают мероцианины [48]

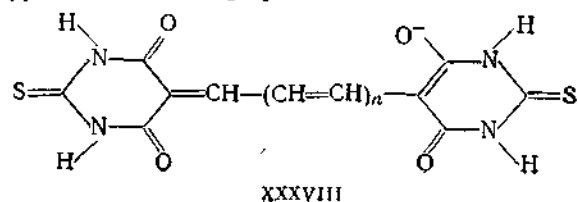


### ПЕНТАМЕТИНЦИАНИНЫ

Для получения симметричных пентаметинцианинов существует удобный метод: четвертичная соль соответствующего метилпроизводного III конденсируется с ацеталем малонового альдегида (XXXV, R'' = H). При этом образуется XXXVI (R'' = H) [49];  $\beta$ -алкиламещенные красители синтезируются аналогичным образом [50]



Другой метод предусматривает применение 2-аминопиримидина (XXXVII) или четвертичной соли производного пиримидина и четвертичной соли соответствующего метилпроизводного [51]. Оксонол (XXXVIII, n = 1) был синтезирован аналогичным способом из 2-тиобарбитуровой кислоты [52].



Известно, что при взаимодействии четвертичной соли метилпроизводного с пиридином или 2-метилхлороксазолом получается соответствующий гептаметинцианин (пять центральных метиновых связей образуются в результате раскрытия пиридинового кольца). Однако из 2-хлор-3,3-диметил-3Н-индола в аналогичных условиях было получено производное пентаметинцианина; в этом случае  $\beta\beta'$ -метиновые связи образуются из углеродных атомов пиридинового кольца (положения 2, 3, 4) [53]. Так же протекает реакция взаимодействия тиобарбитуровой кислоты с соответствующим четвертичным производным пиридина или глутаконового альдегида.

Шеферд, однако, показал, что сначала при этом получается пентаметиноксонол (XXXVIII, n = 2), который затем при слабом нагревании разлагается с образованием триметиноксонола (XXXVIII, n = 1) [52, 54; см. также стр. 291].

Хирш и Форстер получили соединения следующего строения:  $[(CH_3)_2N=CH-CH=CH-SCH_3]^+ClO_4^-$  и показали возможность применения его для синтеза симметричных и несимметричных пентаметинцианинов [55].

### ЗАМЕСТИТЕЛИ В ГЕТЕРОЦИКЛАХ

В ХСК, т. II, гл. XXXVII, описаны цианиновые красители, производные хинолина, бензоксазола, бензотиазола (в том числе простые тиазолы и нафтотиазолы), бензоселеназола и индола. Остальным циклическим системам было уделено очень мало внимания. За последние годы все эти циклические производные, а также бензимидазолы продолжают играть ведущую роль в химии цианиновых красителей. Настоящий раздел поэтому посвящен рассмотрению работ, связанных с варьированием заместителей в широко распространенных гетероциклических соединениях.

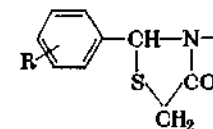
### ТИАЗОЛЫ И ОКСАЗОЛЫ

В томе II ХСК были описаны два красителя, содержащие в молекуле 4,5-дифенилтиазольный остаток; в тиазольных красителях в качестве заместителей чаще всего фигурируют арильные группировки. Способы получения красителей подобного типа, содержащих фенил или другие, более сложные арильные, а также гетероциклические заместители (нафтил, аценафтил, стирил, тиенил и т. д.), описаны в ряде статей [56]. Спектроскопические характеристики рассмотрены авторами в зависимости от электронных и стерических свойств заместителей. Сыч и Киприанов [57] показали, что фенильная группа в положении 5 находится в одной плоскости с тиазольным кольцом, в то время как фенильная группа в положении 6 из-за стерических препятствий, создаваемых соседней N-алкильной группировкой, с ним уже не копланарна. Раутом и другими авторами [58, 59] были описаны и другие арилзамещенные



## БЕНЗОКСАЗОЛЫ

В связи с тем что введение в бензоксазольное кольцо, в положение 5, фенильной группы привело к получению цианинов, обладающих выраженными сенсibiliзирующими свойствами (см. ХСК, т. II, с. 1333), исследования в этой области продолжались: в положение 5 начали вводить и другие объемные группировки. Таким образом были синтезированы как обычные 1-нафтил-, 2-тиенил- и 2-фурилзамещенные бензоксазольные и бензотиазольные красители [77], так и более сложный, с заместителем (XLII) [78]:

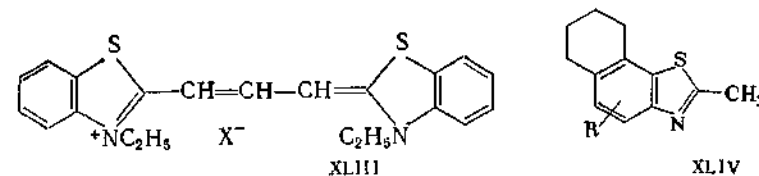


XLII

По данным Винтона и Файрстайна триметилцианины, содержащие бензоксазольные кольца с карбоксильной группой в положении 5, представляют собой эффективные сенсibiliзаторы с пониженной способностью сохранять окраску после фотографической обработки [79]. В молекулы бензоксазольных красителей вводятся также 5,6-метилендиоксигруппы ( $-\text{OCH}_2\text{O}-$ ) [80].

## БЕНЗОТИАЗОЛЫ И РОДСТВЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

В таблице (графы 2 и 3) приведены максимумы поглощения симметричных красителей XLIII. Эти данные относятся к заместителям (графа 1) в положениях 5 и 6 бензотиазольного кольца и дают представление о том, как велико число разнообразных заместителей, введенных в бензотиазольное кольцо цианиновых красителей



XLIII

XLIV

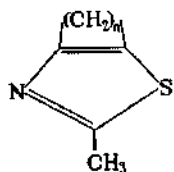
Для большей полноты в таблицу включено несколько ссылок на более старые работы. Цифры в скобках относятся к красителям, сходным с XLIII, но содержащим у азота уже не этил, а какой-либо другой заместитель.

Не входя в подробности анализа приведенных данных, можно утверждать, что введение заместителя всегда вызывает bathochromное смещение по сравнению с незамещенным красителем. При этом смещение значительно более выражено в тех случаях, когда заместитель вводится в положение 6, чем в 5-замещенных,

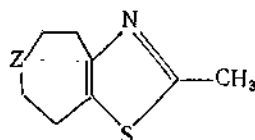
тиазольные красители, содержащие, помимо уже упомянутых, следующие заместители: амино- и ацетаминно- [60], оксиметил- [61], арилокси- и арилтиогруппы [62], азуленил [63], фурил [64], 2-бензотиазолил [65], фталымидометил [66].

В литературе, кроме того, есть сведения о некоторых цианиновых и мероцианиновых красителях, содержащих арилзамещенные оксазольные кольца [67].

Группа патентов Sperry Rand Corp. охватывает синтезы большого числа тиазольных оснований, содержащих различные циклы, конденсированные с ними в положениях 4,5 и полученных из них цианиновых красителей [68]. К числу этих оснований относятся XXXIX с алкильными или спироциклоалкильными заместителями по преимуществу в карбоциклической части молекулы; сходное по структуре оксазольное основание; аналоги XXXIX ( $n=4$ ) с атомом азота или серы вместо одной из  $\text{CH}_2$ -групп; трициклические основания XL ( $n=1$  или 2). Приведены были также данные о спектральных характеристиках некоторых из этих красителей [69]. Описаны красители из XXXIX ( $n=5$ ), [70] и оснований XL ( $n=1$  и 2), а также из двух изомерных оснований, описанных Сыч [71]. Йокуду и Миросаву синтезировали красители из XLI,  $Z = >\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  или  $\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2$ , которым ранее приписывалась изомерная структура [72]

XXXIX  
( $n=3-5$ )

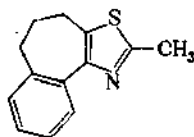
XL



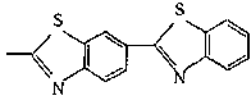
XLI

Некоторые из красителей были синтезированы из  $\Delta^2$ -тиазолиновых оснований, содержащих один или два арильных заместителя в положении 4 или 5 [73, 74]. В тиазолиновых красителях, в отличие от тиазольных, введение в качестве заместителя фенила в молекулу приводит к уменьшению сенсibiliзирующей активности [74]. В тиазолин- и оксазолинцианинах в положение 4 вводились гидроксиметильные группы [75].

Яман [76] для синтеза цианинов использовал новое трициклическое основание XLIa:



XLIa

Заместитель	Бензотиазольные красители (XLIII)		Бензимидазольные красители	
	5-замещенные	6-замещенные	триметилцианновые (LXVI)	мероцианины (LXVIII)
H	557 [605]	—	495 [605]	512,5 [606]
F	561 [605, 507]	558 [608]	498 [605]; 502 [609]; 504 [610] *	515 [609, 610 *]
Cl	561 [605]	560 [611]	504 [605]	—
Br	502 [605]	500 [611]	504 [605]	— [612]
I	—	571 [613]	506 [605]	—
-CH <sub>3</sub>	565 [614]	563 [614]	490 [615]	—
-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	565 [616]	563 [616]	—	—
-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	565 [617]	565 [617]	—	—
-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	568 [618]	567 [619]	—	—
-C(OH)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(576) ** [620]	(576) ** [620]	(524) <sup>3*</sup> [620] (521) <sup>3*</sup> [621]	(525) <sup>3*</sup> [620] (525) <sup>3*</sup> [621]
-CHO	—	—	—	—
Ac	561 [622]	590 [622]	(525) <sup>3*</sup> [611, 612]	(524) <sup>3*</sup> [611, 612]
-CO <sub>2</sub> H	556 [623, 624]	572 [623, 625]	536 [626]	—
-CO <sub>2</sub> R	555 <sup>1*</sup> [624]	572 <sup>1*</sup> [625]	515 <sup>1*</sup> [627]	—
-CONHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	— [612]	— [612]
-CN	—	571 [625]	514 [628, 629]	518 [628]
-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	567 [630]	574 [630]	515 [631]	—
<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	570 [632]	581 [631]	—	—
B <sub>2</sub>	—	—	524 [633, 634]	(527) <sup>3*</sup> [633]
-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	576 [635]	575 [613, 635]	498 [615]	—
-OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	—	569 [636]	—	—
-CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	—	579 [636]	—	—
-CH=CHCO <sub>2</sub> H	571 [636]	591 [636]	(537) <sup>3*</sup> [621]	(527) <sup>3*</sup> [621]
-CH=CHCN	576 [637]	594 [637]	—	—
-CH=C(H)-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <i>транс</i>	578 [630, 638]	595 [630, 638, 639]	—	—
<i>цис</i>	574 [638]	579 [638]	—	—
-CH=C(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	—	600 [638]	—	—
<i>n</i> -CH=CHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	576 [623, 640]	601 [623, 640]	—	—
<i>n</i> -CH=CHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	589 [623]	609 [623]	—	—
-(CH=CH) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	—	589 [640]	—	—
-(CH=CH) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	592 [640]	611 [640]	—	—
-C≡CC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	574 [641]	592 [641]	—	—
-NO <sub>2</sub>	560 [623]	585 [623, 625, 642]	— [643] <sup>3*</sup>	—
-NH <sub>2</sub>	596 [644]	597 [613, 619]	—	—
-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	608 [646]	612 [613, 642, 646]	—	—
-NHAc	577 [644]	531 [613, 645]	—	—
-NHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	—	572 [645, 647]	—	—
-NHCSNHCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	578 [648]	578 [648]	—	—
-NH(C(S <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ))=NCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	586	586 [619]	—	—
-N=C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(580) <sup>1*</sup> [649]	610 <sup>1*</sup> [649]	—	—
<i>n</i> -N=NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(597) <sup>1*</sup> [649]	635 <sup>1*</sup> [649]	—	—
-SO <sub>2</sub> NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	—	—	510 [650, 650, 651]	520 [650]
-SO <sub>2</sub> NHC <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	—	570 [625]	513 <sup>3*</sup> [651]	—
-CF <sub>3</sub>	567 [607, 652]	551 [652]	507 [653]	516 [654]
-OCF <sub>3</sub>	561 [655]	560 [655]	502 [610]	518 [610]
-SCF <sub>3</sub>	530 [656]	565 [655, 657]	511 [610]	520 [610]
-SOCl <sub>2</sub>	—	—	516 [610, 654]	520 [654]
-SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	555 [623]	575 [652]	522 [653]	524 [610]
-SO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	—	—	517 [658]	—
-CH=CHCF <sub>3</sub>	—	582 [659]	520 [659]	(524) <sup>3*</sup> [659]
-CP=CFCF <sub>3</sub>	—	579 [659]	520 [659]	(525) <sup>3*</sup> [659]
Тиазол	(573) <sup>1*</sup> , <sup>6*</sup> [622]	(586) <sup>1*</sup> , <sup>6*</sup> [622]	(533) <sup>3*</sup> , <sup>7*</sup> [660]	(529) <sup>3*</sup> , <sup>7*</sup> [660]
2-Бензоксазол	—	—	531 [661]	528 [661]
2-Бензотиазол	571 [662]	593 [662]	534 [663]	530 [663]
	—	(602) <sup>1*</sup> [664]	—	—

Заместители	Бензотиазольные красители (LXIII)		Бензимидазольные красители	
	6-замещенные		триметилцианины (LXVII)	
	5-замещенные	6-замещенные	меропцианины (LXVIII)	
	584 [630]	606 [639]	-	-
	-	-	(538)** [660]	(551)** [660]
	570 [630]	582 [630]	-	-
	568 [644]	568 [644]	-	-
	592 [665]	608 [665]	-	-
Ферроцины				

\* Приведены также данные по 5,6-F<sub>2</sub>, -CF<sub>2</sub>O, -CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>, -OCF<sub>2</sub>O, -OCF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>, -OCF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub> и Cl-замещенным.

\*\* М-Метилзамещенные красители.

\*\*\* 3-Этил-1-фенилзамещенные красители.

\*\*\*\* R=CH<sub>3</sub>.

\*\*\*\*\* R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

\*\*\*\*\* 4-Тиазолил.

\*\*\*\*\* 2-Тиазолил.

Приведенные ниже сведения должны послужить дополнением к таблице.

**Галогены.** Спектры поглощения и сенсibilизации четырех 5,5'-дигалоген-мезо-этилтриметинцианинов рассмотрены Натансоном [81].

**Алкил- и алкоксигруппы.** Триметинцианины были получены из всех шести изомеров диметил- и четырех диметоксibenзотиазолов [82].

Синтезированы также: 5,6-дигидрокси- или диацетоксизамещенные красители [83], красители, содержащие заместители —OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub> и —OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN [84], а также полученные из тетрагидроафтотиазола (XLIV) с метокси- и некоторыми другими группировками [85]. В качестве сенсibilизаторов были предложены различные алкокси- и ацилоксибензоселеназолы [86].

**Сульфогруппа.** По свидетельству Лайбира и Денуртера при хлорсульфировании 2-метилбензотиазола получается смесь всех четырех возможных сульфохлоридов с преобладанием 6-сульфохлорида. Из изомерных соединений, полученных из аминобензотиазолов и выделенных в чистом виде, были синтезированы соответствующие кислоты и сульфонамиды и четыре группы цианинов [87].

**Амино- и нитрогруппы.** Советские ученые изучили спектры поглощения триметинцианинов, производных бензотиазола, с нитро- или аминогруппами в положении 5 (или 6) и каким-либо другим заместителем у соседнего углерода в положении 6 (или 5) [88]. Выяснилось, что галоген не оказывает заметного влияния, но более объемная группировка типа метильной или метоксильной несколько уменьшает батохромный сдвиг, обусловленный наличием N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-группы (но не NH<sub>2</sub>). Этот эффект, связанный со стерическими затруднениями и нарушением копланарности, оказывается еще более выраженным, если по соседству с N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-группой находится объемная группировка C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Аналогичные явления наблюдались и в ряду нитрозамещенных.

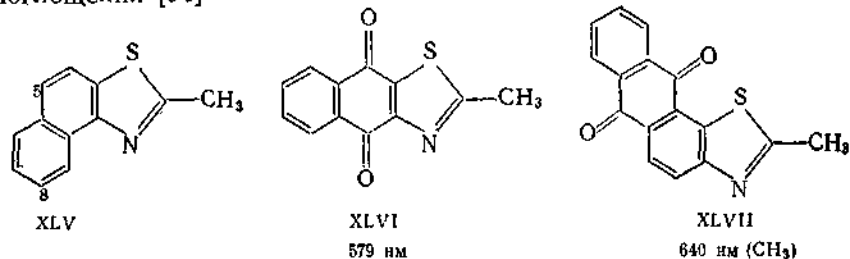
**Ненасыщенные группировки.** В группе 5- и 6-стирилбензотиазольных красителей *транс*-изомеры оказываются более эффективными сенсibilизаторами, чем *цис*-изомеры [89]. Помимо стирилзамещенных, включенных в таблицу, в ряду монометинцианинов, мероцианинов и трициклических красителей были синтезированы и другие, с теми же заместителями [90, 91].

Красители с фенилазогруппировкой имеют в спектре одну интенсивную полосу поглощения; при этом наблюдался батохромный сдвиг по сравнению со спектром незамещенного красителя (см. таблицу). Из этого следует, что азогруппы и триметининовая цепь образуют единый хромофор.

Бензотиазольные и хинолиновые красители с метакриламидогруппировкой в качестве заместителя (NHCOCCCH<sub>3</sub>=CH<sub>2</sub>) способны полимеризоваться [91a].

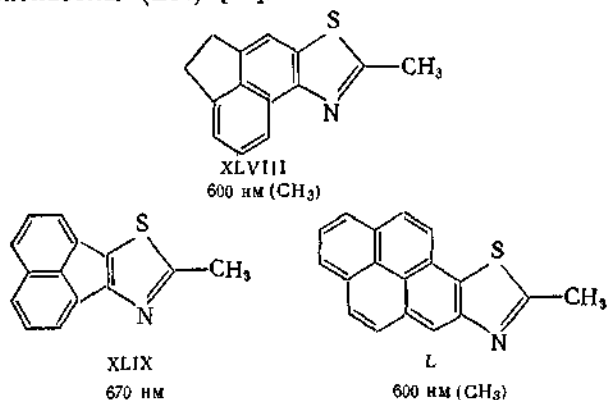
**Фторсодержащие группировки.** Мариани описал синтез некоторых трифторметилбензотиазольных красителей [92]. Синтезированы также красители с 6-ацетимино-5-трифторметокси- и с 5,6-OCF<sub>2</sub>O-группами [93].

**Нафтотиазолы и родственные основания.** Тизельский синтезировал ряд красителей из нафто[1,2-*d*]тиазола (XLV) с заместителями —OH, —OCH<sub>3</sub>, —N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в положении 5 и 8; замещение в положении 5 оказывало более выраженное влияние на спектры поглощения [94]

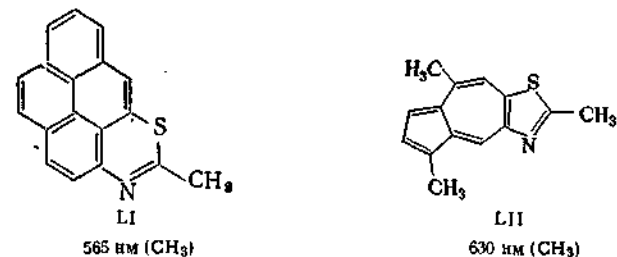


Несмотря на то, что нафтохинонтиазолы (XLVI) — основания слишком слабые, чтобы кватернизоваться, Киприанову и Стеценко удалось синтезировать четвертичную соль из 2-этиламино-3-меркаптонафтохинона и из него красители; для синтеза красителей были также использованы антрахинонтиазолы (XLVII) [95]\*.

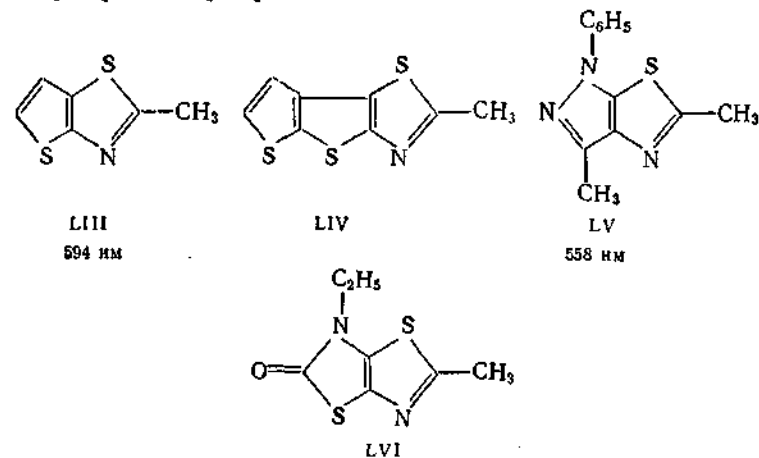
К производным тиазола, содержащим более сложные карбоциклические конденсированные системы, можно отнести XLVIII и два его изомера (для соответствующих красителей характерен батохромный сдвиг в спектрах поглощения по сравнению с нафтотиазольными красителями) [96], аценафтентиазол (XLIX) [97], пирентиазол (L), его тиазиновый изомер (LI) [98] и очень интересные азулентиазолы (LII) [99]:



\* Если это специально не оговорено, то значения максимумов поглощения относятся к *N*-этилзамещенным симметричным триметилцианинам.



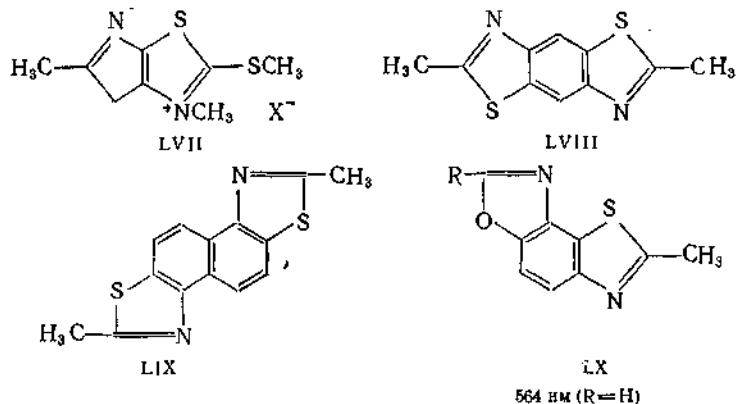
**Тиазолы, конденсированные с другими гетероциклами.** Несколько тиазольных оснований с конденсированными, частично восстановленными гетероциклами были уже рассмотрены (стр. 217). К числу оснований, близких по структуре к бензотиазолу, которые применялись для синтеза цианинов, можно отнести тиено[2,3-*d*]тиазол (LIII) и его [3,2-*d*]изомер [100], их бензопроизводные [101] и основание LIV [102]. Использовались также для этой цели основания LV [103] и LVI [104]:



Фридман синтезировал несколько красителей из бензотиазола, конденсированного с триазолом, тиадиазолом, имидазолом и т. д. в положении 6,7 [105]; аналогично построенные бензоксазольные основания также нашли соответствующее применение [106].

Некоторый интерес привлекли основания, содержащие два тиазольных кольца. Теоретически легко представить, что способность кватернизоваться обнаружит либо один из атомов азота, либо оба. Из этих оснований самое простое по структуре представляет собой два непосредственно конденсированных кольца. Структура четвертичной соли LVII однозначно определяется способом ее получения. Понятно, что реакционноспособной при этом оказывается только метилтиогруппа; соответственно далее были получены монометилцианины и мероцианины; их спектры поглощения характеризует

батохромный сдвиг по отношению к соответствующим бензотиазольным красителям [107]



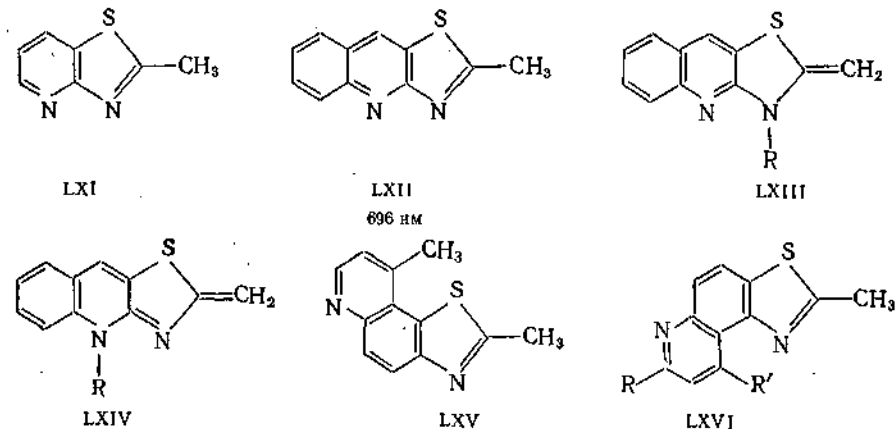
Основание LVIII — первый из бензобис(тиазолов), использованных для синтеза цианинов; кватернизируются в нем оба атома азота, поэтому активны обе метильные группы, и синтез трициклических красителей (бис-, моно- или триметинцианов) возможен [108, 109]. Были синтезированы и остальные (кроме одного) из четырех возможных изомеров LVIII, которые в дальнейшем использовались для получения цианинов. Оставшийся неизвестным изомер с 1,2,3,4-расположением конденсированных тиазольных колец, по прогнозу, должен быть не способен к двойной кватернизации из-за серьезных стерических препятствий [110]. Киприанов рассмотрел спектры поглощения изомерных бистриметинцианинов, полученных из трех таких оснований с учетом угла, образованного двумя хромоформными системами в молекуле каждого красителя [111]. Из нафтобис(тиазола) LIX были также синтезированы соответствующие красители [112].

Из шести возможных тиазолбензоксазольных циклических систем LX (R = H или CH<sub>3</sub>) четыре были использованы для синтеза цианинов. Кватернизуется всегда однозначно атом азота в тиазольном кольце, поскольку он обладает большей основностью. Следовательно, и образование красителей происходит только за счет метильной группы в этом кольце [113].

Из четырех тиазолпиридинов LXI три были использованы для синтеза цианинов так же, как их 5- и 7-азааналоги [114] и бензопроизводное каждого из этих оснований [115]. Само собой разумеется, что в каждом случае способность кватернизоваться обнаружил атом азота в тиазольном кольце. Однако, по недавно опубликованному данным Риллера и Депуртера, были получены и изомерные четвертичные соли LXII [116]; каждая из солей содержала активную метильную группу и соответственно получалось два метиленовых основания (LXIII и LXIV). Таким образом,

появилась возможность синтеза красителей двух типов (см. диаграммы, стр. 231).

Красители из различных тиазолхинолинов были синтезированы Ди Модика и Барни [117]

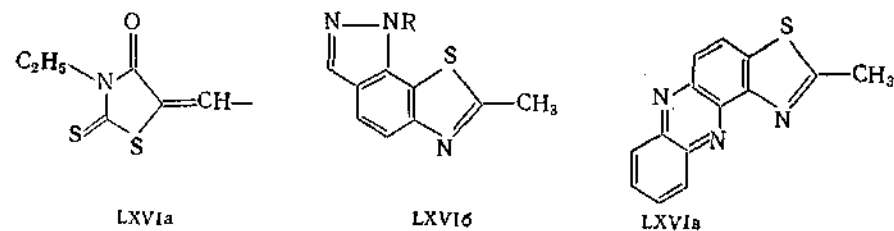


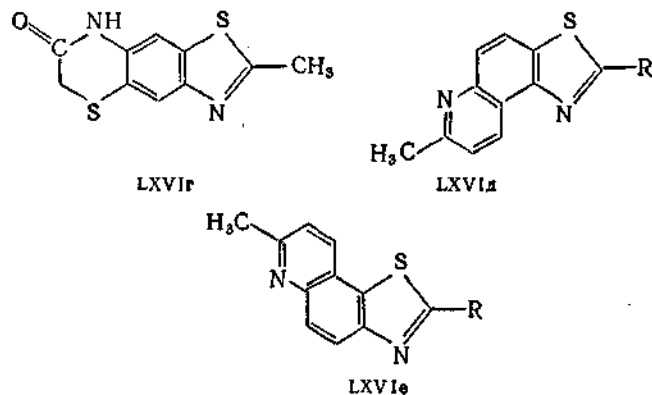
У оснований LXV и LXVI (R или R' = CH<sub>3</sub>) способность к кватернизации обнаруживает атом азота в пиридине; соответственно активируется и метильная группа в этом кольце. Поэтому факт кватернизации азота в тиазольном кольце (LXVI, R = R' = H) явился совершенно неожиданным.

В положения 5 и 6 бензотиазолцианинов вводились и новые заместители: винил [118] (различные замещенные винильные группировки уже использовались ранее: см. таблицу), азидогруппа (—N<sub>3</sub>) [119], формил, остаток роданина LXVIa [120]. Фенокси- и фенилтиогруппы вводились в положение 5 в молекулы бензотиазольных и бензоселеназольных красителей [121].

Киприанов и Лазукина [122] продолжали исследования взаимодействия двух хромофоров в молекулах бензотиазольных цианинов, содержащих в качестве заместителя *n*-диметиламинофенилазогруппу [123].

К новым бензотиазольным основаниям, содержащим дополнительно конденсированное гетерокольцо, относятся LXVIb [123], LXVIc [124], LXVIg [125] и некоторые изомерные им основания:





Интерес Киприанова к красителям, полученным из различных бензбистиазолов, не ослабевал [126, 127]. В частности, им было недавно показано, что соединение, которому приписывалось строение (LXVIg), на самом деле представляет собой изомерный бенз[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазол; это было однозначно подтверждено синтезом LXVIg [127].

Барни применил ЯМР-спектроскопию для исследования кватернизации оснований типа LXVIa и LXVIb и синтезировал цианины из полученных четвертичных солей. В то время как первое из этих оснований с иодистым метилом образует четвертичное соединение только за счет атома азота в хинолине, второе, типа LXVIb, может частично (при определенных заместителях R) реагировать с иодистым метилом и за счет азота в тиазольном кольце [128].

### БЕНЗИМИДАЗОЛЫ

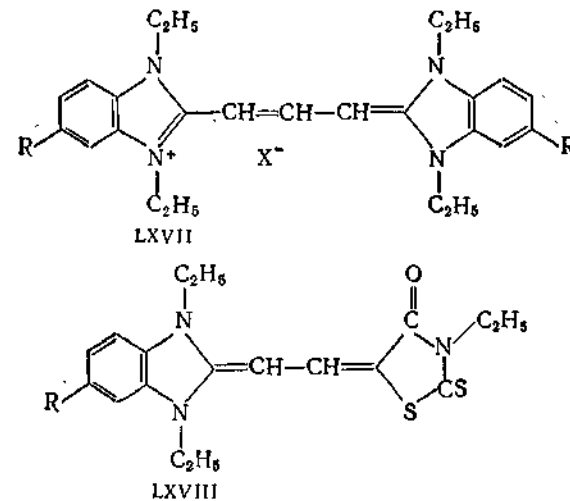
Самым примечательным явлением в области химии цианиновых красителей за последние два десятилетия было возрождение интереса к красителям, содержащим бензимидазольное кольцо. Первый собственно цианиновый краситель с бензимидазольным кольцом был синтезирован лишь в 1933 г. [129], но бензимидазолобензселеназольный триметинцианин Kt 945 (см. ХСК, т. II, с. 1334—1335) получил в самый короткий срок широкое распространение в качестве сенсibilизатора (в зеленой области) для выпускаемой AGFA цветной пленки. Можно предполагать, что это обстоятельство, а также появление патентов AGFA и IG стимулировало развитие исследований в этой области [130].

В патентах (а их много) новые бензимидазольные цианины квалифицируются как мощные сенсibilизаторы J-полосы\* [1] для зеленой области спектра. В молекулах этих красителей нет заместителя в *мезо*-положении, который рассматривался до сих пор

\* J-полоса — диапазон частот от 0,35 до 0,53 ГГц.

как необходимое условие для J-агрегирования в ряду, например, бензоксазольных и бензотиазольных красителей; между тем бензимидазольный триметинцианин с фенилом в *мезо*-положении был описан совсем недавно (стр. 215), а соответствующие алкилзамещенные красители вовсе неизвестны. Причина этих различий была разъяснена Брукером [131] и связана с пространственной конфигурацией красителей.

В таблице приведены заместители, которые вводились в молекулы бензимидазольных красителей. В графах 4 и 5 даны значения максимумов поглощения для красителей двух типов: симметричных триметинцианинов (LXVII) и 3-этилроданиндиметинмероцианинов (LXVIII) (см. стр. 220):



Левкоев [132] установил, что введение электроакцепторных группировок в положение 5 или 6 бензимидазольного кольца оказывает благоприятное влияние на сенсibilизирующие свойства полученных из них триметинцианинов. В качестве примеров таких заместителей приводятся только хлор и  $\text{CF}_3$ -группа, однако в одном из патентов упомянут и более мощный электроакцепторный заместитель  $-\text{SO}_2\text{CF}_3$  [133].

В работе, опубликованной позднее, рассматривается более широкий спектр заместителей и сделана попытка связать фотографическую активность с влиянием, которое оказывают заместители на основность красителей [134].

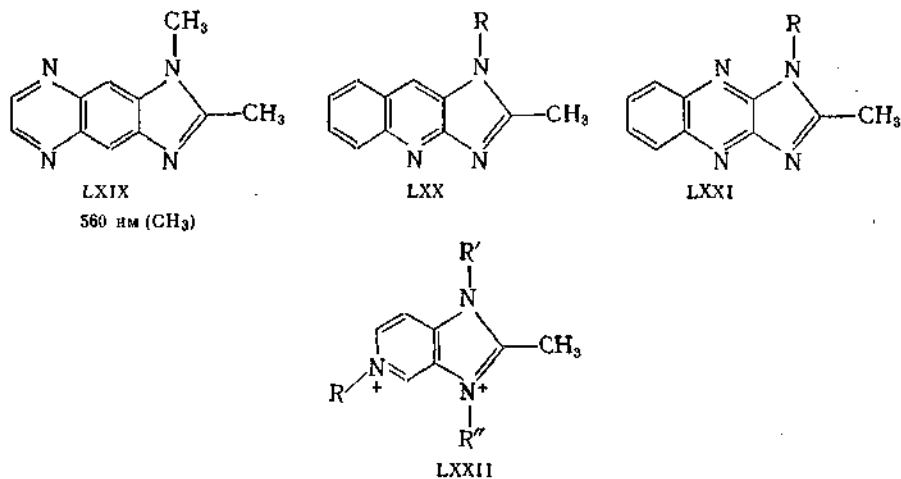
**Галогены.** В качестве заместителя в молекулах бензимидазольных красителей чаще всего фигурирует хлор; существует очень большое число патентов на получение триметинцианинов с одним или двумя атомами хлора в каждом из колец бензимидазола [135]. В работах Черника освещались вопросы, связанные с фотографическими свойствами несимметричных триметинцианинов, содержащих

5,6-дихлорбензимидазольное, а в качестве второго кольца — бензоксазол или бензоселеназол [136]. Опубликованы работы и патенты, касающиеся красителей, которые содержат галогены: 4,5,7-трихлор [137], 5,6-дифтор [138], 5,6-дибром [139], 5-бром-6-хлор [140], и 5-амино-6-хлор [141].

**Фторсодержащие соединения.** Некоторый интерес представляет еще один из заместителей, упомянутых Левкоевым [132], — трифторметил. Бэннер и Фрай запатентовали разнообразные красители, содержащие в молекуле этот заместитель [142]. Ряд статей и патентов относится к фторсодержащим заместителям, приведенным в таблице [143].

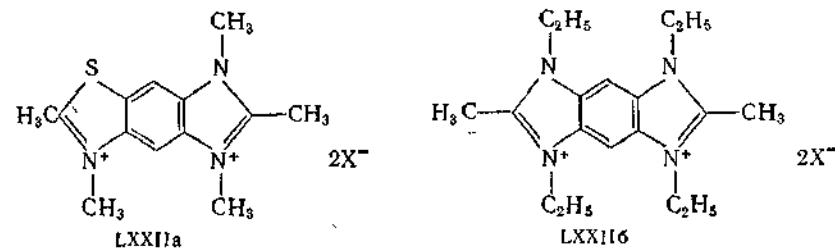
**Хиноидные соединения.** Стеценко [144] описал красители из нафто- и антрахинонимидазолов, соответствующие тиазольным основаниям XLVI и XLVII.

**Имидазолы, конденсированные с другими гетероциклами.** Фридман синтезировал ряд бензимидазольных оснований, в положениях 5 и 6 конденсированных с триазольными или тиадиазольными кольцами [145]; описано было также основание LXIX и его бензопроизводное [146]. Еще раньше Брукер синтезировал красители из LXX и LXXI [147]; исходным соединением для синтеза послужила также четвертичная соль LXXII [148]:



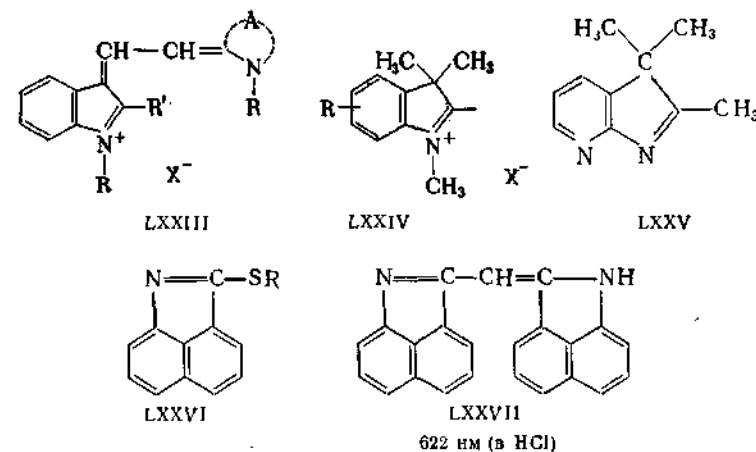
Бензимидазольный остаток, который вводился в состав триметинцианинов, содержал следующие заместители: 4,5,6,7-тетрахлор(бром) [149], 5-иод [150], 5,2'-циановинил [151], 5-сульфоалкил [152], 5-сульфоарил [153]; 5-сульфамоил-6-хлор [154] и 5,2'-бензимидазолил [155]. Лифшиц продолжал работы по исследованию связи между структурой и сенсibiliзирующими свойствами бензимидазолцианинов [156].

Фридман и Киприанов синтезировали красители из четвертичных солей LXXIIa и LXXIIб; в этих соединениях обе метильные группы оказались активными [157]:



## ИНДОЛЫ

Красители подобные LXXIII и сходные с ними моно- и триметинцианины, в которых второе кольцо — индол, присоединенный в положении 3, в практике фотографирования как обычные сенсibiliзаторы интереса как будто не представляют. Однако они, особенно те, в которых R — фенил или пиридил, были предложены в качестве сенсibiliзаторов для позитивных эмульсий [158]



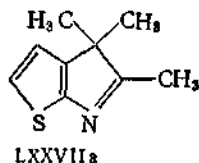
В триметинцианинах типа Астрофлюксина с 3H-индолным кольцом (LXXIV) Сыч исследовала влияние нитро- и аминогрупп на поглощение света [159].

1,7-Диазаниден (LXXV), его 1,4- и 1,5-изомеры и соответствующие красители были синтезированы Фикеном и Кенделлом [160]; из LXXV были получены 1- и 7-иодметилаты, которые содержали

активированные метильные группы в положении 2 (см. тиазолхинолины LXII).

Докунихин и Штейнберг [161] синтезировали различные красители, большей частью метинцианины и мероцианины, содержащие бенз[сd]индольную группировку, действием четвертичных солей LXXVI на соединения с активной метильной или метиленовой группой. Некватернизованное метилтиопроизводное LXXVI оказалось также очень реакционноспособным, так что из него можно было получать цианиновые основания [162]. Предложен ряд бенз[сd]индольных красителей для текстильной промышленности [163]. Цианины, содержащие два таких кольца, до сих пор не получены, но Пакеру и Смигу удалось из нафтостирила, при действии на него магнийдиодметила, получить цианиновое основание XXVII; спектр монопротонированной соли был предположительно отнесен к монометинцианину [164].

Аналоги астрофлюксиновых красителей, содержащих вместо бензольных тиафеновые кольца, были получены обычными методами из XXVIIa и его изомера [147a]

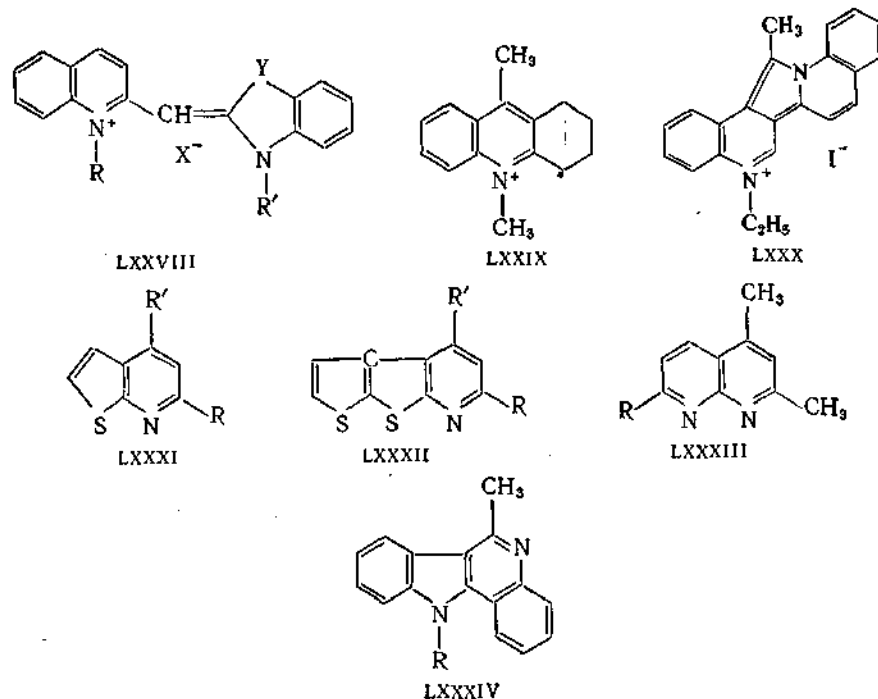


### ХИНОЛИНЫ

Пилюгин в ряде работ опубликовал результаты тщательных исследований по синтезу разнообразных моно- и триметинцианинов с одним или двумя хинолиновыми кольцами, мероцианинов и стироловых производных (2- и 4-). У атома азота в хинолиновом кольце обычно находится замещенный фенил или нафтильная группировка. Широко использовались как 5,6-, так и 7,8-бензхинолины. В литературе рассмотрено также влияние всех этих структурных изменений на спектры [166].

Мейер исследовал сенсibiliзирующие свойства некоторых хинолинмонометинцианинов (LXXVIII, Y = S или Se) с аминогруппой в одном из колец [167].

В четвертичных солях LXXIX реакция проходит предпочтительно за счет метиленовой группы (отмеченной звездочкой). При этом в спектрах полученных красителей наблюдается bathochromный сдвиг (на 50 нм) по сравнению со спектрами соответствующих красителей из хинольдина. Если же это положение заблокировано, например, в результате образования бензилиденового производного, то краситель получается за счет метильной группы в положении 4 [168].



Кронке показал, что структура, ранее приписываемая так называемым ксантапоцианинам, которые представляют собой один из продуктов взаимодействия иодэтллата хинолина со спиртовым раствором поташа, неверна (ХСК, т. II, с. 1310). Авторы указывают, что правильной является структура LXXX и предлагают свое толкование механизма реакции [169]. Были синтезированы и некоторые другие сходные по структуре красители [170].

Подобно описанным ранее тиенотиазолам (см. стр. 225) для синтеза цианинов были использованы разнообразные хинолиновые аналоги, в которых бензольное кольцо заменено тиафеновым. Таковы производные тиено[2,3-*b*]пиридина (LXXXI), его [3,2-*b*]-изомера, основания, содержащие конденсированные бензольное и тиафеновое кольца, а также основание LXXXII и изомер его. Во всех случаях для синтеза красителей применялись пары изомерных оснований с R или R' = CH<sub>3</sub> [171].

Пейлер и Реннер-Кун синтезировали некоторые красители из 1,8-нафтиридинов (LXXXIII). Применялись при этом соответствующие четвертичные соли; реакция проходит за счет метильной группы в положении 2. Для сравнения были получены красители из замещенных хинолинов [172].

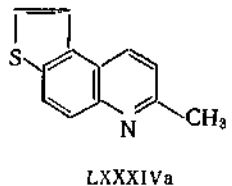
Индолхинолины (LXXXIV, R = H или CH<sub>3</sub>) были синтезированы Манном и Прайором, а красители получены из четвертичных



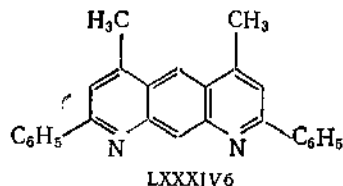
метил-*n*-толуолсульфонатов (реакция при этом проходит за счет *S*-метильной группы) [173].

Описаны также моно- и триметилцианины ряда 4-замещенных хинолина, содержащих фтор в положении 8 [174].

Жиряков и Абраменко [175] синтезировали красители из LXXXI, LXXXII и близких к ним по структуре оснований, которые ранее были ими же запатентованы. К числу новых оснований относится тиено[3,2-*f*]хинолин (LXXXIVa) и сходные с ним соединения [176], а также 1,8-диазантрацен (LXXXIVб), бисчетвертичная соль которого содержит две активные метильные группы [177]:



LXXXIVa



LXXXIVб

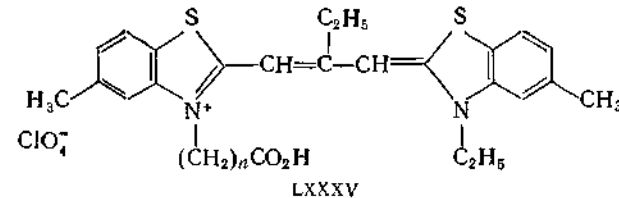
#### ЗАМЕСТИТЕЛИ У АТОМА АЗОТА

Необходимые для синтеза цианинов *N*-замещенные четвертичные соли гетероциклических соединений, содержащие обычно метил в положении 2, получают при взаимодействии основания с соответствующим кватернизующим агентом (к *N*-арилзамещенным четвертичным солям это, естественно, не относится) [178]. В тех случаях, когда кватернизация с помощью обычных реагентов затруднена, например в связи с пониженной основностью азота, применяют метил-2,4-динитробензолсульфонат, с помощью которого впервые удалось получить красители из 2-метил-6-нитробензотиазола и т. д. [179].

Левкоев и Лифшиц исследовали ряд симметричных триметилцианинов, содержащих разнообразные алкильные группы у атома азота. В ряду производных бензотиазола, бензоксазола и 2-замещенных хинолина *N,N'*-диметилпроизводные красителей оказались менее эффективными сенсibilизаторами, чем соответствующие диэтилпроизводные, в то время как в остальных группах исследованных соединений не наблюдалось различий в свойствах между *N*-метил- и *N*-этилзамещенными [180].

**Заместители с кислотной функцией.** Цианины, полученные первыми, содержали у атома азота только простые алкилы в качестве заместителей. Позднее появились новые, содержащие уже замещенные алкильные группы и арилы [5, с. 297—310]. Одним из таких заместителей в алкильной группе был карбоксил. Соответствующие красители были предложены в 1937 г. [5, с. 297—310]. *N*-Карбоксиалкилзамещенные красители иногда обладали лучшими, по сравнению с подобными же *N*-алкилзамещенными, сенсibilизирующими свойствами [181] и, кроме того, не изменялись

в присутствии анионных цветообразующих компонент [182]. Мейер и Руше, исследуя группу красителей структуры LXXXV, обнаружили, что наиболее выраженная сенсibilизация в *J*-области наблюдалась у тех из них, для которых  $n = 2$  [183]



LXXXV

Известное внимание привлекли к себе красители, содержащие сульфоалкильную группировку у одного или у обоих атомов азота. Впервые они были синтезированы и охарактеризованы [184] как способные противостоять десенсibilизирующему влиянию анионных цветообразующих компонент [185]. Усовершенствованный способ получения *N*-сульфоалкилзамещенных четвертичных солей, необходимых для этого синтеза, предусматривает применение сульфтона, а не бромалкансульфокислот [186]. В состав молекулы цианинов вводилась и близкая по структуре сульфатоалкильная группировка  $(\text{CH}_2)_n\text{OSO}_3\text{H}$  [187]; и этим красителям приписывают устойчивость по отношению к анионным цветообразующим компонентам [188].

Существуют и другие кислотные группировки, которые используются как заместители у азота в цианинах. К ним относятся:

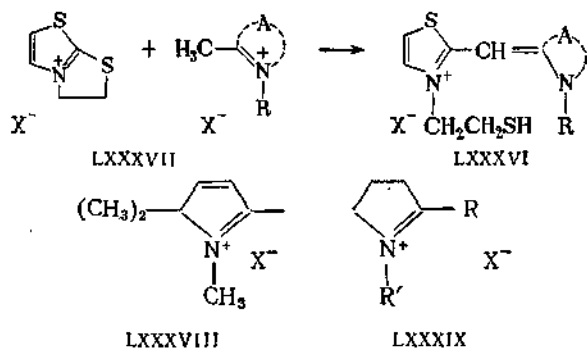
$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHSO}_3\text{H}$	[189]
$-\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{SO}_3\text{H}$	[190]
$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR})\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ (R=H или ацетил)	[191]
$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}$	[192]
$-(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{H}$	[193]
$-(\text{CH}_2)_m\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3\text{H}$	[194]
$-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{SO}_3\text{H}$	[195]
$-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}$	[196]
$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}$	[197]
$-(\text{CH}_2)_m\text{COO}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3\text{H}$	[198]
$-(\text{CH}_2)_n\text{PO}_3\text{H}_2$	[199]
$-(\text{CH}_2)_n\text{SO}_2\text{NHCOR}$ , $-(\text{CH}_2)_n\text{CONHSO}_2\text{R}$ и т. д. (кислотные NH-группы)	[200]

**Прочие заместители.** Арильные группировки в качестве заместителей у азота в цианинах встречаются реже (см. стр. 232 и [201]).

Нойнхофер и Кейлер исследовали вопрос о влиянии на сенсibilизирующие свойства орто-, мета- и пара-замещения хлором или бромом в фениле для ряда 1-этил-3-фенилбензимидазольных триметилцианинов [202].

Из не совсем обычных для цианина заместителей у азота можно назвать следующие: циклогексил [203], тетрагидрофурурил [204], 2-тиенилметил [205], 2-бензотиазолилметил [206],

2-пиридил [207]. Заместитель 2-меркаптоэтил у азота, как и в случае с LXXXVI, был получен в результате проведения стереотипного метинцианинового синтеза (стр. 210) из четвертичной соли LXXXVII в качестве компоненты, содержащей алкилтиогруппу [208]:



### СОЕДИНЕНИЯ С НЕОБЫЧНЫМИ ДЛЯ ЦИАНИНОВ ГЕТЕРОЦИКЛАМИ

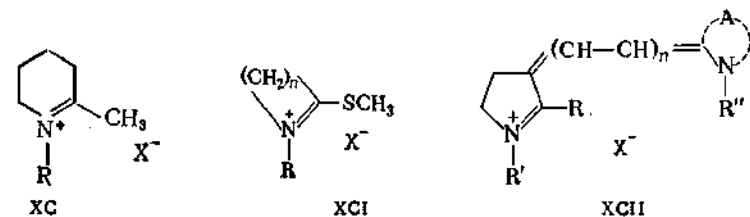
Для синтеза новых цианинов, помимо варьирования заместителей в обычных гетероциклах, широко используются также новые циклические системы; некоторые из них были уже описаны ранее (стр. 217). Остальные рассматриваются ниже, в последовательности, обусловленной природой и числом гетероатомов.

#### АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ

##### Гетероциклы с одним атомом азота

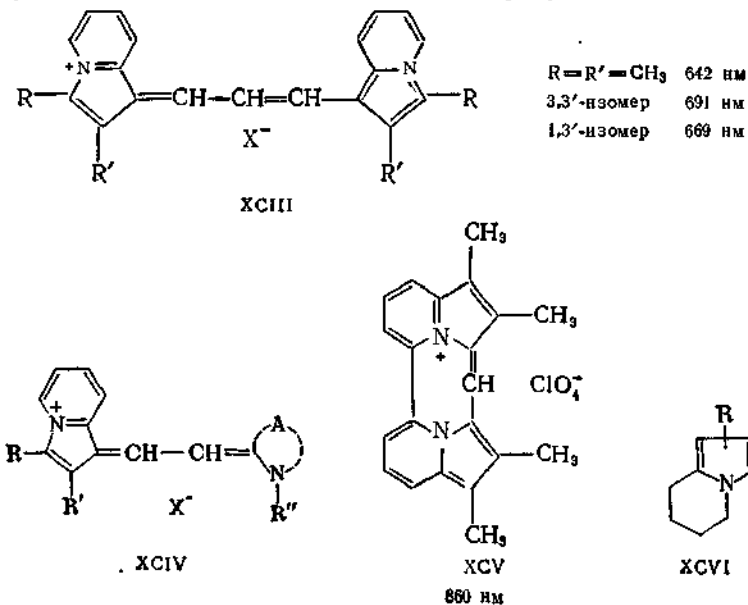
**Пирролы.** Цианины, содержащие пиррольное кольцо, не представляют сколько-нибудь значительного интереса в качестве фотосенсибилизаторов. Те из них, которых касался в своем обзоре Хамер [4, с. 314—318], применялись только в светофильтрах. Однако красители, в состав которых входит присоединенное в положении 5 2Н-пиррольное кольцо (LXXXVIII), были предложены как сенсибилизаторы [209]. Следует, однако, отметить, что в качестве сенсибилизаторов, по-видимому, больший интерес представляют красители с восстановленным пиррольным кольцом. Описанные в патентах [210], эти красители получены классическим методом из четвертичной соли 2-метилпирролина LXXXIX ( $R = \text{CH}_3$ ); синтезированы также три- и диметинцианины [210]. Аналогичным образом из четвертичных солей 2-алкилтиопирролина, например из LXXXIX ( $R = \text{CH}_3$ ), получались монометинцианины и нульметинмероцианины [211]. Красители подобного типа, содержащие вместо восстановленного пиррольного кольца большего размера, были

синтезированы также из четвертичных солей XC [212] и XCI ( $n = 4-7$ ) [211, 213]:



Взаимодействие четвертичной соли LXXXIV ( $R = \text{CH}_3$ ), например, с четвертичной солью алкилтио- или ацетанилидовинилпроизводного проходит, как уже разъяснялось, за счет метильной группы в положении 2. Если в молекуле четвертичной соли LXXXIX в положении 2 вместо алкильной группы какой-либо другой заместитель, реакция протекает за счет метиленовой группы в положении 3 и образуется ХСП ( $n = 0$  или 1); аналогичным образом синтезируются и мероцианины. В таких красителях (ХСП,  $R = \text{SR}'$ ) алкилтиогруппа в положении 2 реакционноспособна, поэтому при взаимодействии с четвертичной солью метилпроизводного получают соответствующие трициклические красители [214].

**Индолизины.** Цианиновые красители с индолизиновым (пирроколиновым) кольцом в молекуле были синтезированы впервые Брукером и Спраггом [215]; к ним относятся симметричные красители типа XCI, которые удалось синтезировать из индолизина и 1,3,3-триметокси-1-пропена в присутствии уксусной кислоты:



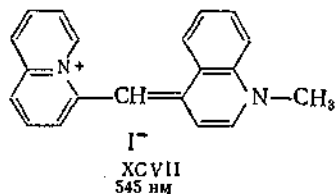
Затем были получены несимметричные красители типа XCVI в результате взаимодействия индолизина и, например, четвертичной соли ацетанилидовинилпроизводного; получены также мероцианины и стироловые красители [216].

Аналогичные красители синтезированы Степановым [217] (данные о спектрах поглощения получены из этого же источника) и позднее Турчиновичем [218]. По синтезу азаметицианинов см. [219]. Фрезер в результате взаимодействия метилendi-(3-индолизина) с хлоранилом получил, среди прочих, мостиковый монометицианин (XCV), который поглощает в длинноволновой части спектра [220].

Синтезированы красители из 5,6,7,8-тетрагидроиндолизинов XCVI (реагирует при этом метиленовая группа в положении 3), которые правильнее было бы рассматривать как *N*-алкилпирролзамещенные [221]. В качестве сенсibilизаторов они интереса не представляют.

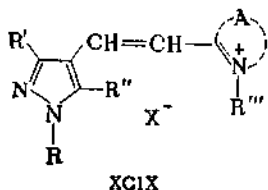
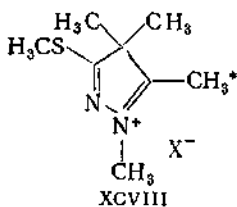
**Другие циклические системы.** В отличие от хинолинцианинов, которые были синтезированы первыми и широко известны, изохинолинцианины изучены очень мало. Все же Брукер получил несколько красителей из 3-метилизохинолина и рассмотрел их спектры [222].

В результате конденсации иодистого 4-метилтиохинолизины с иодистым 1,4-диметилхинолинием был получен краситель XCVII [203]:



### Гетероциклы с двумя атомами азота

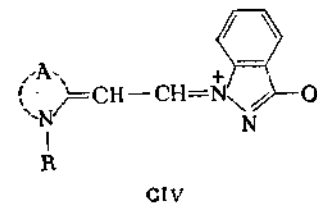
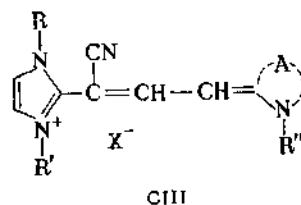
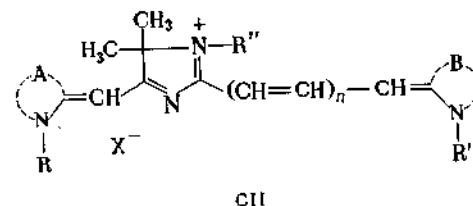
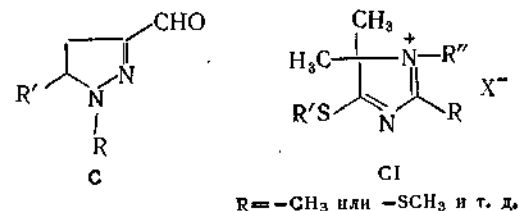
**Пиразолы.** В молекуле четвертичной соли 4*H*-пиразола типа XCVIII метильная группа (обозначенная звездочкой) активна; таким образом из этого соединения могут быть получены цианины [224]. В результате взаимодействия 4-пиразолальдегида с четвертичной солью соединения, содержащего активную метильную группу, получаются диметицианины XCVIX, которые могут быть использованы как красители для текстильных изделий [225]:



Соответственно, из 1-пиразолин-3-альдегида (C) получают диметицианины [226]. Имеются сведения, что стироловые красители из 3-метил или (3,5-диметил)-1,2-дизамещенных солей пиразолина являются эффективными сенсibilизаторами электронных переходов высоких энергий [227].

**Имидазолы.** Используя активность метильной и алкилтиогруппы в четвертичных солях 4*H*-имидазолия (CI), Деффин и Кенделл синтезировали два ряда циановых; если синтез ведется так, что используется активность обеих группировок, то можно получить трициклические красители типа CII [228].

Собственно имидазолцианины, аналогичные хорошо известным бензимидазолным, были синтезированы лишь недавно из четвертичной соли 1,3-дизамещенного 2-цианометилимидазолия (CIII) [229]:



**Индазолы.** Цианины обычного типа, содержащие индазольное кольцо, по-видимому, не получены, хотя известно, что кетометиленпроизводные конденсируются с 3-индазолальдегидами с образованием мероцианинов [230]. При взаимодействии 3-индазолонна, например, с четвертичными солями ацетанилидовинила были получены гемидицианиновые красители нового типа CIV, в которых положительный заряд рассредоточен между азотами в индолизине и в кольце A в результате обычной для циановых мезомерии (по терминологии Брукера это так называемые голополярные красители [131]) [231].

**Пиридазин и его бензопроизводные.** Синтез красителей в этом ряду соединений возможен, так как четвертичный азот в пиридазине активирует 4- или 6-метильную группу либо 6-метилтиогруппу; аналогичным образом синтезированы красители из 4,5-дигидропиридазинов [232].

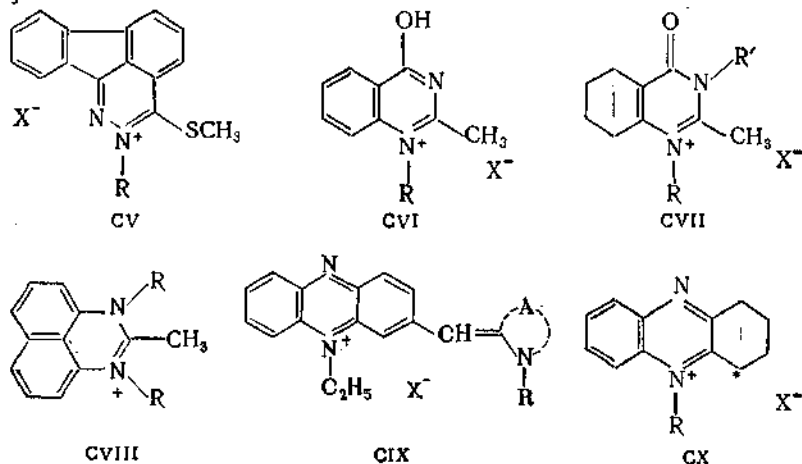
Цианиновые и стироловые красители были получены из солей 4-метилцианнолина [233] и инденофталазина (CV) [234] (там же см. синтез мероцианинов).

**Бензпиримидины.** Фрай подтвердил структуру красителей, полученных ранее из четвертичных солей 4-метил- и 4-метилтиохиназолина, показав, что в обоих этих соединениях азот N<sub>1</sub> кватернизован [235]. В четвертичных солях CVI [236] и CVII [237] метильные группы активны.

Джеффри синтезировал ряд цианинов, мероцианинов и некоторые трициклические красители из четвертичных солей пиримидина, содержащих активную метильную группу (CVIII); приведена также сравнительная характеристика спектров полученных соединений и соответствующих бензимидазольных красителей [238].

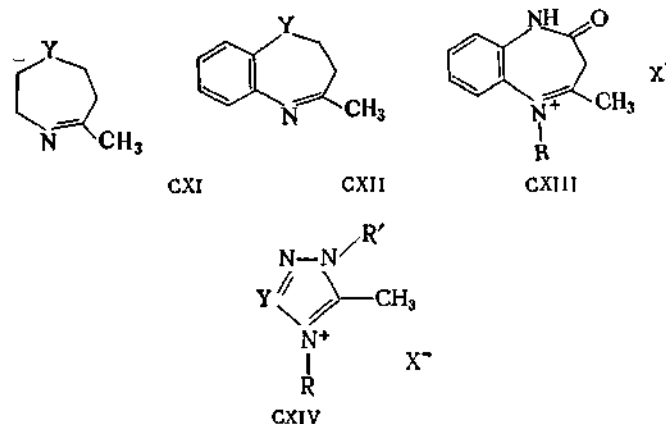
**Хиноксалины и феназины.** Красители синтезировались из 3-окси-2-метилхиноксалина, содержащего кватернизованный атом азота N<sub>1</sub>, и его 7,8-бензопроизводного [236].

Новые феназинцианины CIX образуются в результате конденсации четвертичных солей 5-этилфеназония с метилсодержащей компонентой при окислении; аналогичным образом получены и мероцианины [239]. Цианины могут быть обычным путем синтезированы из четвертичной соли тетрагидрофеназина CX, так как он содержит активную метиленовую группу (обозначенную звездочкой) [240]



**Диазепины.** Производное диазепина (даже не кватернизованное) CXI (Y = NH) содержит достаточно активную метильную

группу, поэтому из него могут быть получены соответствующие цианиновые основания; из бенздиазепина CXII (Y = NR) таким же образом синтезируются цианиновые основания, из четвертичной соли его — цианины [241, 242]. В бенздиазепиноне CXIII, однако, реакция проходит за счет соседней с карбонилем метиленовой группы [243].



### Триазолы, тетразолы и триазины

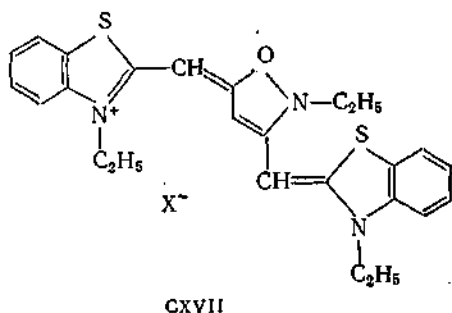
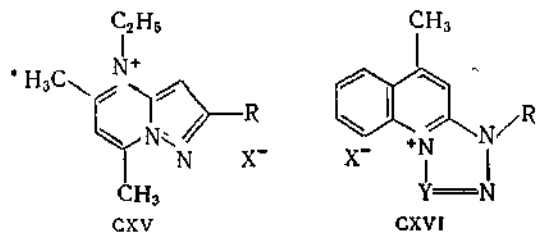
Деффин синтезировал цианины из четвертичных солей 1,2,4-триазолов, содержащих активную метильную группу (CXIV, Y = CR) [214]. Они же, исходя из солей 1,4-дизамещенного 5-метилтетразолия CXIV (Y = N), получили красители [245]. Следует отметить, что интенсивность окраски красителей, полученных из азолов, уменьшается по мере увеличения числа атомов азота в кольце.

Из четвертичных солей 1,2,4-триазина, содержащих в положении 6 активную метильную группу, были синтезированы соответствующие красители [246].

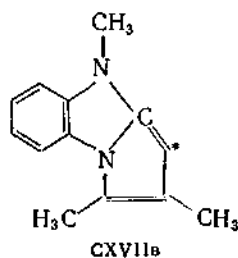
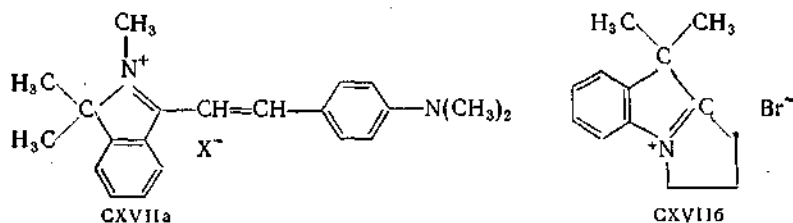
### Более сложные циклические системы с тремя или более атомами азота

Для получения цианинов использовали и целый ряд аналогов индолизина. Типичным примером может служить четвертичная соль CXV (активная метильная группа отмечена звездочкой) [247]. Другие, помимо узлового азота, содержат еще два, три или четыре атома азота; один из них кватернизуется и активирует соседнюю метильную группу (в любом кольце) [248]. Четвертичные соли CXVI (Y = CH или N) с метильной группой в положении

4 хинолинового кольца также применяются для синтеза цианинов [249]



Настоящие цианины с изоиндолным кольцом в молекуле еще не известны, но Фабрицио и Космидеру недавно удалось получить 1,1,2-триметил-3-метиленизоиндолин, способный, как и изомерное основание Фишера, вступать в реакцию взаимодействия с *n*-диметиламинобензоальдегидом с образованием стирилового красителя CXVIIa [250]:



Из солей дигидропирролиндолия CXVIIб (реакция проходит в положении, отмечено звездочкой) были синтезированы цианиновые и мероцианиновые красители [251].

Из производного пиррола CXVIIв (активное положение отмечено звездочкой) получены соответствующие цианиновые и стироловые красители; если положения 2 и 3 блокированы, реакция проходит в положении 1 [252].

#### ГЕТЕРОЦИКЛЫ С АЗОТОМ, СОДЕРЖАЩИЕ КИСЛОРОД ИЛИ СЕРУ

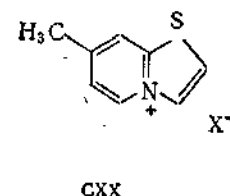
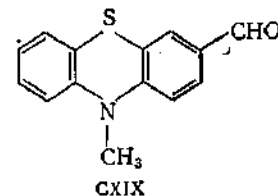
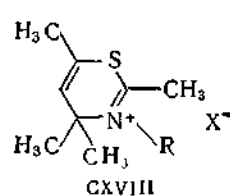
**Изоксазолы.** Из четвертичной соли 3,5-диметилизоксазола, содержащего две активные метильные группы, можно синтезировать трициклический цианин (CXVII) или бисстириловый краситель [253]. Новые цианины были получены из четвертичных солей 3-метилбензизоксазола [254].

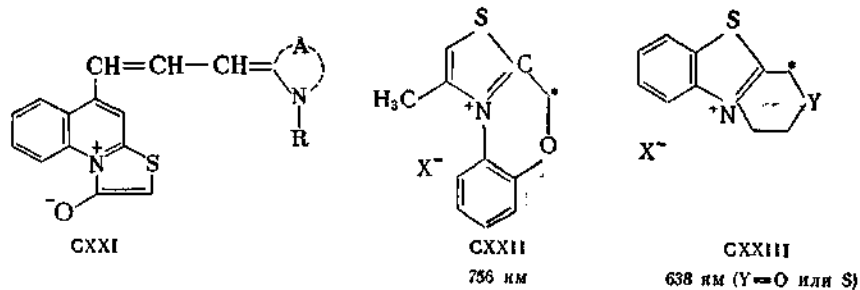
**Тиазины.** Красители, содержащие простое тиазиновое кольцо, были синтезированы лишь в 1957 г., несмотря на то, что цианины, содержащие 5,6-дигидро-4*H*-1,3-тиазиновое или 4*H*-3,1-бензотиазиновое кольцо, были известны раньше. Синтез этих красителей осуществляется традиционным способом из четвертичной соли CXVIII [255]. Фенотиазинцианины получали конденсацией альдегида CXIX с соединениями, содержащими активные метильные группы [256].

**Тиазепины.** По аналогии с diazepинами (стр. 240) производные 1,4-тиазепина и бензотиазепина CXI (Y=S) и CXII (Y=S) были использованы в качестве исходных веществ для синтеза соответствующих красителей и, поскольку в реакцию вводились некатеринизованные основания, получались цианиновые основания [242, 257].

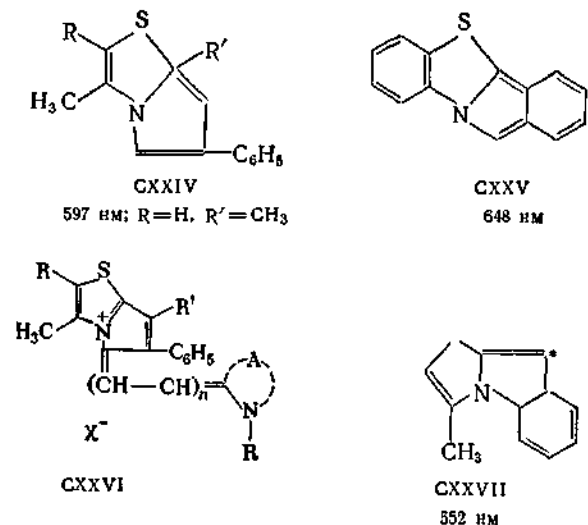
**Услобненные циклические системы с узловым азотом.** Бабичев и Бубновская синтезировали цианины из CXX — соединения, которое реагирует подобно четвертичной соли 4-метилпиридиния [258]. Сходные, но «голополярного» типа красители были синтезированы Брукером [259].

В CXXII или CXXIII метиленовая группа активна; полученные из этих соединений красители можно рассматривать либо как *N*, $\alpha$ -мостиговые тиазольные, либо как бензотиазольные (см. стр. 219), хотя в спектрах поглощения симметричных монометинцианинов и наблюдается значительный, по сравнению с классическими триметинцианинами, батохромный сдвиг [260]



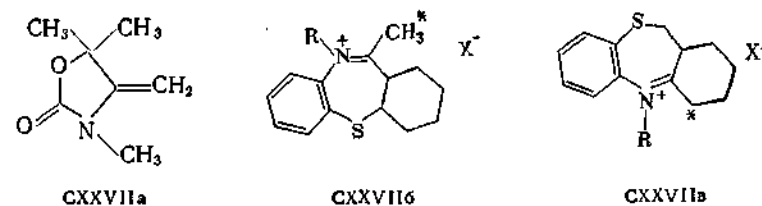


Соответствующие красители описаны в патентах [261, 262, 263]. Бабичев синтезировал красители из пирроло[2,1-б]тиазола CXXIV, представляющего собой аналог индолизина, в котором группировка  $—CH=CH—$  заменена серой, а также дибензопроизводное (CXXV). Так же как в индолизине, реакция проходит за счет соседней с азотом метиленовой группы в пиррольном кольце. Красители, таким образом, получают структуры CXXVI. Если красители симметричные, то они представляют собой либо моно-, либо триметилцианины; для первых приведены спектры поглощения [264]. В бензопроизводном CXXVII, в котором обычно активный участок блокирован, реакция протекает по месту, обозначенному звездочкой [265]



Бауман показал, что метиленовая группа в оксазолидиноне (CXXVIIa) активна так же, как в молекуле основания Фишера, благодаря чему оказывается возможным синтез новых цианиновых и стироловых красителей [266].

Мушкало продолжил свои работы по синтезу семичленных гетероциклов и красителей из них. Активные положения в CXXVIIб и CXXVIIв обозначены звездочками [267]. Киприанов и Хиля [268], а также Бубновская [269] синтезировали цианины из четвертичных солей новых соединений, содержащих узловой атом азота, аналогичных CXXII и CXXIII



#### ГЕТЕРОЦИКЛЫ, НЕ СОДЕРЖАЩИЕ АЗОТА

Несмотря на то, что формула I хорошо соответствует представлению о структуре цианинового красителя, в настоящее время стало ясно, что в эту структуру можно вносить разнообразные изменения с тем, однако, чтобы сохранялась характерная для цианинов полиметиновая мезомерная система, представленная крайними каноническими структурами Ia и Ib.

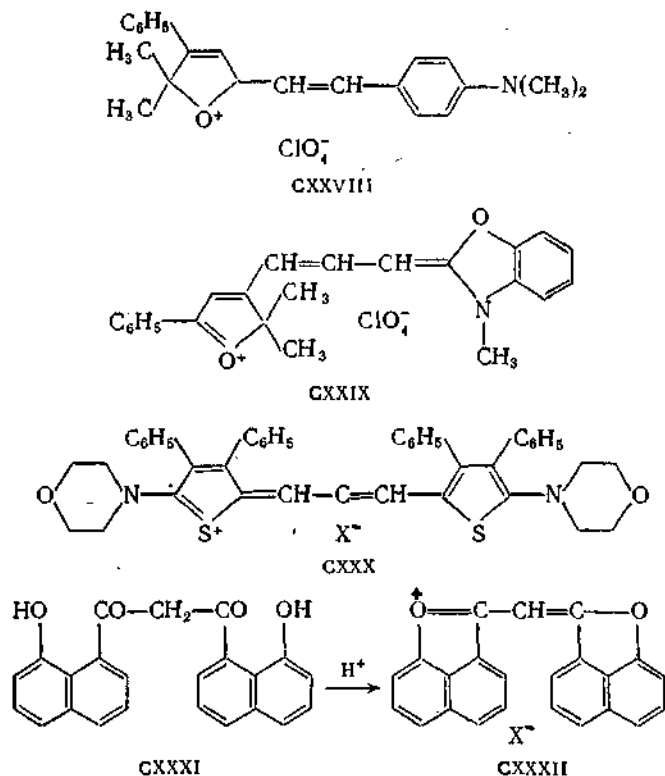
Одна из возможностей — это изменение природы терминального гетероатома. Ясно, что любой гетероцикл, содержащий элемент X и способный, благодаря наличию у этого элемента пары неподеленных электронов, переходить в форму  $—\overset{\pm}{X}=$ , может заменить один или оба атома азота гетероцикла I [2]. До настоящего времени для этой цели использовались гетероциклы, содержащие кислород или серу (но, по-видимому, не селен). В составе нециклических терминальных групп фигурировал и фосфор (см. стр. 292).

Исторически первыми красителями такого рода были стирильные производные солей пирилия, описанные в 1935 г. (ХСК, т. II, с. 1340). Несколько позднее, однако, были синтезированы настоящие цианины, содержащие как пирилиевый, так и тиопирилиевый циклы. Значительно позднее (в 1958 г.) получены красители, производные пятичленного гетероцикла с двумя атомами серы. Описаны красители, содержащие фурановое кольцо.

**Фуран и тиофен.** Фабриций сравнительно недавно опубликовал данные о синтезе красителей, содержащих фурановое кольцо. В большинстве случаев это стироловые красители типа CXXVIII, т. е. 2- или 3-замещенные фурана. Описаны и настоящие цианины типа CXXIX. Эти соединения предлагались в качестве красителей для текстильных изделий [270].

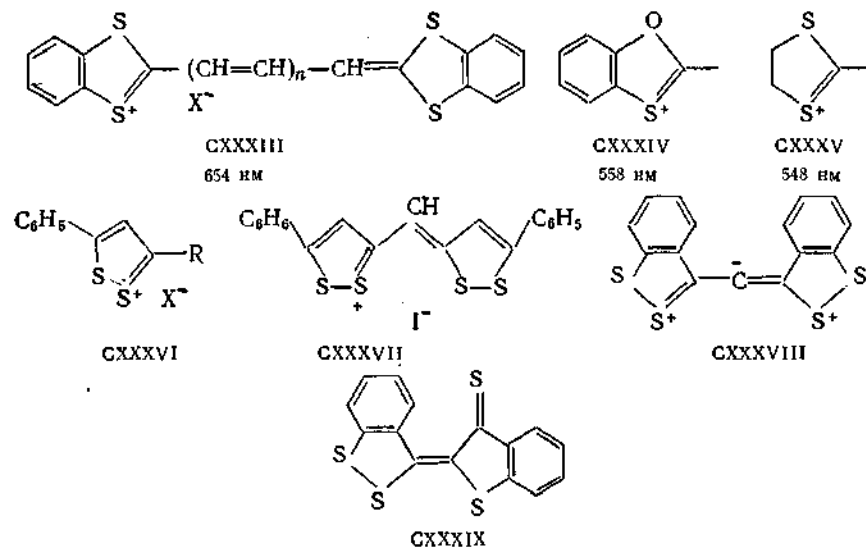
Хартман осуществил синтез красителей из 2-морфолино-3,4-дифенилтиофена; описаны также разнообразные красители типа стироловых, а также симметричные триметинцианины (СХХХ) [271].

Красители, содержащие нафта[1,8-*bc*]фурановый цикл, неизвестны, но Пакер и Смит приписывают появление синего окрашивания при действии хлористого водорода на СХХХI в растворе уксусной кислоты превращению его в симметричный метинцианин СХХХII [272]:



**Дитиолиевые циклы.** В последние годы значительный интерес привлекли к себе красители — производные дитиолиевых солей. Первый такой краситель был получен Вицингером и Содером, которые показали, что при взаимодействии 1,2-бензолдителиола с малоновой или глутаконовой кислотой образуются соответственно симметричные моно- и триметинцианины (СХХХIII,  $n = 0$  или 1); были получены и соответствующие стироловые красители [273]. Вслед за этим Вицингер и Дюрр синтезировали аналогичные красители, содержащие 1,3-бензоксатиолиевый (СХХХIV) и 4,5-дигидро-1,3-дитиолиевый (СХХХV) цикл [274]; спектры поглощения

приведены для триметинцианинов. Гомпер получил разнообразные несимметричные цианины и мероцианины, содержащие цикл СХХХV [275]:

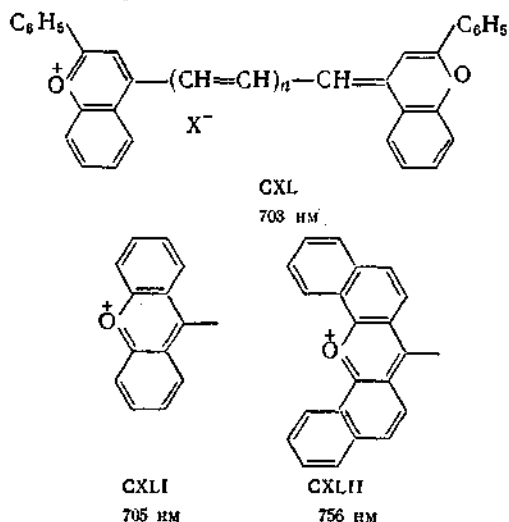


В ряду 1,2-дитиолиевых соединений соль 3-метилтиопроизводного СХХХVI ( $R = S\text{CH}_3$ ), как показал Шмидт, реагирует почти так же, как четвертичная соль алкилтио-*N*-гетероциклического производного; при взаимодействии с четвертичной солью соответствующего соединения, содержащего активную метильную группу, образуются метинцианины; могут быть получены и мероцианины [276]. Клингсберг показал, что соли СХХХVI ( $R = S\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_3$ ) взаимодействуют с образованием симметричного красителя СХХХVII [277]; его структура, установленная по данным рентгеновского анализа [278], подробно обсуждена Истоном [279], а также Клингсбергом [277].

В результате взаимодействия соли 3-метилтио-1,2-бензолдителиола с малоновой кислотой Шмидт получил окрашенное вещество, которому приписал структуру бетанна (СХХХVIII); после присоединения протона в кислом растворе оно превращается в истинный метинцианин [280]. Позднее, однако, Истоном была доказана ошибочность этого представления — в действительности полученное Шмидтом соединение представляет собой мероцианин СХХХIX [279].

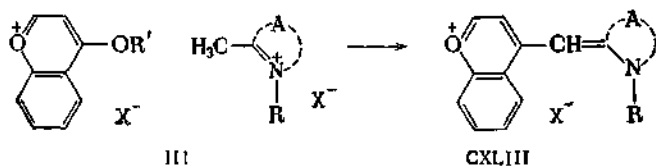
**Пираны и тиопираны.** В ряду пирилевых и тиопирилевых соединений сначала были синтезированы только стироловые красители; в литературе, однако, описано и несколько аналогов цианина, большей частью симметричных. Все эти работы реферированы Хамером [4, с. 495—502].

В дальнейшем Вицингер осуществил синтез симметричных красителей с цепью из 1,3,5 и 7 углеродных атомов типа «флавицианинов» (CXL), а также содержащих циклическую группировку ксантилия (CXLI). Спектры (значения максимумов поглощения приведены для триметинцианинов) этих соединений сравнивались со спектрами соответствующих красителей, производных 4-хинолина и 9-акридина [281]



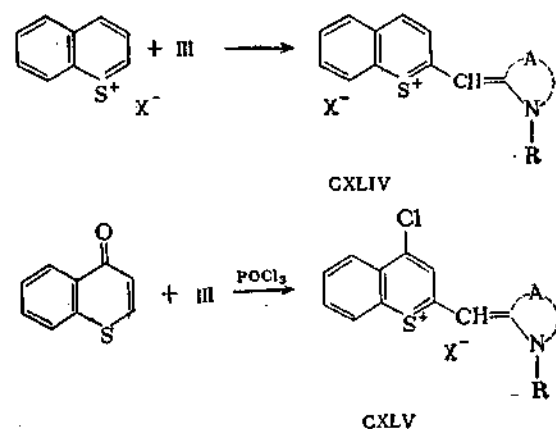
В работах Камеля и Шеба фигурировали более сложные циклы, производные дибензо[*ch*]ксантилия (CXLII) и его [*ah*]- и [*bh*]-изомеров [282].

Красители, содержащие одно пирилевое или тиопирилевое кольцо, а в качестве второго — обычный азотсодержащий гетероцикл, были впервые описаны Киприановым и Толмачевым; в результате взаимодействия соли 4-алкоксибензопирилия с солью соответствующего активного метилпроизводного образуется монометинцианин CXLIII [283]:

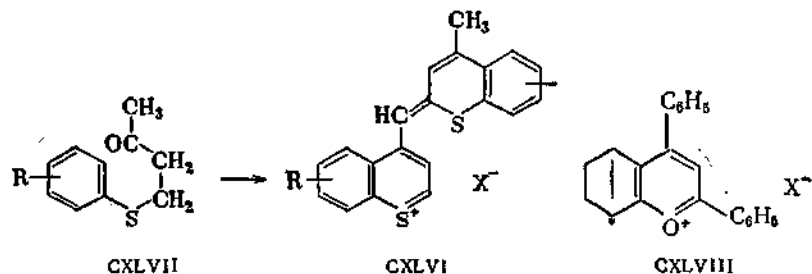


Позднее получены метинцианиновые производные пирана или тиопирана. Осуществлен синтез монометинцианинов, производных пирана или тиопирана, конденсацией 4-пирана с четвертичной солью активного метилпроизводного; мероцианины, не содержащие промежуточной цепи, таким способом получить не удалось [284].

Предложены и другие способы получения красителей близких по структуре, в том числе реакция взаимодействия четвертичной соли метилпроизводного с солью бензотиопирилия (при этом происходит окисление) или с производным 1-тиохромона в присутствии хлорокиси фосфора; получены соответственно и продукты реакции CXLIV [285] и CXLV [286]:



Тилак получил бензотиопирилевые красители (CXLVI) из производного арилтиокетона в присутствии полифосфорной кислоты (CXLVII) и выяснил механизм этой реакции [287]. На одной из стадий при этом происходит гидридный перенос, так что выход красителя может быть увеличен, если реакция проводится в присутствии акцептора гидрид-иона, например трифенилхлорметана (см. синтез изоцианина, стр. 209)

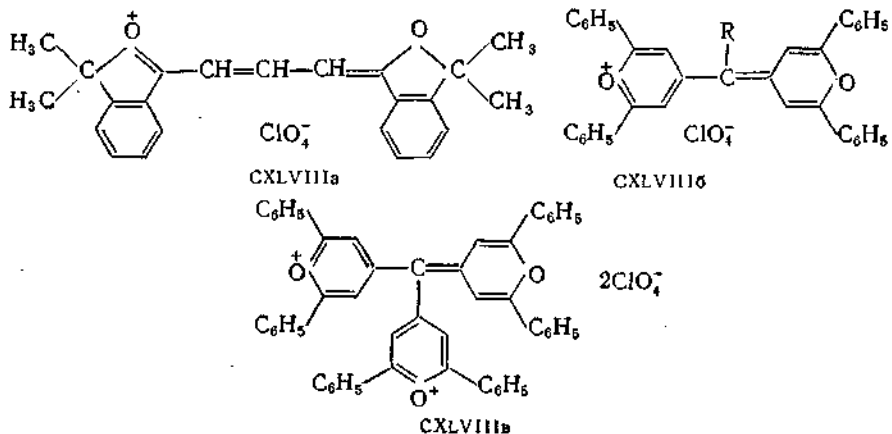


Вицингер для синтеза красителей использовал активность метиленовой группы (обозначенной звездочкой) тетрагидробензопирилия (CXLVIII) или тетрагидроксантилия [288].

Помимо красителей, содержащих фурановый цикл [270], Фабриций синтезировал изобензофуранцианины (CXLVIIIa) [289]



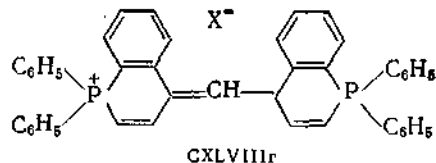
и соответствующие мероцианины [290]:



При конденсации 2,6-дифенил-4-пирона с цианоуксусной кислотой, в частности, получается метинзамещенный пирилеиновый краситель CXLVIIIb ( $R = CN$ ); в этой же работе описан синтез нового трициклического красителя CXLVIIIb [291]. В результате конденсации пирона с перхлоратом 4-стирилпириля в уксусном ангидриде образуется краситель CXLVIIIb ( $R = CHC_6H_5 \cdot OCOCH_3$ ) [292].

Тилак опубликовал подробности, касающиеся синтеза бензотиапирилеиновых красителей (CXLVI), которые образуются в качестве побочных продуктов в процессе циклизации CXLV [293]; он же синтезировал ряд красителей из солей 4-метил-2-фенил-1-бензотиопириля и 4-метил-2-фенилнафто[1,2-*b*]тиопириля [294].

Первый цианин, содержащий атом фосфора в гетерокольце, был синтезирован Мэрклем действием ортомуравьиного эфира на 1,1-дифенил-1-фосфанафталин [295] (см. фосфины, стр. 292):



### КАРБОЦИКЛЫ

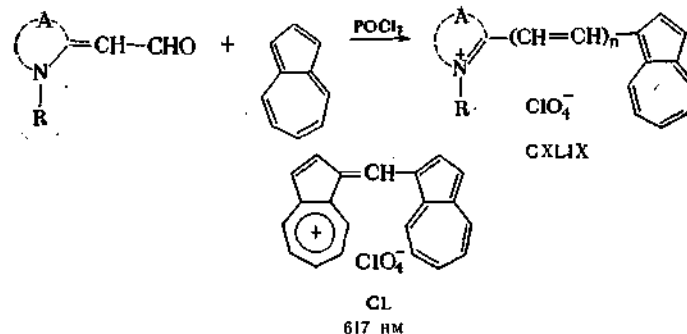
При рассмотрении общей формулы II видно, что любой из элементов IV, V и VI группы может играть роль концевых атомов X или X', во всяком случае теоретически [2]. Совершенно ясно, что и углерод не является исключением при условии, что в одной из крайних канонических форм цианина окажется возможным образование карбониевого иона. По-видимому, самым интересным со-

бытием в процессе развития химии цианинов в последние годы был синтез красителей, в которых один или оба концевых кольца карбоциклические.

К первым примерам красителей такого типа можно отнести цианины, содержащие азуленовые циклы, описанные независимо друг от друга Хафнером и Трейбсом в 1958 г. Несимметричные красители строения CXLIX ( $n = 1$ ) синтезируются по приведенной ниже схеме (A — бензотиазольное, бензоселеназольное или 3H-индольное кольцо); получен краситель такой же структуры, но с  $n = 2$ . Более того, оказалось, что при конденсации азулена с ортомуравьиным эфиром в присутствии хлорокиси фосфора образуется симметричный краситель CL. Это первый пример цианина, у которого катион состоит только из атомов углерода и водорода [296].

Несколько позднее Степанов и Алданова осуществили синтез CL как методом, аналогичным только что описанному, так и другим, основанным на конденсации азулена с азуленовым альдегидом. Авторы рассмотрели также спектры поглощения этих красителей и сравнили их со спектрами соответствующих индолизиновых красителей [297].

Кирби и Рейд также синтезировали ряд красителей типа CXLIX и CL, включая производные последнего, в которых заместители в каждом из двух азуленовых циклов были разные [298]. В литературе описаны также винилологи CL — три- и пентаметинпроизводные [299].

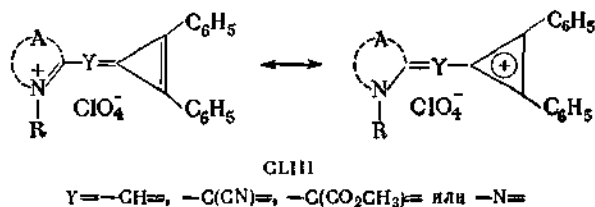
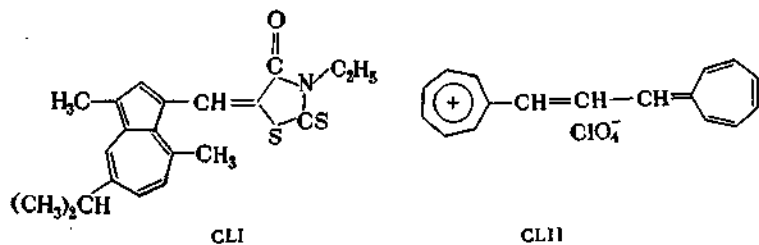


Азуленовый аналог мероцианина CL1 из 5-хлорметилен-3-этилроданина и гваязулена был получен Берлингером [300] почти одновременно с первыми азуленцианинами [296]. Дорофеевко синтезировал азуленцианины (диметиновые), содержащие в качестве второго кольца в молекуле пирилеиновое [301].

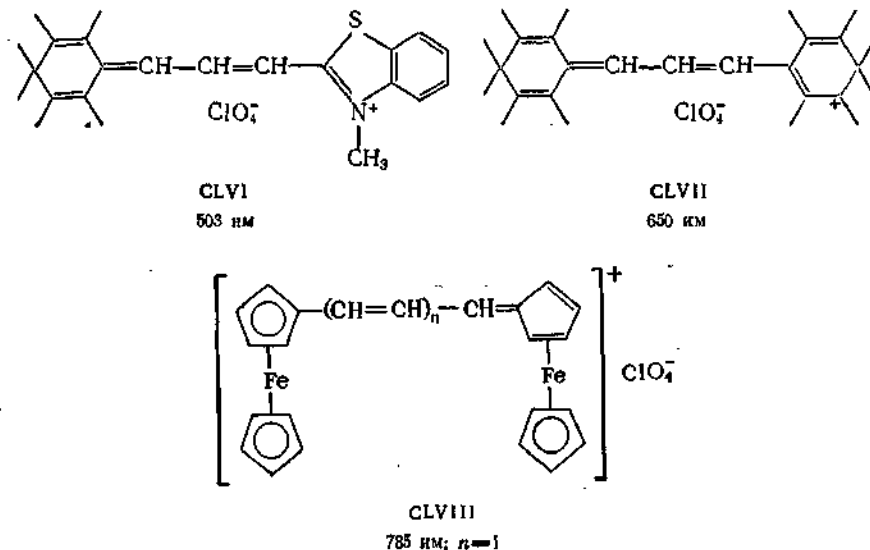
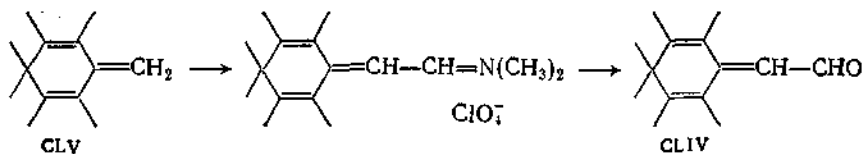
Несколько лет спустя после открытия азуленцианинов Хафнер показал, что в молекулу цианина можно вводить и тропилеиновое кольцо. В результате взаимодействия перхлората метилтропиля, содержащего активную метильную группу, с *n*-диметиламинобен-

зальдегидом получали стироловые красители; с ортомуравьиным эфиром — симметричные триметилцианины CLII [302]. В литературе описаны и другие красители, содержащие тропилиевые кольца [303].

Устойчивость иона тропилия (в соответствии с правилом Хюккеля  $4n + 2$ ) обеспечивается наличием ароматического секстета  $\pi$ -электронов. Сравнительно недавно были получены производные иона циклопропениля ( $n = 0$ ) [304]. Позднее Эйхер и Хансен синтезировали несколько соединений типа CLIII, содержащих в одной из крайних своих резонансных форм такой ион [305]. Представляющие значительный интерес симметричные цианины в этом ряду еще не получены



Формируя ненасыщенные углеводороды по Вильсмейеру, Ютц синтезировал из метилениклогексадиена CLV альдегид CLIV. В результате конденсации этого альдегида с четвертичной солью активного метилпроизводного образуется цианин CLVI; при взаимодействии с углеводородом CLV получается интересный симметричный краситель CLVII, в молекуле которого положительный заряд рассредоточен по всей конъюгированной системе и ни одно из крайних колец не является ароматическим [306]:



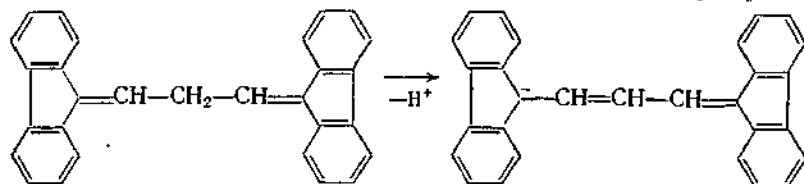
Ютц разработал также способ получения симметричных моно- и триметиновых красителей из ферроцена, которые с известным приближением можно рассматривать как цианины (CLVIII) [307].

Помимо описанных выше красителей, содержащих мезомерный карбониевый ион, существует целый ряд полиметиновых красителей, содержащих мезомерный анион. Эти красители являются настоящими аналогами цианинов, мероцианинов, оксонолов и т. д., поскольку все они содержат  $(p + 1)$   $\pi$ -электронов, рассредоточенных по цепи. Карбониевые красители, например CL, CLII и CLVII, отличаются особым своеобразием, поскольку их молекулы содержат всего  $(p - 1)$   $\pi$ -электронов и лишь удобства ради их все еще относят к полиметиновым [2].

Первый из таких анионных красителей был синтезирован Куном и Фишером, которые получили интенсивно окрашенный в синий цвет раствор, содержащий анион CLX, в результате обработки углеводорода CLIX щелочью в растворе тетрагидрофурана. Разумеется, CLX можно изобразить и в виде альтернативной мезомерной формы с отрицательным зарядом на другом флуореновом кольце [308]. В ряде последующих публикаций Кун сообщил о получении окрашенных анионов из большого числа близких к CLIX по структуре соединений; к ним относятся моно- и пентаметиновые аналоги CLX, а также разнообразные азапроизводные [309].

Вскоре после первой статьи Куна [308] появилась работа Ютца и Амшлера, в которой описывались синтезы таких же анионных красителей, в том числе производных циклопентадиена (CLXI) и индена. Синтез предусматривает конденсацию натрия (или лития) производного соответствующего углеводорода с соединениями типа

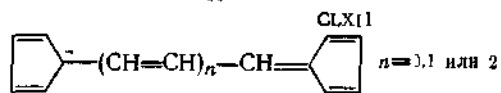
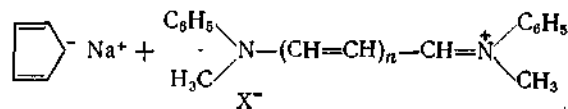
CLXII; были получены и несимметричные соединения [310]



CLXIX

CLX

633 nm



CLXI



CLXIIIa

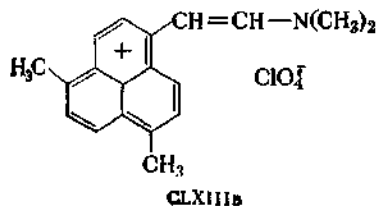
CLXIIIb

Следует отметить и разнообразные гетероциклические производные цикlopentадиена или бензоциклопентадиена (например, CLXIII, Y = O или  $\text{N}-R$ ). Многие из них в настоящее время уже известны. Значения дипольных моментов свидетельствуют о высоком вкладе цвиттерной структуры CLXIIIb, так что эти соединения можно рассматривать как аналоги мероцианинов, в которых вместо обычной кетометиленовой компоненты содержится цикlopentадиеновое кольцо [311].

В статье Хюнига [312] обсуждаются свойства таких цианинов с концевыми карбоциклическими группировками.

Хилл и Баттист [313] приводят дополнительно примеры красителей, содержащих циклопропенилиевое кольцо.

Соединение CLXIIIb, недавно синтезированное Дингволом, можно считать первым в литературе примером полиметина (собственно говоря, гемцианина), принадлежащего к ряду фенолена [314]:



CLXIIIb

CLXIIIb

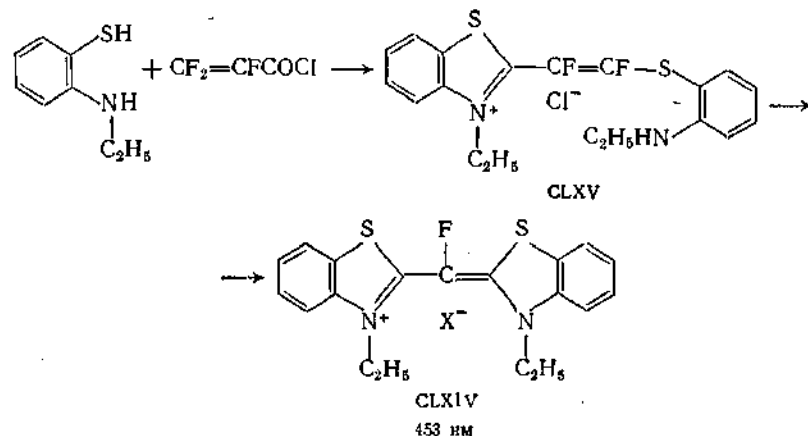
## ВАРИАЦИИ В ПОЛИМЕТИНОВОЙ ЦЕПИ И В АНИОНЕ

### ЗАМЕСТИТЕЛИ В ЦЕПИ

Около 40 лет прошло с тех пор, как были впервые получены триметинцианины, содержащие у углеродного атома в *мезо*-положении алкильную группу. Оказалось, что подобные соединения зачастую обладают улучшенными сенсibiliзирующими свойствами. В полиметиновую цепь вводились и другие заместители, в том числе и двухвалентные, которые присоединялись к двум углеродным атомам цепи (см. стр. 260). Исчерпывающий обзор литературы вплоть до 1959 г. по замещению в полиметиновой цепи был составлен Хамером [4]. В дальнейшем речь пойдет только о наиболее интересных работах, опубликованных уже после появления этого обзора.

Киприанов и Сулейманова исследовали взаимосвязь между электронными свойствами разнообразно замещенных в  $\alpha$ - и  $\alpha,\alpha$ -положениях бензотиазолтриметинцианинов и спектрами этих соединений [315, 316]. В работе Кейнмана рассматривается электронный механизм влияния *мезо*-заместителей в гептаметинцианинах на фотографические свойства этих красителей [317].

Галогены. Галогензамещенные монометинцианины были получены сравнительно недавно, хотя *мезо*-хлор и *мезо*-бромпентаметинцианины известны начиная с 1930 г. (спектры этих соединений были рассмотрены Ежевским [318]), а бромзамещенные триметинцианины — с 1948 г. [4, 319]. Так, например, краситель CLXIV получается конденсацией соли 2-фторметилбензотиазолия с солью соответствующего алкилтиобензотиазолия [320]:



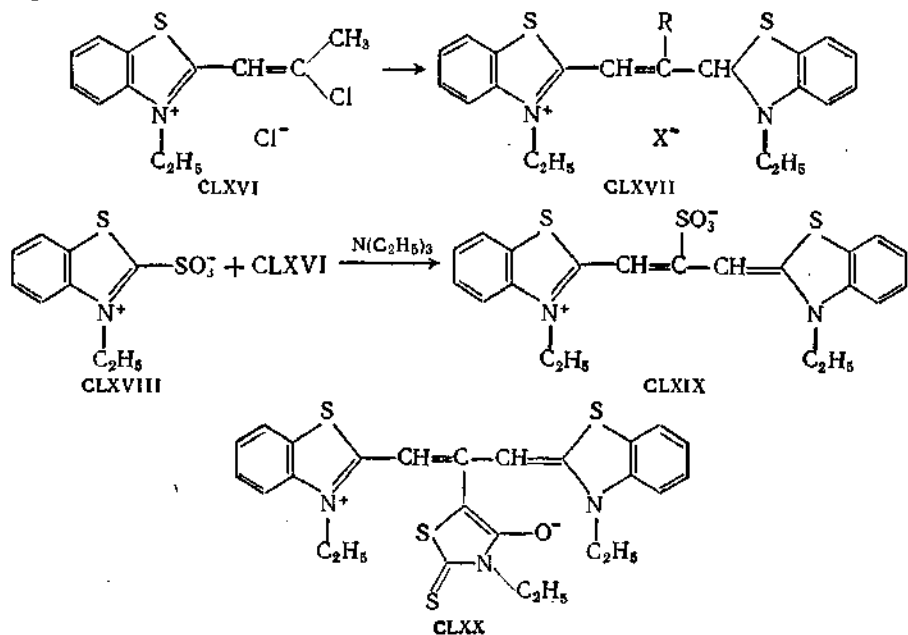
CLXIV

453 nm

Позднее его синтезировали непосредственно из этиламинотиофенола действием на него трифторакрилоилхлорида. Промежуточный продукт CLXV удается выделить, если реакцию проводить

при  $-30^{\circ}\text{C}$  [321]. Были синтезированы и триметин-, и пентаметинцианины с фтором в  $\alpha$ -положении [320]. Монометинцианины, содержащие какие-либо другие галогены в метиновой цепи, до сих пор неизвестны.

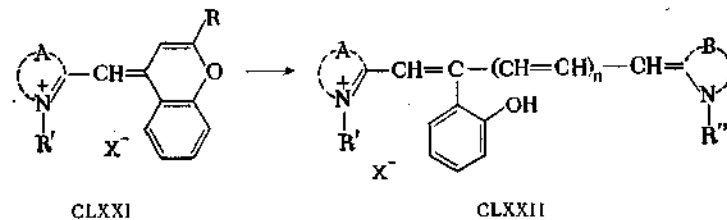
Надо полагать, что краситель, содержащий атом галогена в *мезо*-положении, выделить в неизменном виде невозможно, так как активность такого галогена слишком велика. Этим обстоятельством, видимо, и объясняется происхождение странных веществ, полученных Левкоевым в результате превращений четвертичной хлорпропениллевой соли CLXVI; так, при взаимодействии с четвертичной солью алкилтиопроизводного был получен краситель CLXVII ( $R = -\text{C}_2\text{H}_5$ ), по-видимому, в результате конденсации образовавшегося вначале хлорпроизводного CLXVII ( $R = \text{Cl}$ ), которая сопровождалась выделением этантиола. В результате взаимодействия CLXVI с бетанном CLXVIII в присутствии триэтиламина в растворе этанола был получен, наряду с другими веществами, многие из которых оказались настолько неустойчивыми, что выделить их не удавалось, краситель CLXVII ( $R = \text{OC}_2\text{H}_5$ ); в растворе хлороформа, однако, основным продуктом реакции оказался краситель CLXIX. Группа  $\text{SO}_3$  в молекуле этого красителя оказалась настолько активной, что при действии на него, например, метилата натрия и анилина были получены соответственно красители CLXVII ( $R = \text{OCH}_3$  и  $\text{NHC}_6\text{H}_5$ ), а в результате конденсации с этилроданином образуется голополярный трициклический краситель CLXX [322]:



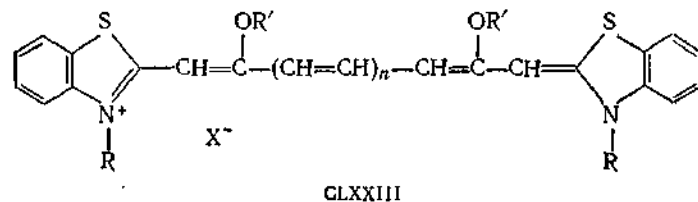
**Циклоалкильные группировки.** Нойнхоффер и Бог синтезировали бензотиазолтриметинцианин, содержащий в *мезо*-положении циклопентильный остаток; этот краситель хорошо агрегирует и обладает свойствами активного сенсibilизатора, так что можно предполагать, что циклоалкильная группа выведена из плоскости расположения всей остальной молекулы [323]. В дальнейшем Хейфец и Свешников получили красители, содержащие в качестве заместителей остатки циклопропила, циклобутила и циклогексила [324].

**Арильные группировки.** В литературе о *мезо*-фенилпиридокарбоцианинах и индокарбоцианинах рассмотрены вопросы, связанные с пространственными затруднениями, возникающими в молекулах этих соединений [325].

Толмачев и Щеглова наблюдали образование *о*-гидроксифенилзамещенных красителей в результате превращений бензопирилийцианинов, сопровождающихся раскрытием гетерокольца. Так, например, при конденсации CLXXI,  $R = \text{H}$ , с четвертичной солью 2-метилпроизводного получается пентаметинцианин CLXXII,  $n = 1$ , в то время как из CLXXI,  $R = \text{Cl}$ , и какого-либо *о*-алкиламинотиофенола триметинцианин CLXXII,  $n = 0$  [326]:



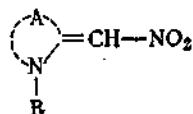
**Алкоксигруппировки.** Русские исследователи разработали способы получения ряда гепта-, нона- и ундекаметинцианинов с алкоксигруппами в качестве заместителей у  $\beta$ - и  $\beta'$ -углеродных атомов (CLXXIII,  $n = 1, 2$  или  $3$ ) [327]. При взаимодействии метинцианина (CLXXIII,  $n = 1$ ) с аммиаком или амином происходит замещение одной из алкоксигрупп на аминогруппу [328]:



Три- и пентаметинцианины, содержащие в  $\beta$ -положении заместитель типа  $-\text{Y}(\text{CH}_2)_n \text{SO}_3^-$  (где  $\text{Y} = \text{O}$  или  $\text{S}$ ), были предложены в качестве сенсibilизаторов [329].

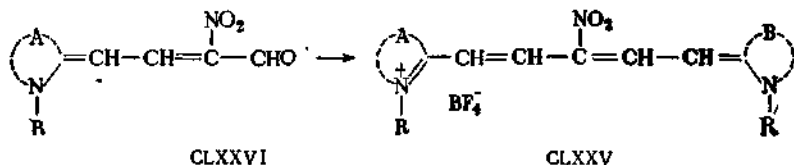
**Ацильные группировки.** Таки показал, что при взаимодействии четвертичной соли 2-метилпроизводного с ортомуравьиным эфиром и уксусным ангидридом образуется не только тиазолтриметинцианин, но и побочный продукт —  $\alpha$ -ацетилтриметинцианин. Это же соединение получается в результате ацетилирования уксусным ангидридом незамещенного красителя [330].

**Нитрогруппы.** Ристер показал, что четвертичная соль соответствующего 2-алкилтиопроизводного реагирует с нитрометаном с образованием нитрометиленового основания CLXXIV, которое обычными методами можно превратить в  $\alpha$ -нитротриметинцианин [331]:



CLXXIV

Рейхардт вновь исследовал процесс образования  $\gamma$ -нитропентаметинцианина (CLXXV, A = B) в результате конденсации четвертичной соли метилпроизводного с нитромалоновым альдегидом. Ему удалось, проводя реакцию в растворе этанола в присутствии пиперидина, выделить промежуточный продукт CLXXVI, который он идентифицировал как мероцианин нового типа; в результате взаимодействия этого соединения со второй молекулой четвертичной соли образуется пентаметинцианин [332]:

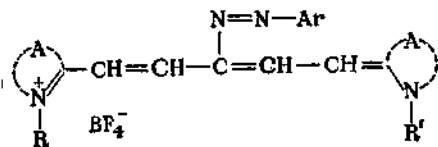


CLXXVI

CLXXV

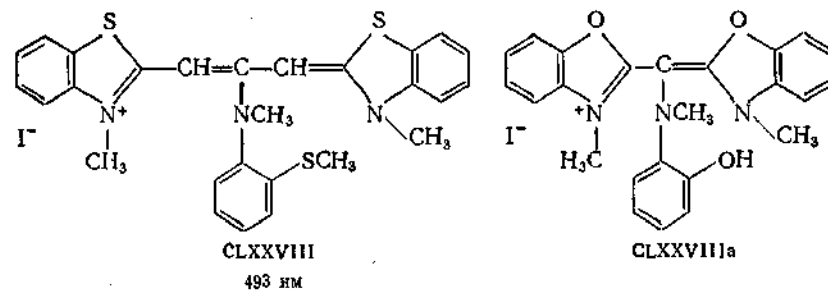
**Азогруппы.** Трейбс и Циммер-Геллер показали, что триметинцианин вступает в реакцию азосочетания с солью арилдиазония; реакция при этом проходит за счет метиленовой группы в  $\alpha$ -положении [333]. Существует и другой метод получения красителей этого типа [334].

$\gamma$ -Арилазопентаметинцианин (CLXXVII) получается конденсацией четвертичной соли соответствующего метилпроизводного с арилгидразоном  $ArNHN=C(CHO)_2$ ; никаких промежуточных продуктов выделить при этом не удается [335]



CLXXVII

**Прочие заместители.** Бабичев и Киприанов показали, что соединение VII, полученное в результате конденсации бензотиазольного метиленового основания с иодистым метилом, содержит активную метильную группу. В результате взаимодействия его с сульфобетанином типа CLXVIII образуется мезо-замещенный краситель CLXXVIII [336]:



CLXXVIII

493 nm

CLXXVIIIa

Тривиальными методами синтезированы 3-пиридил- и 4-пиридилзамещенные в мезо-положении триметинцианины (а также мероцианины). Спектры поглощения симметричных  $N,N'$ -диэтилбензотиазольных и мезо-фенилзамещенных красителей оказались между собой сходными, а сенсбилизирующее действие у первых из них более слабым.

В спектрах красителей, содержащих кватернизованные остатки пиридила, наблюдается батохромный сдвиг и уменьшение интенсивности, а сенсбилизирующее действие оказалось значительно более слабым; это обстоятельство свидетельствует о наличии значительных пространственных затруднений в молекулах четвертичных пиридилсодержащих красителей [337].

Среди  $\alpha$ -замещенных триметинцианинов, изученных Киприановым и Сулеймановой, некоторые содержали кватернизованный остаток пиридина; в соответствующих спектрах поглощения наблюдался гипсохромный сдвиг и пониженная интенсивность [316].

Сыч и Уманская рассмотрели вопрос о том, какое влияние на поглощение света оказывает введение различных электроотрицательных заместителей в  $\alpha$ - и  $\alpha,\alpha'$ -положения тиазолтриметинцианинов [338].

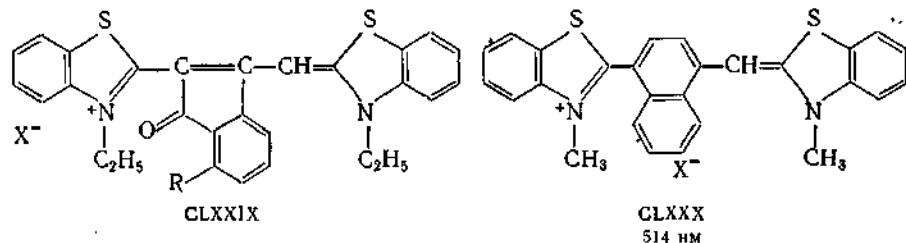
Ягупольский, продолжая свои работы по синтезу цианинов, содержащих фтор в качестве заместителей в цепи [320, 321], получил  $\alpha$ -фтор- и  $\alpha,\beta$ -дифторзамещенные триметинцианины. В спектрах поглощения  $\alpha$ -фторзамещенных наблюдается батохромный сдвиг, в спектрах  $\beta$ -фторзамещенных — гипсохромный. Синтезированы также и  $\beta$ - $CH_2F$ -замещенные триметинцианины [339].

Вайндлик и Штейнмаус обнаружили, что при действии триэтиламина на иодид 3-метилбензоксазолия образуется замещенный монометинцианин CLXXVIIIa [340].

## ЦЕПИ, ВКЛЮЧАЮЩИЕ ЦИКЛИЧЕСКИЕ ГРУППИРОВКИ

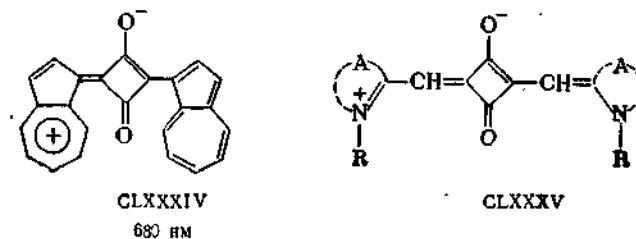
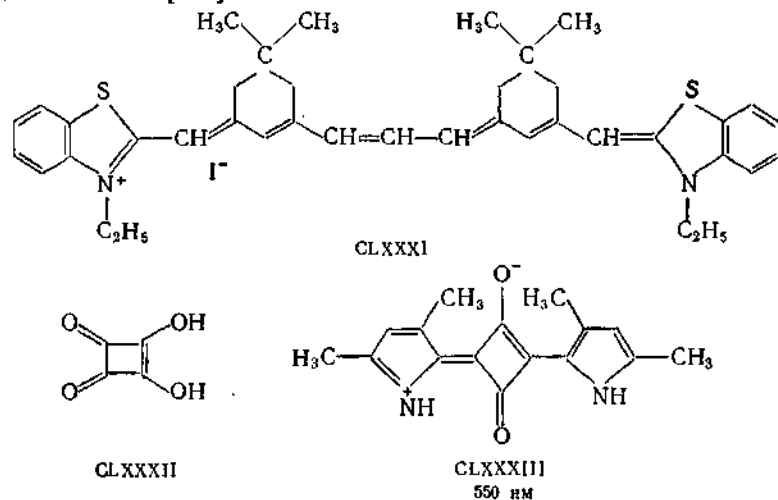
## Цепи, содержащие карбоциклы

Цепи с инданоновыми кольцами. Джеффри показал, что триметинцианины (и мероцианины), содержащие в мезо-положении *o*-карбокисфенильный остаток, циклизуются в присутствии уксусного ангидрида с образованием красителя структуры CLXXXIX [341]:



Цепи с нафталиновыми кольцами. Киприанов и Шулежко синтезировали краситель CLXXX, а также изомерный ему, в котором промежуточная цепь включена в состав нафталинового кольца (в положении 1,5); этот краситель поглощает в области более коротких длин волн [342].

Цепи с циклогексеновыми кольцами. Для синтеза полиметинцианинов с длинной (до 13 метиновых звеньев) цепью в настоящее время наибольшее применение находит способ, предусматривающий включение в молекулу одного или двух  $\beta,\delta$ -неопентиленовых мостиков. Строение и свойства этих красителей были описаны Брукером и Виттумом [1, с. 204; 345], а обзор патентов составлен Хармером [4]. Корбен рекомендует для приготовления фотоэмульсии с максимальной чувствительностью на 1060 нм использовать краситель CLXXXI [344]:

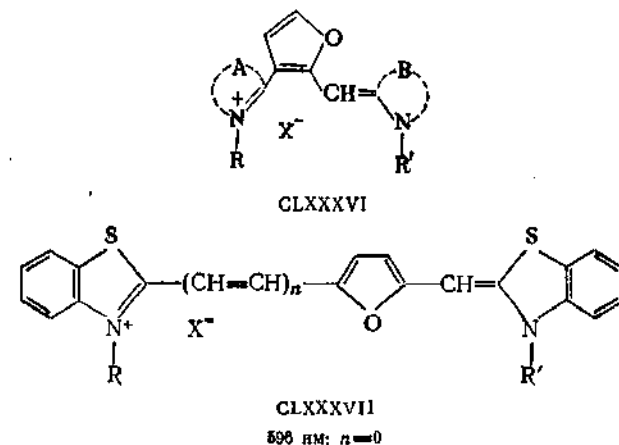


Цепи с циклобутеновыми кольцами. Трейбс и Якоб обнаружили, что «квадратная кислота» CLXXXII конденсируется с пирролами; при этом образуется краситель CLXXXIII [345]. Вслед за этим Зигенбейн и Шпренгер показали, что в результате взаимодействия «квадратной кислоты» с азуленом получается CLXXXIV, а с четвертичной солью соединения, содержащего активную метильную группу, — красители строения CLXXXV [346]. Хотя все эти красители выглядят как цианины голополярного типа (с мезо- $O^-$ ), содержащие дополнительный  $\alpha,\alpha'$ - или  $\beta,\beta'$ -CO-мостик, Дэне и Леопольд не находят достаточно серьезных оснований для того, чтобы считать их цианинами [347].

## Цепи, содержащие гетероциклы

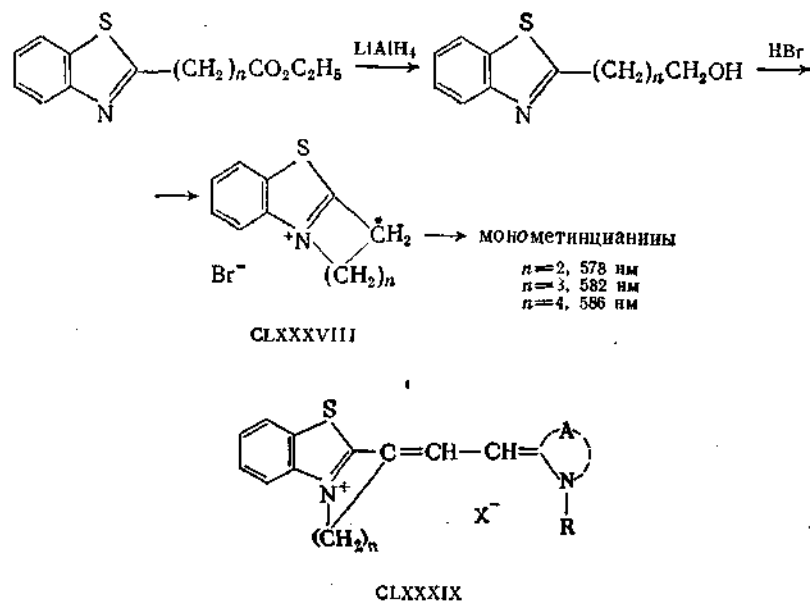
Фикен и Кенделл разработали синтетические методы получения цианинов, содержащих гетерокольцо (например, фурановое, тиофуновое или дигидропирановое), конденсированное с двумя углеродными атомами полиметиновой цепи (CLXXXVI); рассмотрены и спектры соответствующих красителей [348].

Киприанов и Шулежко синтезировали пента- и гептаметинцианиновые красители CLXXXVII, в которых все четыре углеродных атома фуранового кольца включены в полиметиновую цепь [349]



## Красители с N, α-мостиком

Четвертичные соли типа CLXXXVIII были впервые синтезированы способом, рекомендованным Бабичевым и Неплюевым [350]. Авторы опровергли свои прежние сообщения о том, что эти соединения можно получать конденсацией 2-метилбензотиазола с алкилендибромидом. Из CLXXXVIII, действуя соответствующими реагентами, получают красители CLXXXIX (реакция проходит за счет метиленовой группы, обозначенной звездочкой), а также мостиковые стироловые и мероцианины:

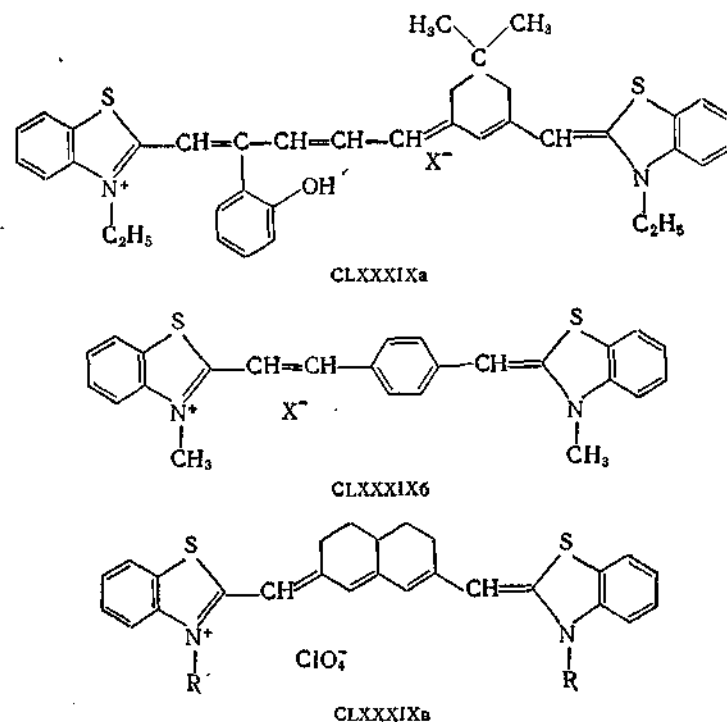


В дальнейшем были синтезированы красители из четвертичных солей подобных же циклических соединений — производных тиазола [351], бензимидазола [261, 352], тетразола [262] или 3*H*-индола [353]. Красители, содержащие в молекуле гетероатом вместо одной из метиленовых групп, были рассмотрены ранее (см. стр. 243).

Принцип синтеза цианинов с оксифенильным заместителем в полиметиновой цепи, образующимся в результате раскрытия пиридинового кольца в красителе CLXXI, был положен в основу новых синтезов сложных мостиковых нонаметицианинов, например CLXXXIXa [354].

Киприанов и Шулежко синтезировали ряд пентаметицианинов, в которых цепь проходит либо через бензольное кольцо (как, например, в CLXXXIXб), либо таким же образом — через нафта-

линовое (1,4), либо, наконец, — через антраценовое (9,10) [355]:



Новый тип красителей с углеводородным мостиком, например CLXXXIXв, получил Толмачев; он поглощает при 749 нм, т. е. примерно в той же области, что и немостиковые красители [356].

Обзор способов получения красителей из «квадратной кислоты» [345—347] был составлен Шпренгером и Цигенбейном [357], а дополнительные материалы по этому вопросу приведены Трейбсом и Якобом [358].

Недавно были описаны красители, аналогичные CLXXXVII, но содержащие вместо фуранового тиофеновое кольцо. Оказалось, что такая вариация структуры сопровождается батохромным сдвигом [359].

## АЗАЦИАНИНЫ

Цианины, в которых одна или несколько метиновых групп заменены азотом, широкого применения в фотографии не нашли, так как при этом сенсibilизирующая способность в большинстве случаев падает [4, гл. XII; ХСК, т. II, с. 1352—1354]. Тем не менее интерес к этим красителям поддерживался двумя обстоятельствами.

Во-первых, некоторые из них, особенно  $\alpha,\beta$ -дiazатриметинцианины и diaзастириловые красители, часто предлагались в качестве красителей для текстильных изделий\*. Во-вторых, азиацианины представляют теоретический интерес в связи с изменениями, которые происходят в спектрах при замене метиновой группы атомом азота. Найдены закономерности, которые, подобно правилам Нота [360] и Дьюара [361], позволяют предсказывать эффекты, вызываемые такими структурными изменениями. Некоторые из авторов [362—364] рассматривали влияние замены метиновой группы азотом на поглощение света, уже руководствуясь этими правилами. Никитин обсуждал эти эффекты, пользуясь теорией возмущений линейной металлической модели [365].

Нот и Вильямс [366] использовали величину смещения максимумов поглощения при замене  $-\text{CH}=\text{N}-$  на  $-\text{N}=\text{N}-$  в ряду триметинцианинов для характеристики  $\pm M$ -эффекта в различных гетероциклических системах. Результаты, в общем, находятся в хорошем соответствии с данными, полученными при рассмотрении брукеровской девиации [367].

Уже после выхода в свет тома II ХСК синтезированы новые азаметинцианины, описанные ниже.

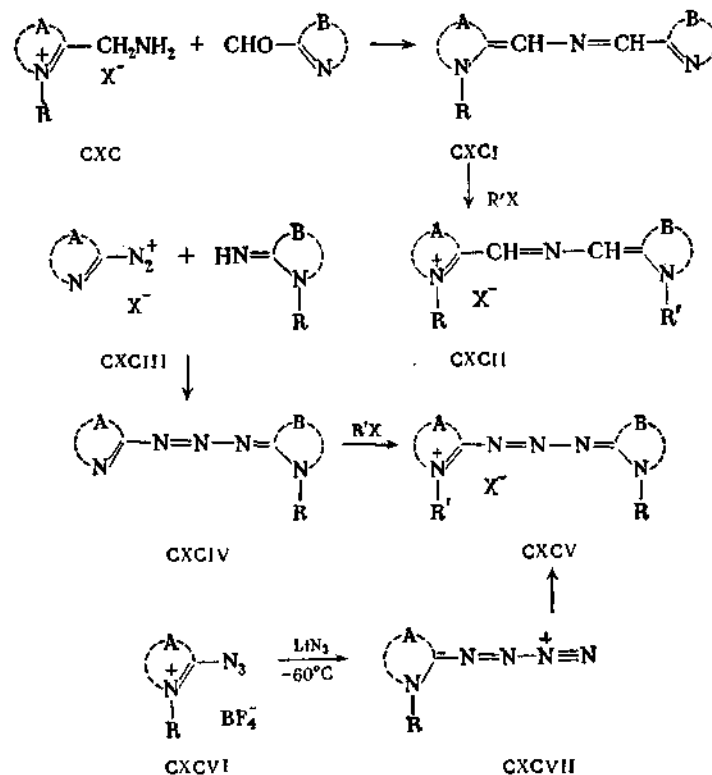
### Азатриметинцианины

Киприанов и Вербовская получили  $\beta$ -азатриметинцианины конденсацией четвертичной соли аминотетраметилпроизводного СХС с гетероциклическим альдегидом, с исследующей кватернизацией полученного азиацианинового основания СХСІ. Симметричные красители СХСІІ получались просто нагреванием СХС в растворе пиридина [368].

Для синтеза триазаметинцианинов разработано несколько методов. По одному из них [369] diaзониевая соль СХСІІІ сочетается с гетероциклическим 2-аминопроизводным, образуя триазен СХСІV, который затем кватернизуется (см. также [370]). По другому способу СХСV получается в результате взаимодействия четвертичной соли азидопроизводного СХСVІ с азидом лития при 20—30°C; при температуре более низкой удается выделить промежуточное соединение, которому приписана структура СХСVІІ.

Конденсация СХСVІІ с СХСVІ приводит к образованию несимметричных красителей СХСV [371]. Эти красители устойчивы к действию кислот и разрушаются в присутствии оснований, даже амиака. В безводной среде они выдерживают 8-часовое нагревание при 200°C; в присутствии воды разлагаются с образованием азамометинцианина (с хорошим выходом). Предложены и другие методы получения триазакрасителей СХСV [372].

\* Многочисленные патенты, посвященные этим красителям, здесь не приводятся.



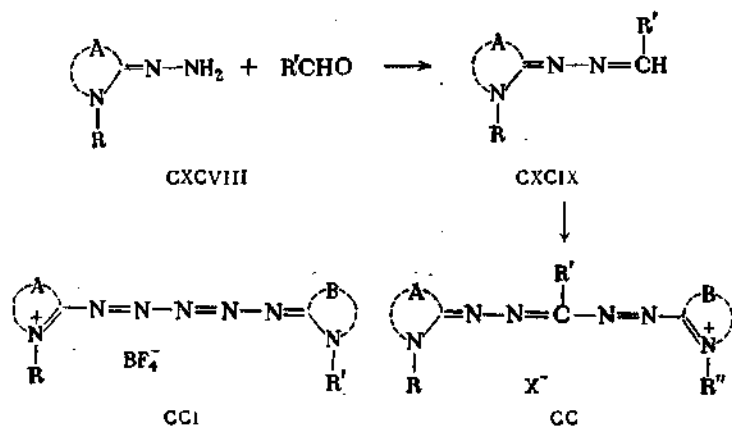
### Азапентаметинцианины

Дядюша синтезировал  $\gamma$ -азапентаметинцианины действием амиака на четвертичную соль ацетанилидовинилпроизводного.  $\alpha,\alpha'$ -Диазапентаметинцианины можно получить из 1,1,3,3-тетраметоксипропана и четвертичной соли 2-аминопроизводного (см. синтез пентаметинцианинов, стр. 216 [364]).

Хюниг для синтеза азина СХСІХ предложил проводить конденсацию гетероциклических гидразонов с альдегидами (включая формальдегид); в результате взаимодействия этого азина еще с одной молекулой СХСVІІІ (не обязательно идентичной с предыдущей) в присутствии окислителя (например, ацетата свинца) получается тетраазапентаметинцианин (СС) [373]. Промежуточный продукт СХСVІІІ можно использовать и для синтеза пентаазаметинцианинов (ССІ). Если реакция проводится в присутствии нитрита натрия и тетраацетата свинца, то образуются симметричные красители, в то время как при взаимодействии с четвертичной солью СХСVІ получается несимметричный [374]. Эти красители неожиданно оказались термически довольно устойчивыми и только

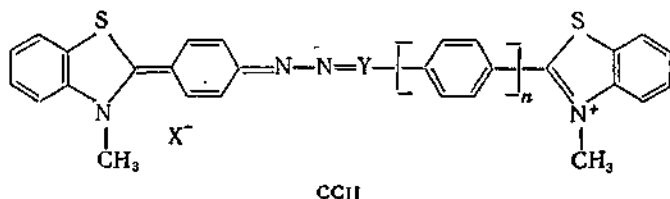


при 110°C образуют смесь триазатриметинцианинов и азамонометинцианинов



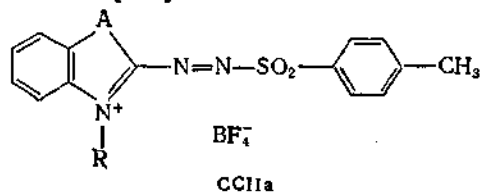
#### Разные азацианины

Киприанов описал способы получения диаза- и триазаполиметинцианиновых красителей, содержащих в цепи одно или два бензольных кольца (ССII, Y = CH или N; n = 0 или 1) [369, 375]



Обзор синтезов азацианинов составлен Балли [376].

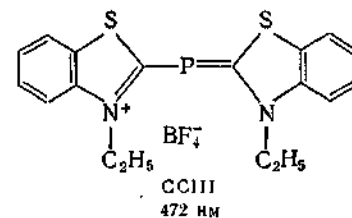
Новый способ получения  $\alpha,\beta$ -диазатриметинцианинов предусматривает конденсацию четвертичной соли какого-либо арилсульфонилазопроизводного (ССIIa) с четвертичной солью соединения, содержащего активную метильную группу [377]. При взаимодействии ССIIa с гетероциклическим 2-аминопроизводным образуется триазатриметинцианин [378]



Хюнигом описаны синтезы пентаазапентаметинцианинов [374, 379] и разнообразные превращения этих красителей [380].

#### ЦИАНИНЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ДРУГИЕ ГЕТЕРОАТОМЫ В ЦЕПИ

Соединения с трехвалентным фосфором в цепи были синтезированы лишь в 1964 г., и то только в ряду монометинцианинов. Димрот и Хофман обнаружили, что в результате взаимодействия фторбората 2-хлор-3-этилбензотиазолия с три(гидроксиметил)фосфином  $P(CH_2OH)_3$  в растворе диметилформаида в присутствии органического основания образуется краситель ССIII. Таким же образом был получен и аналог этого соединения — производное хинолина, а также некоторые несимметричные красители [38]



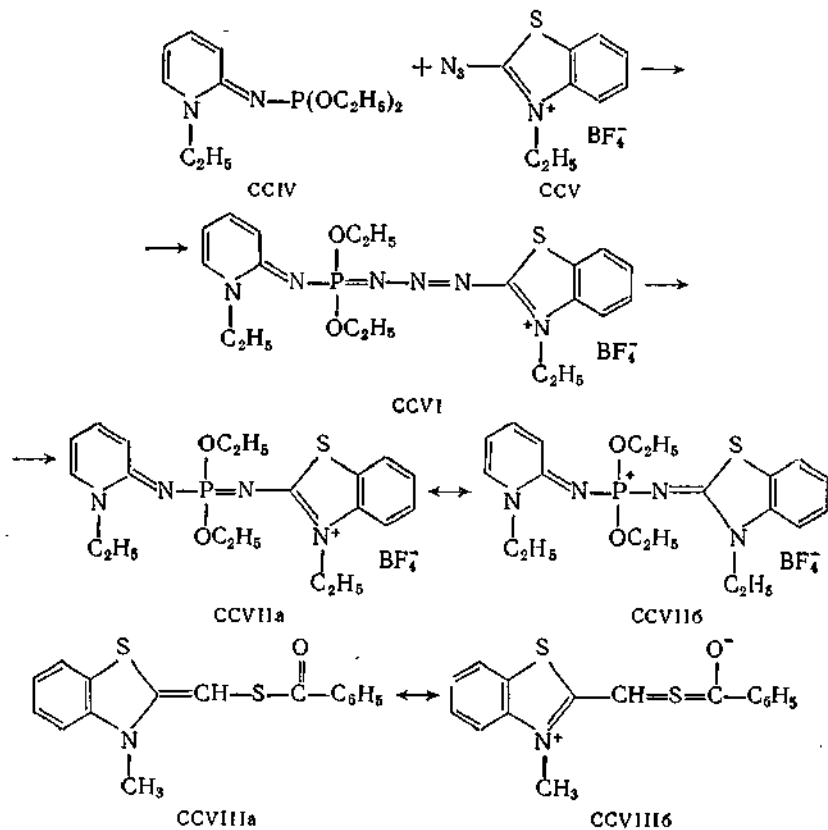
Олмен по данным рентгеновского анализа установил, что катион ССIII имеет почти плоское и симметричное строение; длина обеих P—C-связей одинакова. Это обстоятельство подтверждает наличие характерной именно для цианинов мезомерии (в которой участвует один из *p*-электронов атома фосфора) [382]. В 2-хинолинпроизводных, однако, копланарность гетероколец в значительной степени нарушена из-за пространственных затруднений, обусловленных водородными атомами в положении 3,3'; обнаруживаются и небольшие различия в длинах связей, свидетельствующие о препятствиях резонансу [383].

По другому способу ССIII получается конденсацией хлорбензотиазолиевой соли с трис(триметилсилил)фосфином. Из соответствующих арсинов был получен мышьяковый аналог ССIII. В спектрах наблюдался батохромный ( $\lambda_{\text{макс}} = 491 \text{ нм}$ ) и гипсохромный сдвиг по сравнению с ССIII [384].

Кабачник синтезировал аналоги азацианина, содержащие формально пятивалентный атом фосфора. При действии фосфористого производного ССIV на четвертичную соль азида ССV получается тетраазакраситель ССVI желтого цвета, который при высокой температуре разлагается с образованием бесцветного диазасоединения ССVII. В этом случае, помимо обычной для цианина мезомерии, возможны другие канонические формы, например ССVIIб [385].

Нот показал, что в соединениях ССVIIIa существует резонанс с дипольной структурой ССVIIIб, подобный мезомерии мероцианинового типа. Таким же образом передает эффект сопряжения атом серы в среднем кольце родацианинового трициклического красителя (стр. 282). Неудачей закончились попытки синтезировать аналог цианина, содержащий атом серы вместо группы  $-CH=CH-$ , так как во всех случаях происходило вытеснение

серы. Вместо красителей с группировкой  $-\text{CH}=\text{S}-\text{CH}=\text{CH}-$  в цепи, как это было задумано, получались содержащие группу  $=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$  [386]. Не удалась и замена метиновой SiR-группой



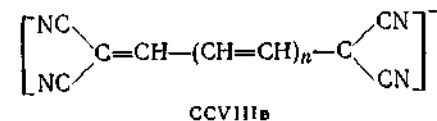
### АНИОНЫ

Анионы в цианинах изучались не столь подробно, как катионы, так как считалось общепризнанным, что природа аниона мало сказывается на сенсibiliзирующих свойствах. Натансон и Сенникова все же исследовали влияние аниона на адсорбцию красителя нитратом серебра; вариации в анионной части, по-видимому, влияют на степень полимеризации красителей, склонных к агрегированию [387].

Красители, выделенные в виде циклогексансульфонатов и бутансульфонатов, обладают лучшей растворимостью в воде и этаноле [388]. Приводятся и данные об использовании ионообменных смол для превращения, например, иодидов или перхлоратов красителей в более растворимые в воде хлориды [389].

Огата получил соли цианинов с карбоновыми кислотами [390]. Хишики синтезировал различные цианинэритрозинаты [391]. Франк показал, что пикраты цианинов обладают большей растворимостью в воде и отличаются повышенной сенсibiliзирующей способностью [392]. Получены патенты на применение тетрахлорауратов цианина в качестве эмульсионных стабилизаторов или сенсibiliзаторов [393].

Хишики синтезировал некоторые цианины с анионом типа CCVIIIb ( $n = 0$ ) [394]:



## МЕРОЦИАНИНЫ И РОДСТВЕННЫЕ КРАСИТЕЛИ

В настоящем разделе речь пойдет о наиболее интересных исследованиях, посвященных исключительно мероцианинам; материалы, уже опубликованные в обзоре Хамера [4, гл. XIV], обсуждаться не будут.

### ЦИКЛИЧЕСКИЕ КАРБОНИЛЬНЫЕ КОМПОНЕНТЫ

#### Традиционные соединения

**Пиразолиноны.** Для получения мероцианинов, помимо широко известного 3-метил-1-фенилпиразолин-5-она (реакция проходит за счет метиленовой группы в положении 4), стали применять и другие соединения: соответствующее 3-гидроксиметильное производное (вместо 3-метильного) [395], а также содержащие вместо фенила 5- и 6-бензотиазолильные остатки [396] или 1,2,4-триазинильный [397].

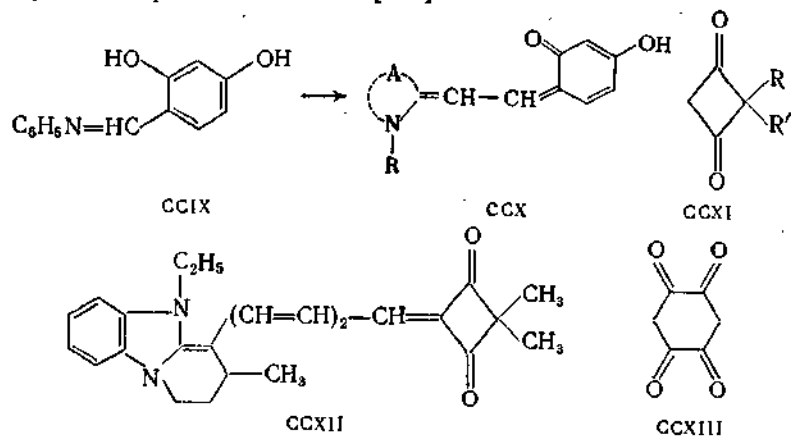
**Роданины.** Мероцианины получались из роданинов, содержащих следующие заместители в положении 3: 5- или 6-бензотиазол или 2-бензотиазолметил [398], аминогруппу (и  $-\text{N}=\text{CHR}$  и т. д.) [399],  $-(\text{CH}_2)_5\text{CO}_2\text{R}$  [400],  $-(\text{CH}_2)_n-\text{NR}_2$  (также и в других кетометиленовых циклах) [401] и бензоил [402].

**Тиогидантоины.** В 2-тиогидантоиновое кольцо (в положение 3) мероцианинов вводилась и бензоильная группа [403].

#### Соединения нового типа

**Карбоциклы.** Промежуточный продукт CCIX получается конденсацией резорцина с  $N,N'$ -дифенилформамидином. Из него в результате взаимодействия с четвертичной солью метилпроизводного

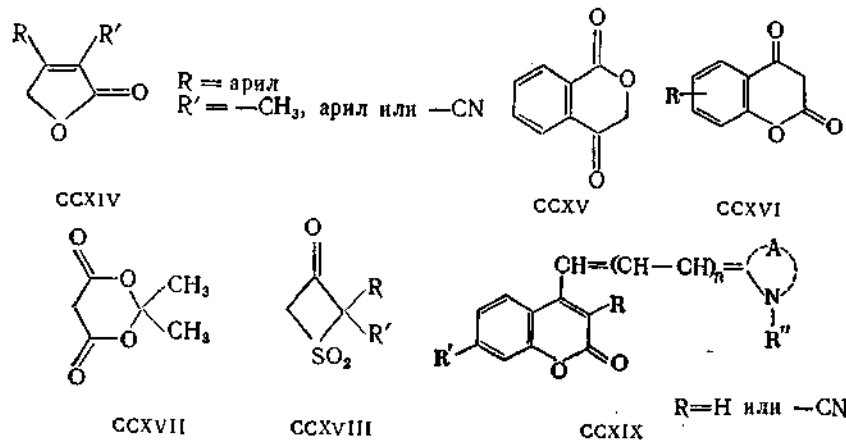
образуются мероцианины ССХ [404]:



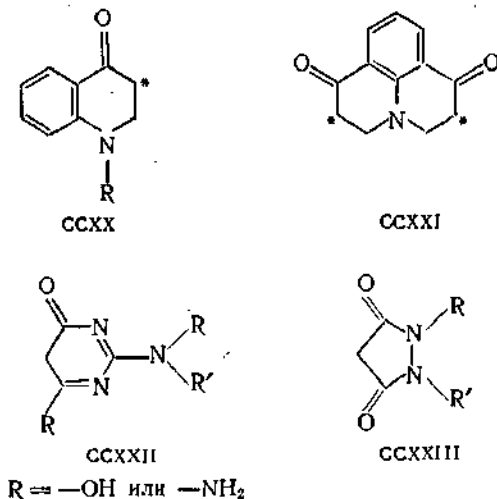
Из 1,3-циклобутандиона (ССХI), содержащего активную метиленовую группу, можно получить мероцианины [405]; красители типа ССХII были предложены в качестве индикаторов полярности растворителей (стр. 276) [406].

В циклогексантетроне (ССХIII) активны обе метиленовые группы, поэтому возможен синтез как моно-, так и бисмероцианов; полученные красители являются фотодесенсибилизаторами [1, 407].

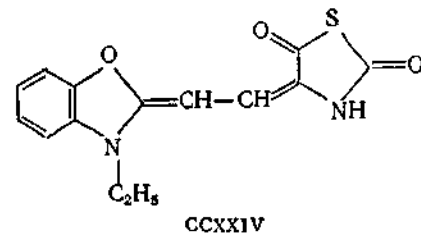
**Гетероциклы с кислородом и серой.** Красители синтезировались из ряда соединений, содержащих активную метиленовую группу: ССХIV [408], ССХV [400], ССХVI [410], ССХVII [411] и ССХVIII [412]. При  $R=R'=H$  в 3-тиетанон-1,1-диоксиде (ССХVIII) появляется вторая активная метиленовая группа. В 4-метилкумарине метильная группа активна и могут быть получены мероцианины типа ССХIX [413]:



**Азотсодержащие гетероциклы.** В ССХХ и ССХХI (а также в аналоге ССХХ с мышьяком вместо азота в молекуле) метиленовые группы, отмеченные звездочками, активны, но получены были только бензилиденовые производные в результате конденсации с *l*-диметиламинобензальдегидом [414]



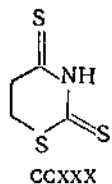
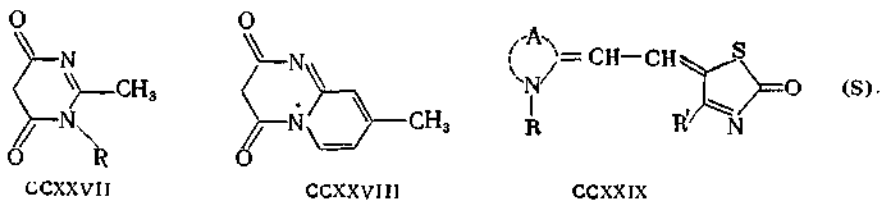
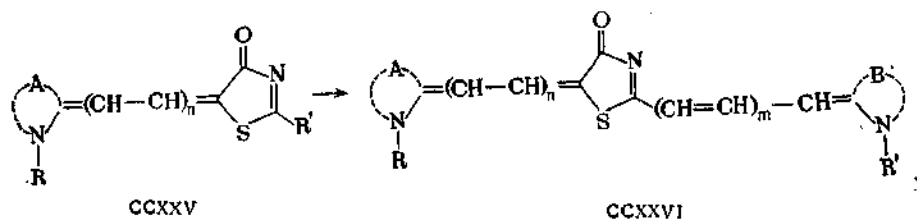
Для синтеза мероцианинов использовались производные пиридина (ССХХII) [415] и 3,5-пиразолидиндионы (ССХХIII) [416]. Азотсодержащие гетероциклы с кислородом или серой. Обер синтезировал 2,5-тиазолидиндион и из него мероцианин ССХХIV [417]



Описаны и мероцианины ССХХV из 2-тиазолин-4-она [418, 419], если  $R=CH_3$ , можно получить трициклические красители ССХХVI. Используются для этой цели и другие кетометиленовые основания, например ССХХVII и ССХХVIII [419].

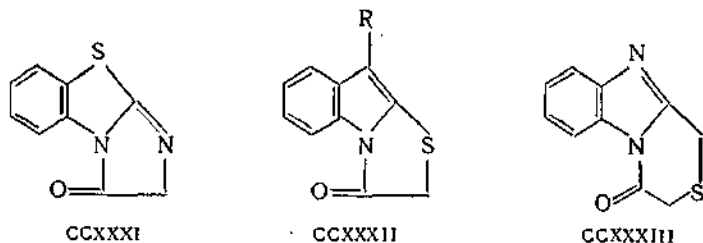
Нотт обнаружил, что из 2-гидрокси- и 2-меркаптоптиазолов могут быть получены мероцианины ССХХIX, производные таутомерного 3-тиазолин-2-она. Описаны превращения этих мероцианинов

в трициклические красители [420]



Из 1,3-тиазин-2,4-дитиона (CCXXX) [421] получено соответствующее *n*-диметиламинобензильденное производное.

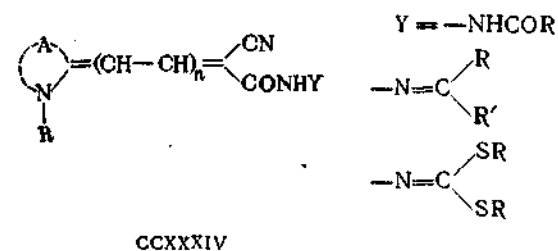
К числу конденсированных циклических систем, содержащих активную метильную группу, которые использовались для получения мероцианинов, относятся CCXXXI [422], CCXXXII [423] и CCXXXIII [424]:



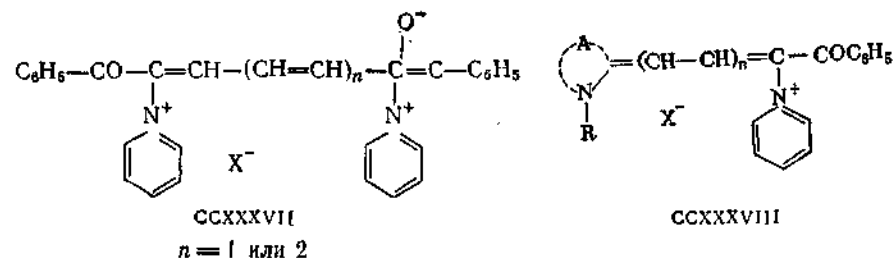
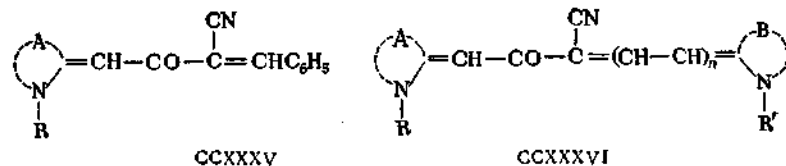
#### НЕЦИКЛИЧЕСКИЕ КАРБОНИЛЬНЫЕ КОМПОНЕНТЫ

Описаны мероцианины, в которых карбонильная группа находится вне цикла. Деффин и Кенделл, например, синтезировали некоторые из красителей CCXXXIV из цианоацетогидрази-

дов [425]:



При конденсации гетероциклического метиленового основания с хлористым 2-цианоацетилом получают красители CCXXXV; по другому способу эти красители синтезируются из цианоацетилметиленового производного гетероцикла и альдегида [426]. Были синтезированы и красители усложненной структуры CCXXXVI [427].



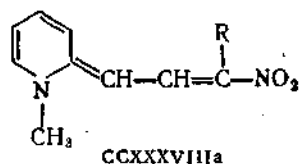
Описаны способы получения новых оксонолов CCXXXVII из солей фенацилпиридиния [428]. Подобные же красители, а также мероцианины CCXXXVIII и красители, в которых бензойная группа заменена циано- или бензотиазольной, приведены в ряде патентов [420].

Мероцианины, в которых роль кетометиленовой компоненты играет цианоацетамидная группа, описаны первыми [4, гл. XIV, разд. 13], затем был осуществлен синтез соответствующих тио- и селенацетамидопроизводных [430].

Новые типы мероцианинов получены: а) из цианметилсульфонов  $\text{NCCH}_2\text{SO}_2\text{R}$  в качестве активных метиленовых компонент [431];

б) из ненасыщенного нитроамина  $(\text{CH}_2)_2\text{NCH}=\text{CRNO}_2$  конденсацией с четвертичной солью активного метилпроизводного,

в результате которой образуется, например, ССXXXVIIIa [432]:

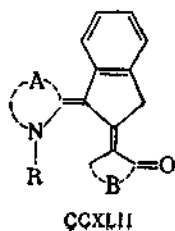
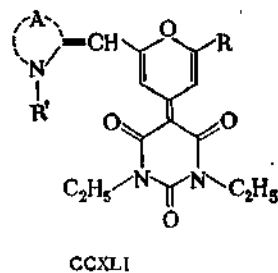
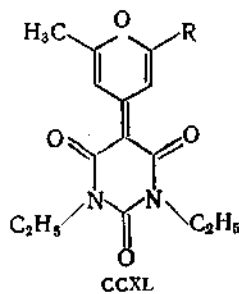
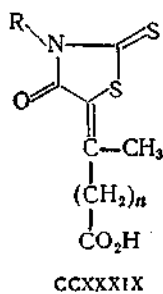


#### ВАРИАЦИИ В ПОЛИМЕТИНОВОЙ ЦЕПИ

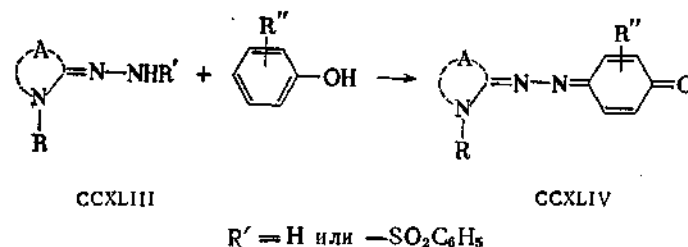
Сытник изучал красители, содержащие электронодонорные заместители (алкил-, алкокси-, amino- и др.) в  $\beta$ -положении диметиновой цепи по соседству с роданиновым кольцом. Во всех случаях обнаруживается гипсохромный сдвиг по сравнению со спектрами незамещенных красителей [433]. Бензотиазолроданиновые красители с  $\beta$ -этоксигруппой в диметиновой цепи были предложены в качестве сенсбилизаторов для зеленой области в цветных пленках [434].

Мероцианины с заместителями  $\beta$ - $(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$  получались конденсацией промежуточного продукта ССXXXIX (из, например, левулиновой кислоты и 3-этилроданина) с четвертичной солью алкилтиопроизводного [435].

Некоторые мероцианины с циклами в цепи описаны Брукером. Например, при взаимодействии производного 4-пирона с кетометиленовым основанием или малонитрилом образуется ССXL; метильная группа в этом соединении активна; соответственно далее получают красители ССXLI. Если и  $\text{R}=\text{CH}_3$ , то в молекуле имеются уже две активные метильные группы и могут быть получены трициклические красители [436]. Эти же авторы синтезировали и ССXLII [437]:



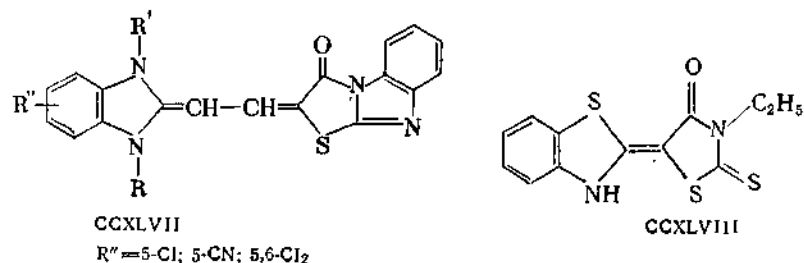
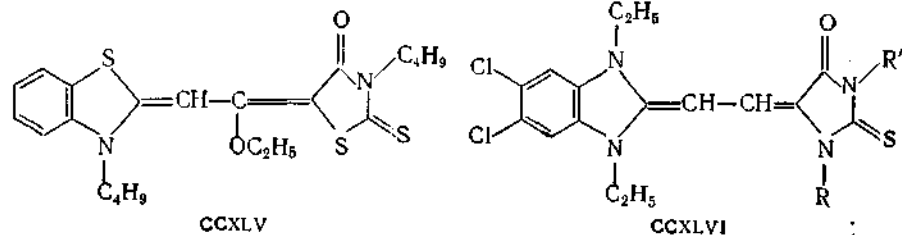
Вопросы, касающиеся азамероцианинов, в подробностях обсуждаться не будут. Следует, однако упомянуть о работе Хюнга, который синтезировал диазамероцианины (ССXLIV) конденсацией гидразонов (ССXLIII) с активными метиленовыми производными, фенолами или третичными ароматическими аминами в присутствии окислителя [438]



#### НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА МЕРОЦИАНИНОВ

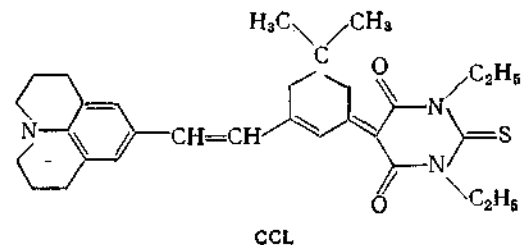
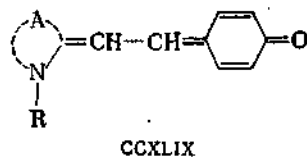
Растворимость мероцианинов в воде и гидрофильных органических растворителях, как правило, невелика. Это создает значительные затруднения при приготовлении фотоэмульсий. Для повышения растворимости в воде в молекулы красителей вводили *N*-карбоксиялкильные и *N*-сульфоалкильные группы [4, гл. XIV], а сравнительно недавно были синтезированы красители, содержащие сульфогруппу в бензольном кольце бензоксазольных, бензотиазольных и других красителей [439].

Характерной особенностью мероцианинов в мономерной форме является их способность сенсбилизировать галогенид серебра; лишь в очень редких случаях они обнаруживают способность к сенсбилизации в *J*-полосе. Лифшиц, правда, описал несколько красителей, которые обнаруживают склонность к *J*-агрегированию; особенно это относится к красителю ССXLV [440]. Позднее Брукен и Попп синтезировали два ряда диметинмероцианинов, которые обнаруживали способность к *J*-агрегированию [441]. В ряду ССXLVI способность к сенсбилизации в *J*-полосе обнаруживают только те соединения, у которых алкильная группа у азота в тиогидантоине  $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7$  и  $\text{C}_4\text{H}_9$ , а  $\text{R}'$  — пропил или гептил; во всех остальных случаях получались соединения, способные к сенсбилизации лишь в *M*-полосе. Если же вместо бензимидазольного кольца в красителе содержится другое, например, бензоксазольное, то число *R* и  $\text{R}'$  в красителях, способных сенсбилизировать в *J*-области, заметно уменьшается. В ряду ССXLVII, кроме того, заметную роль играют и размеры заместителей у атомов азота в бензимидазоле,



Готце и Ристер описали мероцианин CCXLVIII, полученный конденсацией 2-метилтиобензотиазола (некватернизованного) с 3-этилроданином. Авторы исследовали действие диметилсульфата на этот краситель и обнаружили, что в процессе реакции происходит внутримолекулярное *транс*-метилирование, обусловленное наличием в молекуле трех реакционных центров ( $-\text{NH}-$ ,  $-\text{CO}-$ , и  $-\text{CS}-$ ) [442].

Для мероцианинов характерно явление сольватохромии. Это означает, что положение максимумов поглощения заметно меняется в зависимости от растворителя. Этот эффект хорошо коррелирует с диэлектрической постоянной растворителя и зачастую достигает столь значительных величин, что может служить индикатором полярности растворителя [1; 4, с. 592]. Первые соединения этого типа [443] — ангидрониевые основания *n*-гидроксистириловых красителей (CCXLIX); эти красители изучались и другими авторами [444]. По мере увеличения полярности растворителей значения их максимумов поглощения сдвигаются в сторону более коротких длин волн. Это справедливо и для полученного Брукером циклобутандионового красителя CCXII [406]. Значительные сдвиги в спектрах в сторону более длинных волн наблюдаются у других специально синтезированных красителей. Наиболее выражен этот эффект у красителя CCL [406].

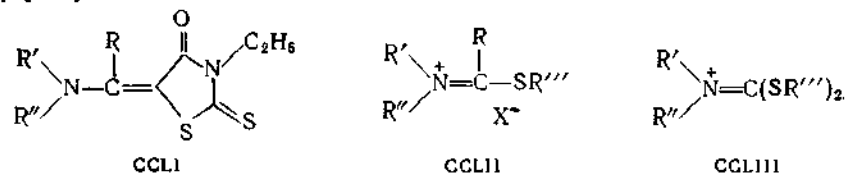


Арнет и Хэффорд исследовали сольватохромии мостиковых мероцианинов CCL в водном *трет*-бутиловом спирте; добавление к водному раствору красителя этого спирта (4 мол.%) вызывает очень большой сдвиг (на 140 нм) в красную область [445]. Блендамер, однако, обнаружил, что сдвиг этот определяется главным образом мономер-димерным равновесием, которое в водном растворе нацело смещено в сторону димера [446].

Для рентгеноструктурных исследований применяется комплекс мероцианина с иодом [447].

### ГЕМИОКСОНОЛЫ И ОКСОНОЛЫ

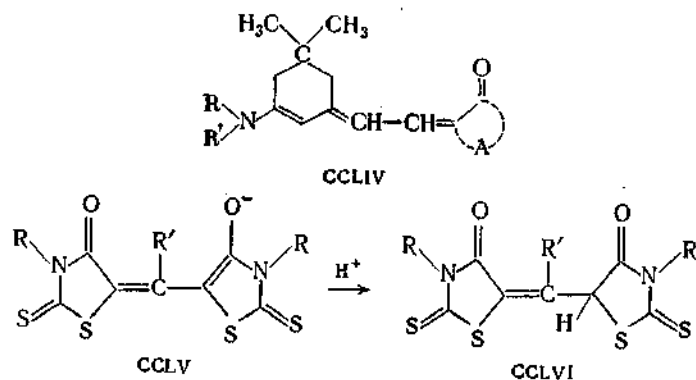
Ристер провел сравнительное исследование некоторых роданиновых гемиоксонолов (CCLI) и родственных мероцианинов, в том числе полученных из этилроданина и четвертичных солей XCI; общим способом получения CCLI ( $R = \text{H}$  или алкил) является взаимодействие соли CCLII (из тиоамида и кватернизирующего агента) с 3-этилроданином [448]. Из соли CCLIII (из дитиокарбамата  $R'R''\text{NCSSR}'''$ ) получают красители CCLI, содержащие алкилтиогруппу, которая может быть замещена на аминогруппу [449].



Параллельно с цианинами и мероцианинами, содержащими неопентиленовый мостик, были синтезированы и некоторые пентаметингемиоксонолы, содержащие такой же мостик (CCLIV) [450].

Моррис и Муней использовали ЯМР-спектроскопию, чтобы показать, что анион роданиноксонола имеет структуру CCLV, в которой отрицательный заряд рассредоточен (по мезомерному механизму) между двумя атомами кислорода. Оказалось, однако, что в нейтральной молекуле протон присоединяется к углеродному атому, а не к кислороду, как это предполагали ранее; в молекуле

CCLVI оба кольца располагаются не в одной плоскости, поэтому между нами нет резонансного взаимодействия [451]



Обладающие повышенной кислотностью анионы CСVIIIв тетрацианопроизводных ненасыщенных углеводородов обнаруживают типичную для аниона оксонола мезомерию. Хюниг причислял эти и некоторые другие родственные им анионы к отрицательно заряженным цианинам [312]. Позднее в работе Босса был рассмотрен вопрос об электронной структуре этих анионов (CСVIIIв,  $n = 0, 1$  и  $2$ ) [452].

## МНОГОЯДЕРНЫЕ КРАСИТЕЛИ

В соответствующей главе II тома ХСК уже рассматривались некоторые красители, содержащие три гетерокольца, в том числе хорошо известные в технике «родацианины». С течением времени появилось огромное число патентов, в которых предлагались разнообразные структурные модификации этих соединений. В настоящем разделе обсуждаются только некоторые из них — новые три- и полициклические красители, не включенные в обзор Хамера [4, гл. XV].

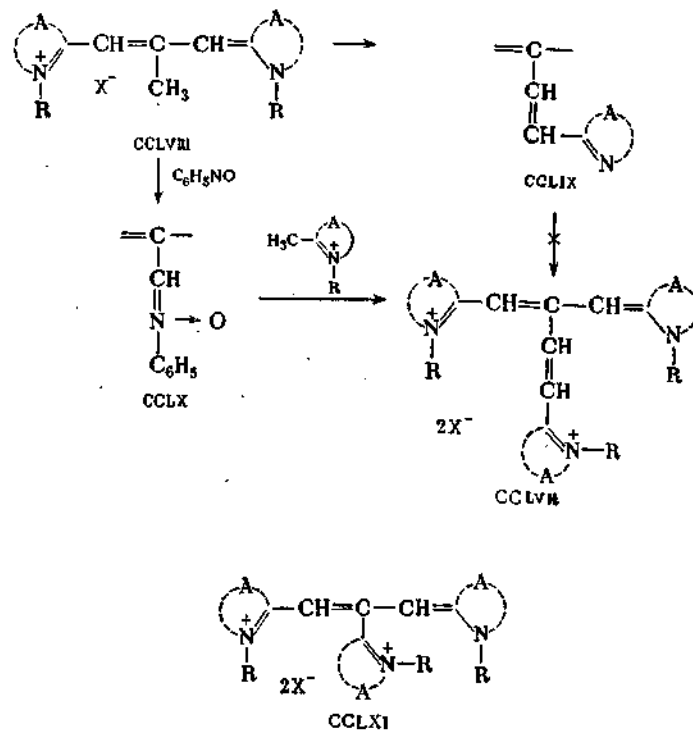
Ряд таких красителей был описан ранее (см. стр. 237 [214, 228], стр. 243 [253] и стр. 270 [407, 412, 419, 420]).

### КРАСИТЕЛИ С РАЗВЕТВЛЕННОЙ ЦЕПЬЮ

#### Изомеры неочианина

Для неочианинов была, среди прочих, предложена и структура CCLVII. Интерес к синтезу красителей типа CCLVII не угас и после того, как было установлено, что неочианины имеют другое строение. Хамер первый попытался осуществить синтез CCLVII:

при конденсации мезо-метилтриметилцианина CCLVIII с гетероциклическим альдегидом (или его производным) получается CCLIX, однако превратить этот продукт в CCLVII ему не удалось [453]\*:



Вскоре после этого Танабе в результате взаимодействия мезо-анилилотриметилцианина с четвертичной солью анилиновинилпроизводного получил продукт, которому приписал структуру CCLVII [455]. Кимура, однако, опроверг это утверждение и предложил несколько методов получения этих красителей, однозначно определяющих их структуру [456]. Один из этих методов предусматривает превращение соответствующего мезо-метилтриметилцианина при действии на него нитрозобензола в фенилнитрон (CCLX) с последующей конденсацией его с четвертичной солью метилпроизводного, в результате которой образуется CCLVII. Разумеется, таким

\* Другие красители типа CCLIX описаны в работе [454].

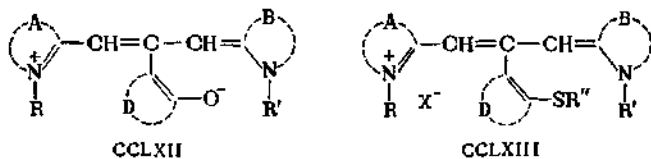
образом можно было получать не только красители, в которых все три гетерокольца одинаковы. Кимура предложил и способ получения низших винилогов этих красителей (CCLXI) [456].

### Голополярные красители

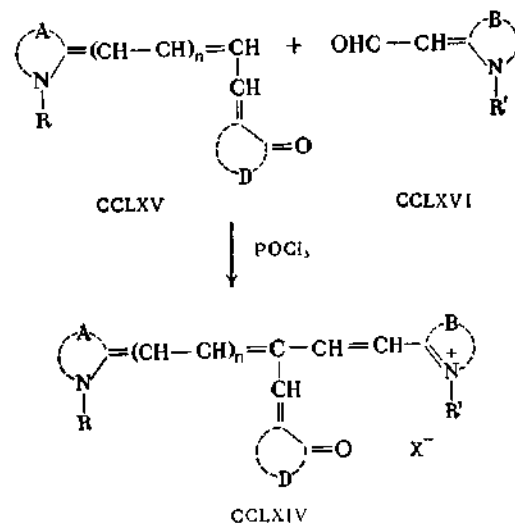
Неионизированные красители CCLXII, впервые описанные Брукером [131, 457], не раз привлекали к себе внимание исследователей. Структура этих красителей меняется в зависимости от того, в каком растворителе она определяется: они оказываются то замещенными триметинцианинами (голополярная форма), то замещенными мероцианинами (мерополярная форма) [1, с. 223—226; 131, 343, 458]. Наличие разделенных зарядов (в голополярной форме) было доказано с помощью измерения дипольных моментов двух таких красителей [459]. Теоретически любой кетометиленовый цикл, обычный для молекулы мероцианина, может быть включен в состав CCLXII. Многие из циклов, описанных на стр. 269, были использованы для этой цели. Синтезированы, например, красители CCLXII, в которых в качестве D фигурируют, помимо перечисленных в первом патенте [457], следующие циклы: CCXI [405]; CCXVI [460]; CCXVII [411] и CCXIII [416]. Описаны также красители сходной структуры, но содержащие еще и  $\alpha, \alpha'$ -этиленовый или *o*-фениленовый мостик [437, 461].

### Прочие красители

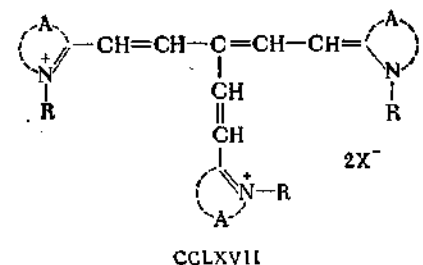
Фикен и Фрай разработали синтез трициклических цианинов CCLXIII, в которых D — индол, пиразол или тиофен, и рассмотрели их спектры поглощения [462]; эти красители схожи с CCLXII в голополярной форме, так как в триметиновой цепи гетерокольцо в *мезо*-положении не находится в одной плоскости с остальной частью молекулы



В результате взаимодействия диметинмероцианина CCLXV ( $n = 0$ ) с гетероциклическим альдегидом CCLXVI, например альдегидом Фишера, были получены красители строения CCLXIV ( $n = 0$ ). Соответственно из тетраметинмероцианина синтезированы красители CCLXIV ( $n = 1$ ) [463]:



Конденсируя четвертичную соль метилпроизводного с триальдегидом  $\text{HC}(\text{CHO})_3$  в присутствии уксусного ангидрида и ацетата натрия, Рейхардт получил трициклический краситель CCLXVII, который содержит три пентаметинцианиновых остатка [464]:



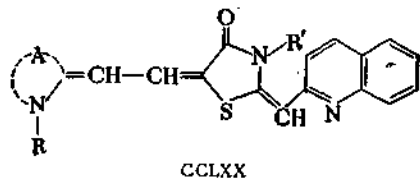
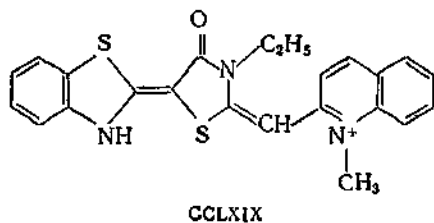
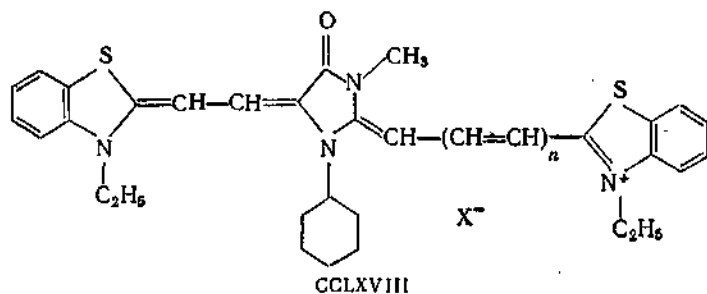
### РОДАЦИАНИНЫ И РОДСТВЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Из трициклических красителей наиболее широко распространенными и лучше всего изученными являются линейные трициклические красители с центральным кетометиленовым циклом. Способы получения этих так называемых родацианинов уже описаны [4, гл. XV].

Из наиболее интересных исследований в этой области следует упомянуть работы Брэнкена и Поппа о родацианинах с центральным 4-имидазолиновым кольцом (CCLXVIII); синтезированы также красители с  $n = 1, 2$  или 3, из них последний содержит самую



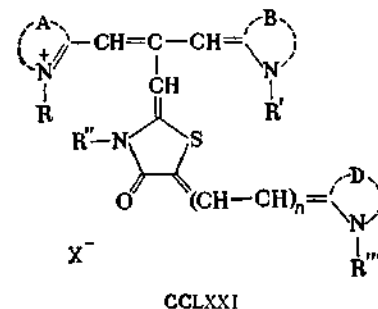
длинную (из семи углеродных атомов) полиметиновую цепь [465]



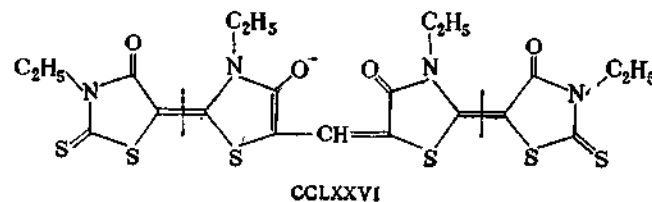
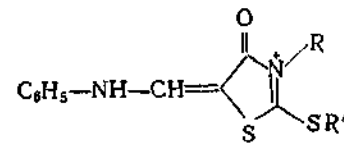
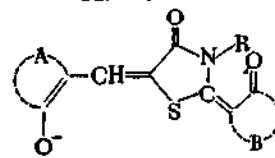
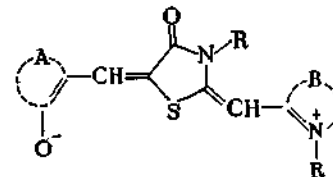
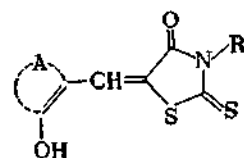
Трициклический краситель CCLXIX был получен из мероцианина CCXLVIII [442]; поскольку этот краситель остается катионным, его можно причислить к родацианинам. Красители CCXXVI, у которых в центральном кольце нет заместителя у азота, — соединения нейтральные, которые с родацианинами связаны так же, как цианиновые основания с настоящими цианинами. Такими же свойствами обладают красители CCLXX, у которых третье кольцо не кватернизовано [466].

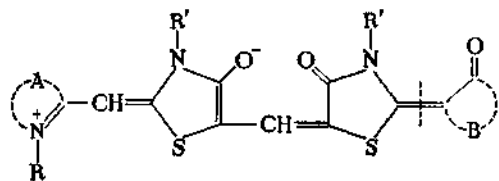
Общепринятая для синтеза родацианинов последовательность реакций: мероцианин, содержащий группировку  $—CS—NR—$  конденсируется с кватернизирующим агентом, затем четвертичная соль  $\alpha$ -метилтиопроизводного — с активной четвертичной солью метилпроизводного; если же во второй стадии реакции применяется активное метиленовое основание, то получается трициклический мероцианин [ХСК, т. II, гл. XXXVIII; 4, гл. XV]. При взаимодействии промежуточного продукта — кватернизованного мероцианина с мезо-метилтриметинцианином был получен ранее не известный

тетрациклический краситель CCLXXI [467]:



В применении к оксонолам, содержащим в одном из колец (или в обоих) группировку  $—CS—NR—$ , этот метод дает возможность получать при взаимодействии, например, четвертичной соли оксонола CCLXXII а) с четвертичной солью метилпроизводного — трициклические красители CCLXXIII [468] и б) с кетометиленовым основанием — красители CCLXXXIV [468, 469]. Последние (если  $A = B$ ) ранее синтезировались из производного роданина CCLXXV и 2 моль какого-либо кетометиленового основания [470]. Сложные тетрациклические красители CCLXXVI [471] и CCLXXVII [472] были получены аналогичными способами; на схеме связи, образующиеся в последней стадии реакции, отмечены пунктирными линиями:



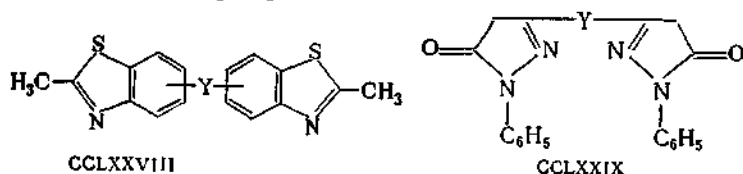


CCLXXVII

### ДРУГИЕ ТЕТРАЦИКЛИЧЕСКИЕ КРАСИТЕЛИ

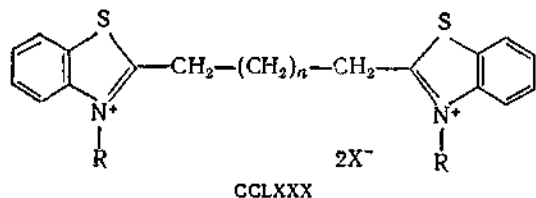
Помимо тетрациклических красителей, рассмотренных выше, существуют и другие, синтез которых основывался на активности двух метильных групп в бисчетвертичной соли, например CCLXXVIII. Хронологически вначале были получены красители, у которых гетерокольца соединены между собой либо непосредственно, либо через метиленовую группу [108]. В работе Ушенко и Човника [473] в качестве связующих фигурировали другого типа группировки:  $-\text{NHCONH}-$  или  $-\text{NHCO}(\text{CH}_2)_n\text{CONH}-$  (где  $n = 0-4$ ).

Бисмероцианины получали из биспиразолинонов CCLXXIX, у которых связующая группировка  $\text{Y} = (\text{CH}_2)_4$ , *m*- или *n*-фенилен и др., а также  $\text{Y} = \text{O}$  [474]

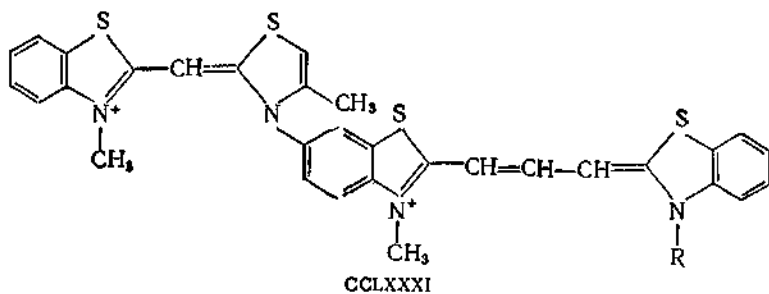


CCLXXVIII

CCLXXIX



CCLXXX



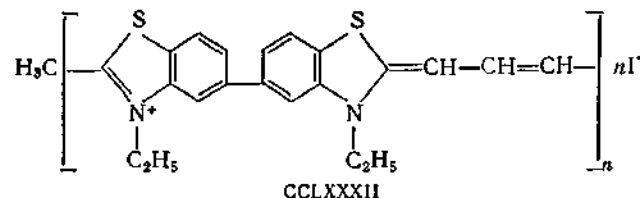
CCLXXXI

Для синтеза бистриметинцианина, в котором обе части молекулы связаны между собой в  $\alpha$ -положении цепью  $-(\text{CH}_2)_n-$ , использовали бисчетвертичные соли CCLXXX, которые конденсируются, например, с 2-формилметилбензотиазолином [475].

Киприанов и Мушкало разработали синтез красителей CCLXXXI и подобных им бисмероцианинов, а также установили, какие изменения происходят в спектре поглощения в результате соединения двух хромофоров [476].

### ПОЛИМЕРНЫЕ КРАСИТЕЛИ

При взаимодействии бис(иодэтилата) CCLXXVIII ( $\text{Y} = \text{O}$ ) с этилортоформиатом образуется смесь низкомолекулярных полимеров строения CCLXXXII, для которой максимальное значение  $n = 5,8$  [477]:

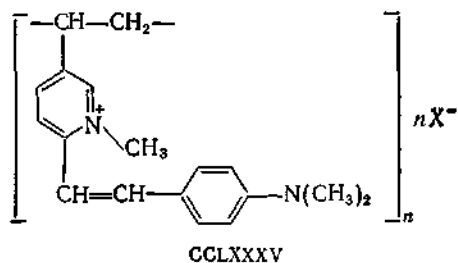
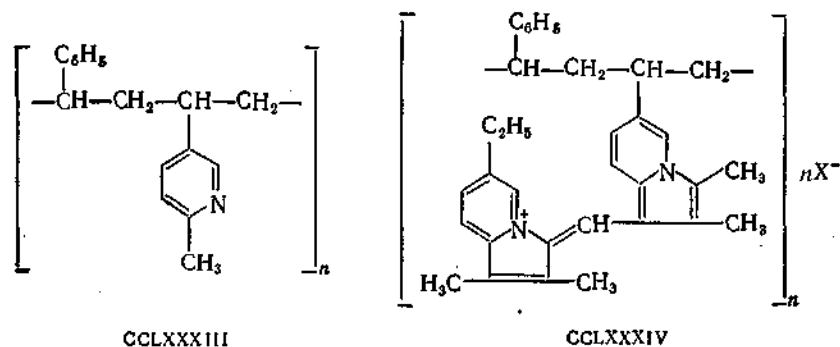


CCLXXXII

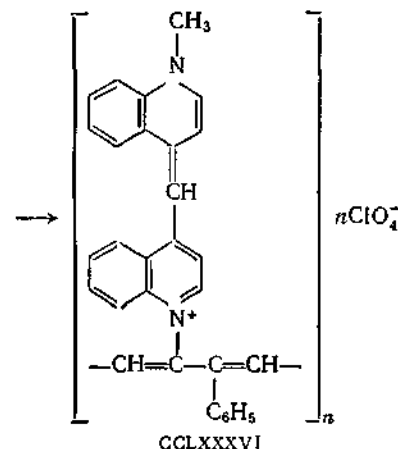
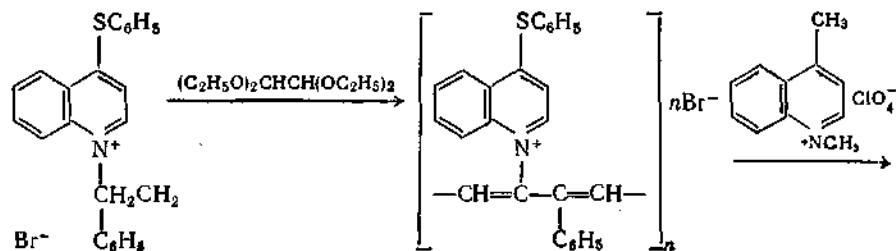
Некоторое внимание было уделено синтезу виниловых полимеров, содержащих остатки цианиновых красителей, присоединенные к углеводородной цепи. Первые вещества этого типа были описаны Спрагом: цианин с *N*-гидроксиалкильной группой в качестве заместителя конденсируется с полимером, содержащим функциональные группы, способные этерифицировать гидроксил, например, с сополимерами поли(акрилоилхлорида) и малеинового ангидрида. Полученные таким образом недиффундирующие вещества находят, в частности, применение в фотографии в качестве светофильтров [478]. Кроме того, были предложены полимеры, содержащие сульфогруппы, например полиацеталь, образованный поливиниловым спиртом и *o*-сульфобензальдегидом; они должны были играть роль аниона цианинового красителя (оксазолинстирилового). Вещества эти диспергируются в желатине и используются как светофильтры [479].

Турчинович, исходя из сополимера стирола и 2-метил-5-винилпиридина (CCLXXXIII), получил полимерный краситель CCLXXXIV [480], осуществив сначала превращение пиридиновых колец в индолизиновые и далее в остатки цианиновых красителей. Кудрявцев конденсировал предварительно кватернизованные пиридиновые кольца в поли(2-метил-5-винилпиридине) с *n*-диметиламино-

бензальдегидом и получил CCLXXXV [481]:



Литтл, исходя из теоретических соображений, утверждал, что полимер, содержащий конъюгированную цепь углеродных атомов и остатки цианина, присоединенные к этой цепи на равных расстояниях один от другого, при комнатной или более высокой температуре должен обнаруживать сверхпроводимость [482]. Позднее появились патенты, описывающие разнообразные способы получения таких полимеров, но данных о сверхпроводимости этих материалов нет. Ниже приводится одна из схем синтеза CCLXXXVI [483]:



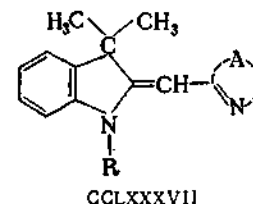
## КРАСИТЕЛИ, СТРУКТУРНО СВЯЗАННЫЕ С ЦИАНИНАМИ

### ЦИАНИНОВЫЕ ОСНОВАНИЯ

В предыдущих разделах цианиновые основания упоминались неоднократно (например, стр. 232) [162, 164]; стр. 236 [241]; стр. 243 [257]; стр. 263 [368]).

Было обнаружено, что во время синтеза при нагревании цианинового красителя с высококипящим амином [4, гл. XI] происходит отщепление алкильной группы в гетероцикле, обладающем большей основностью [484, 485].

Использование реакции декватернизации позволило синтезировать большое число индольных оснований CCLXXXVII. Кроме того, установлена взаимосвязь между основностью ядра А (определенной по девинации Брукера) и спектрами поглощения соответствующих индольных оснований [484]. Киприанов и Сломинский в свою очередь выявили связь между значениями максимумов поглощения и  $pK_a$  для некоторых цианиновых оснований [486]:

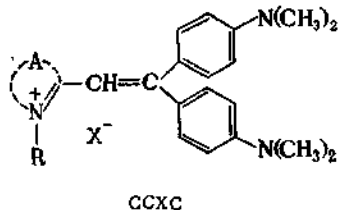
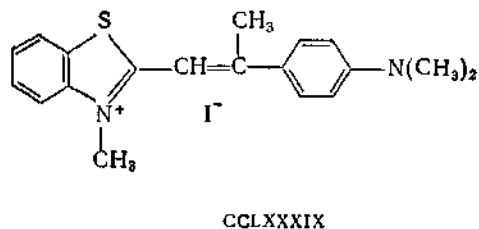
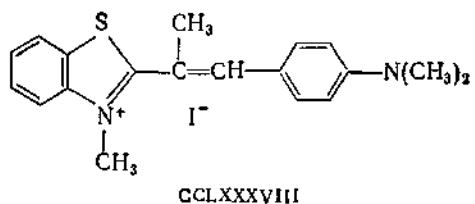


### СТИРИЛОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Стириловые красители получают конденсацией *n*-диалкиламинобензальдегидов с четвертичными солями активированных метилпроизводных [ХСК, т. II, с. 1340, 1353; 4, гл. XIII, разд. 1]. Их

применяют преимущественно для крашения текстильных изделий, а не в качестве фотосенсибилизаторов.

В работах Киприанова рассматривался вопрос о влиянии замещения в диметиновой цепи стироловых красителей и стироловых оснований на спектры; установлено, например, что в молекуле CCLXXXVIII возникают значительные стерические препятствия, а в изомерном CCLXXXIX их почти нет [487]



Оксенгендлер и Киприанов получили ряд бис(*n*-диметиламинофенил)виниловых красителей CCXC в результате взаимодействия четвертичных солей метилпроизводных с кетоном Михлера. В большинстве случаев по спектрам поглощения эти соединения мало отличаются от соответствующих *n*-диметиламиностироловых красителей [488].

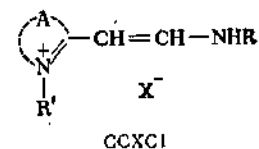
О синтезе Хюнигом диазастироловых красителей из гидразонов и ароматических аминов в присутствии окислителей уже сообщалось ранее (стр. 275). Были предложены и другие методы [489].

Ягупольский и Гандельсман, например, получили бензотиазол-диазастиролы с различными заместителями, содержащими фтор [490]. Сюрю установил зависимость между стойкостью к свету диазастироловых красителей и значениями  $pK_a$  гидразонов CCXLIII ( $R' = H$ ), из которых они получают [491].

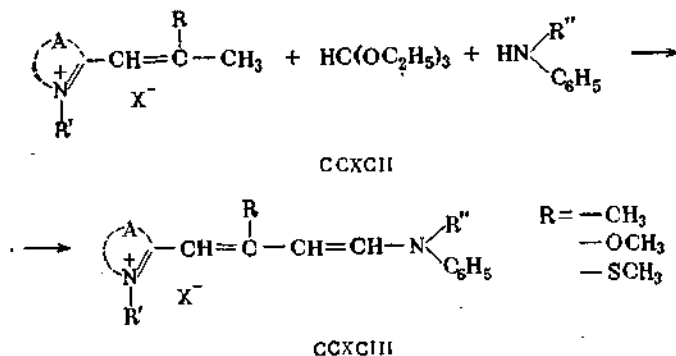
### ГЕМИЦИАНИНЫ

К синтезу гемицианинов (например, анилиновиниловых солей CCXCI,  $R = C_6H_5$ ) по-прежнему проявляется некоторый интерес. Такахаши, например, получил значительное число красителей

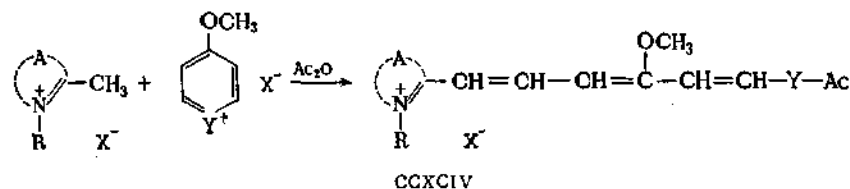
CCXCI ( $R$  — арил или пиридил) [4, гл. XIII, разд. 3; 492]:



Для синтеза гемицианинов с заместителями в полиметиновой цепи использовались промежуточные продукты CCXCII, из которых получали CCXCIII; высшие винилоли синтезировались из  $H_3COCH=CH(OC_2H_5)_2$  (вместо *o*-этилформиата) [493]:



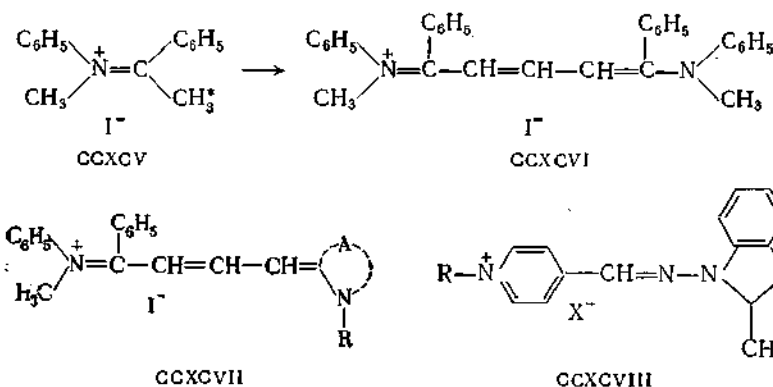
Примером, иллюстрирующим альтернативный метод, может служить синтез CCXCIV, который превращается в гемицианин в результате замещения  $Y-COCH_3$  при действии на него амина [494]:



Соли CCLII конденсируются с четвертичными солями метилсодержащего гетероцикла (при этом выделяется меркаптан  $R''SH$ ) и образуют гемицианины [495] точно так же, как из четвертичных солей соответствующих алкилтиопродуктов получают моногемицианины (стр. 210; аналогичный синтез гемиоксонолов из CCLII — см. стр. 277).

В четвертичной соли CCXCV, полученной Киприановым и Сломинским из анилацетофенона и иодистого метила, содержится активная метильная группа; поэтому это соединение вступает в большинстве случаев в реакции, типичные для четвертичных

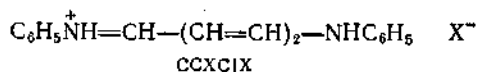
солей гетероциклических метилпроизводных. Так, например, из ортоуравьиного эфира получается симметричный краситель ССХСVI, с *n*-диметиламинобензальдегидом образуется стирильное производное, в то время как соединения типа 2-формил-метил-1,3,3-триметилндолина образуют гемицианин ССХСVII [496]. Описаны аналогичные превращения из алифатических и алициклических кетонов [497]



В результате кватернизации анила, полученного из гетероциклического альдегида и *N*-аминондолина, образуется азаметинцианин ССХСVIII [498].

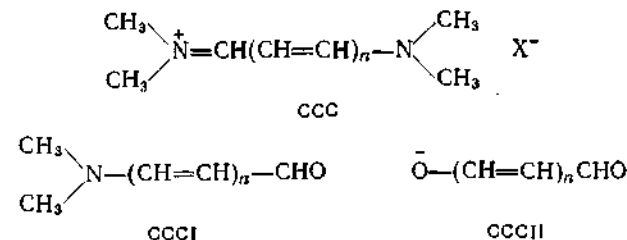
### КРАСИТЕЛИ С ОТКРЫТОЙ ЦЕПЬЮ

Гемицианины по структуре являются соединениями промежуточными между собственно цианинами и описанными в настоящей главе красителями, в которых терминальные атомы азота присоединены непосредственно к полиметиновой цепи. К числу таких красителей относятся хорошо известные соли Цинке ССХСIX, которые были детально изучены, наряду с другими соединениями, Григорьевой [499]

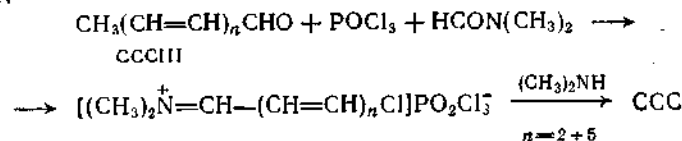


Полиметиновые красители с двумя небольшими алкильными группами в качестве заместителей у каждого из терминальных атомов азота заслуживают внимания, так как представляют собой цианиновые структуры в простейшей их форме. Мальхотра и Уайтинг синтезировали красители ССС, у которых  $n = 0 \div 6$ ; за исключением первого члена ряда ( $\lambda_{\text{макс}} = 224 \text{ нм}$ ), для всех остальных максимумы поглощения возрастают почти линейно по мере увели-

чения  $n$ : от 312,5 ( $n = 1$ ) до 848 нм ( $n = 6$ ). По мнению тех же авторов, исследовавших ряды соединений СССI ( $n = 1 \div 6$ ) и СССII ( $n = 1 \div 4$ ), они являются соответственно мероцианинами и оксолами в наиболее типичной форме [500]

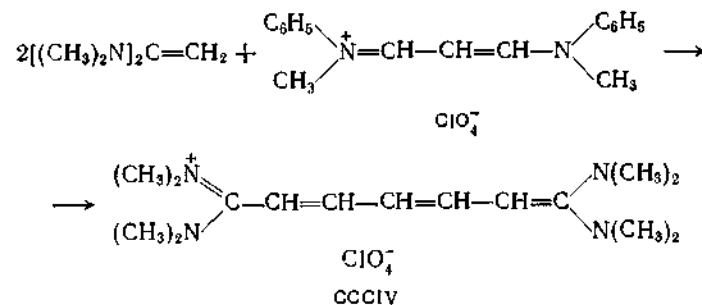


Для синтеза красителей ССС Николаевский [501] разработал усовершенствованные методы; по одному из них, приведенному ниже, исходным веществом является ненасыщенный альдегид СССIII:

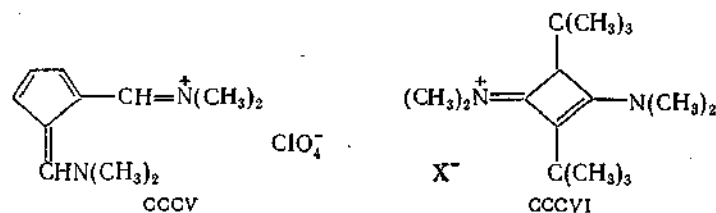


Эти же авторы наблюдали расщепление красителей ССС аминами, в результате которого образуются такие же полиметиновые красители, но с более короткой цепью. Так, после 30-минутного нагревания со спиртовым раствором метиламина из ССС,  $n = 4$ , получается ССС,  $n = 3$ , с выходом 65%. Устойчивость красителей по мере увеличения длины цепи падает. Красители с  $n < 3$  инертны по отношению к аминам [502].

Ютц и Мюллер описали краситель СССIV, а также родственные ему соединения с цепью в три, пять и девять углеродных атомов. Эти красители являются сильными основаниями и присоединяют протоны с обесцвечиванием даже при действии воды [503]



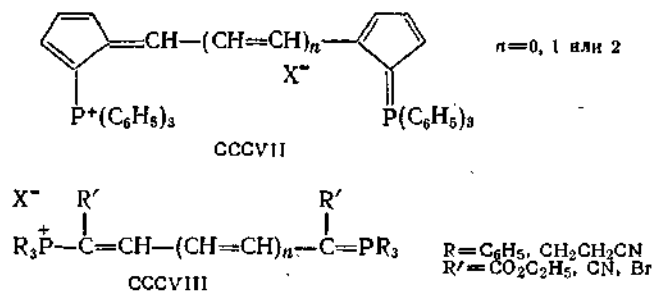
Описаны аналоги CCC с циклами в цепи. Так, например, при формулировании циклопентадиена по Вильсмайеру Хафнер [504] получил CCCV и некоторые другие соединения. Позднее [505] синтезировали CCCVI с циклобутеновым кольцом в цепи:



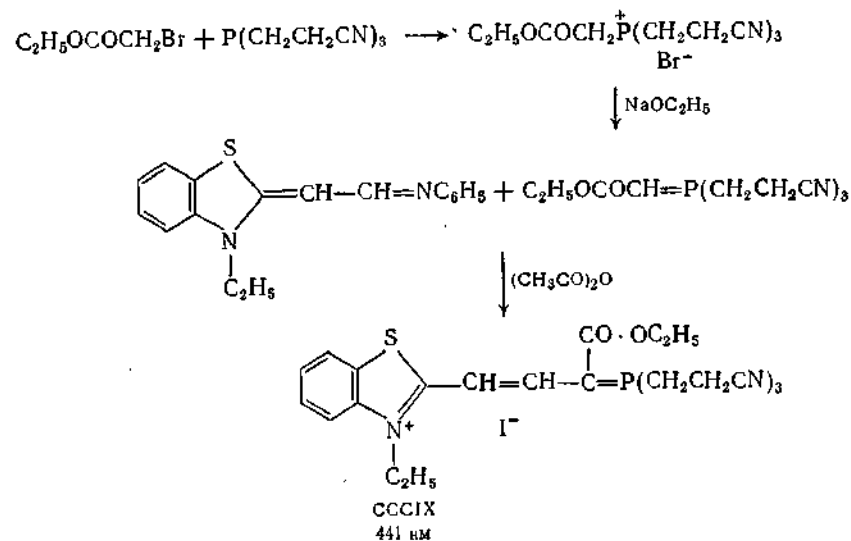
Описаны еще некоторые аналоги мостиковых триметинов (CCCVI), содержащие вместо  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$  группировку  $-\text{COR}$  [506] или  $-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  [507].

### ФОСФИНЫ

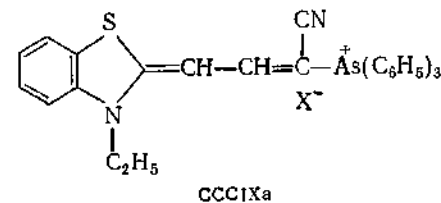
В 1960 г. ван Дормел предложил в качестве фотосенсибилизаторов новый тип красителей с конъюгированной полиметиновой цепью, содержащей концевой атом фосфора вместо обычного азота. Синтезировано два типа (CCCVII и CCCVIII) таких красителей, которые получили название «фосфининов»:



Описаны также несимметричные красители (так называемые фосфоцианины, у которых одна из концевых групп содержит фосфор, а другая — обычный гетероцикл с азотом). Получены и аналоги мероцианинов. Синтез типичного фосфоцианина CCCIX показан на схеме [508]:



Подобные же красители независимо синтезировал и Кухтин, который полагает, что положительный заряд в них не рассредоточен по конъюгированной цепи, а скорее всего локализован на одной из концевых групп [509]. Вскоре Рамирез [510] и Мэркл [511] получили первые три ( $n = 0, 1$  и  $2$ ) из ряда простых фосфорных красителей  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\overset{\oplus}{\text{P}} - (\text{CH}=\text{CH})_n - \text{CH}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  и рассмотрели их электронную структуру (см. также [2]). Обзор литературы по этим красителям составлен ван Дормелем [512]. Были также синтезированы и первые аналоги, содержащие мышьяк вместо фосфора, например CCCIXa [513]:

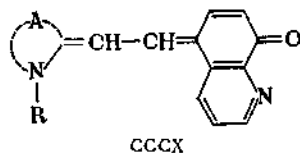


### ПРОЧИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ЦИАНИНОВ

Покровская изучала известную уже ранее способность цианинов образовывать в растворе непрочные комплексы с ионами серебра, используя для этой цели различные мероцианины и родацианины. Как правило, способность к комплексообразованию увеличивается по мере возрастания основности гетероциклов и длины цепи; некоторое влияние оказывают и стерические факторы. Оказалось, что вуаль в фотоэмульсиях в присутствии этих красителей объясняется их способностью образовывать комплексы [514].

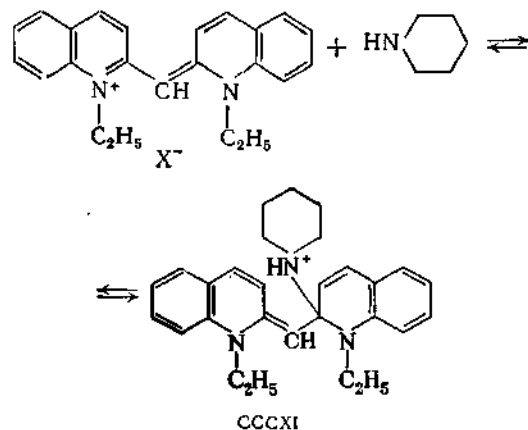
Способность роданина и его производных к образованию устойчивых комплексов с ионами серебра хорошо известна (ср. реактив Фейгля, 5-*n*-диметиламинобензилиденроданин) [515; ХСК, т. II, с. 1344]. Ее использовали при получении растворимых в воде комплексов из роданинмероцианинов и нитрата серебра, так как такие комплексы легче вводить в состав фотоэмульсий, чем красители [516]. Комплексы мероцианинов, содержащих группировку  $—NR—CS—$ , были предложены в качестве фотосенсибилизаторов [393].

Синтезированы и мероцианины СССХ, производные 8-оксихинолина:



В то время как красители сами по себе обнаруживают способность к сольватохромии, комплексы с ионами различных металлов эту способность теряют [517].

Шайбе изучал процесс обратимого образования аддуктов катионных красителей (включая цианины) с основаниями Льюиса. Например, аддукт из псевдоцианина и пиперидина имеет, по-видимому, структуру СССХI; максимумы поглощения аддуктов из какого-либо определенного красителя не зависят от природы основания [518, 519]



Две группы исследователей одновременно изучали образование комплексов с переносом заряда из цианиновых красителей и разнообразных акцепторов, например иода, малеинового ангидрида, хинонов и тетрациано-*n*-хинодиметана [520, 521]. Эти комплексы характеризует появление новой полосы поглощения в области

более длинных волн, чем в спектре самого красителя; положение этой полосы поглощения используется для определения потенциала ионизации красителей [521].

Лупинский, пытаясь синтезировать соединения, обладающие сверхпроводимостью, использовал ион-радикал тетрациано-*n*-хинодиметана в качестве аниона различных цианиновых красителей. Цели своей он, однако, не достиг [522].

Синтезировали аналогичные соли цианинов и изучали электропроводность полученных соединений еще две группы исследователей [523, 524].

## НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

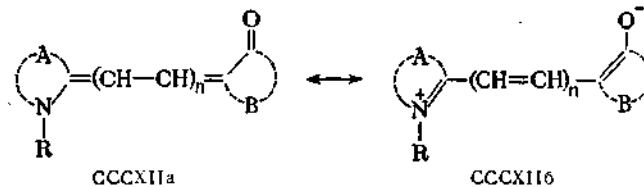
Имеются в виду физико-химические свойства, особенно те из них, которые обусловлены структурой и дают возможность использовать эти красители в качестве фотосенсибилизаторов. Некоторые из этих свойств широко обсуждались в литературе, так что в дальнейшем ссылки будут даваться только на обзорные и сравнительно новые и интересные работы.

### СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

#### Спектры в УФ- и видимой областях

Влияние структурных изменений на поглощение света обсуждалось уже неоднократно. В работах более поздних, включая исследования Киприанова [525—529], рассматривались проблемы общего характера, и в частности влияние структурных изменений на другие физико-химические свойства.

При исследовании окраски цианинов значительное внимание было уделено явлениям сольватохромии; соответствующая литература подобрана Киприановым [530—532]. Об этом уже упоминалось в связи с мероцианинами (стр. 275), для которых эффект сольватохромии связывали обычно с изменением мезомерного состояния (СССХII, а ↔ б) под влиянием диэлектрических констант растворителя [533]:



Хотя Липтею [534] это объяснение казалось сомнительным, Дэне показал, что в спектрах простых мероцианинов (СССI,  $n = 1$  или 2) в разных растворителях наблюдаются соответствующие

изменения. По данным ЯМР-спектроскопии меняется и распределение электронной плотности в цепи [535].

Для истинных цианинов изменения, обусловленные сольватохромией (но не агрегированием), имеют существенно меньшее значение; корреляции с диэлектрическими постоянными растворителей не наблюдается. Однако значения максимумов поглощения для различных цианинов хорошо согласуются с молекулярной рефракцией растворителя [536].

### Инфракрасные спектры

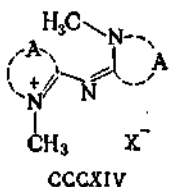
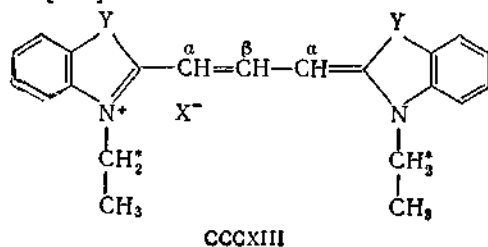
Одна из самых интересных работ по исследованию инфракрасных спектров цианинов принадлежит Пестемеру, который пришел к выводу, что двойная связь существует только между двумя крайними атомами (т. е.  $—N=C—$ ) конъюгированной цепи [537].

Интерпретация ИК-спектров цианинов затруднена из-за сложности их структуры. Все же, сравнивая между собой спектры ряда родственных соединений, Лейфер сумел сформулировать некоторые положения о строении цианинов [538]. Одно из них гласит, что для конъюгированной цепи характерной является полностью *транс*-конфигурация и нет и намека на присутствие *цис*-изомера (стр. 297).

Фридрих изучил влияние стерических факторов на положение внеплоскостных полос колебания ароматических атомов водорода в различных хинолинцианинах [539].

### Ядерный магнитный резонанс

Шайбе [518, 540], а также Дэне [541] использовали химические сдвиги в ЯМР-спектрах красителей для суждения об электронной плотности в различных точках цепи. Результаты исследования подтвердили теоретический прогноз об альтернации электронной плотности в цепи и показали, что красители ССС ( $n = 0, 1$  или  $2$ ) имеют полностью *транс*-конфигурацию. В группе родственных красителей СССХIII ( $Y = O, S, Se$  или  $—CH=CH—$ ), а также у тетраэтильного аналога ССС значения  $\tau$  для метиновой группы регулярно уменьшаются по мере возрастания  $\lambda_{max}$  в видимой части спектра; для  $\alpha$ - и  $\beta$ -протонов значения падают с меньшим постоянством [542]



В результате исследования азаметинцианинов методом ЯМР-спектроскопии неожиданно выяснилось, что все они представляют собой моно-*цис*-изомеры (СССХIV), даже в тех случаях, когда соответствующие им метинцианины имеют полностью *транс*-конфигурацию [543].

### Электронный парамагнитный резонанс

Лю Валь показал, что цианин в чистом кристаллическом состоянии не дает ЭПР-сигналов. Положительные результаты, полученные в экспериментах, опубликованных ранее, ошибочны и обусловлены посторонними примесями к цианину [544]. Сигналы ЭПР, однако, дают цианины, адсорбированные на галогениде серебра после облучения светом, который адсорбируется красителем или галогенидом серебра [545].

О связи структуры с поглощением света красителями, особенно цианиновыми, см. [546].

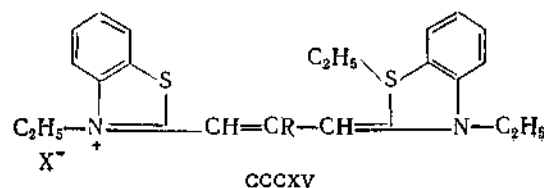
Гаско рассмотрел спектры триазолов и многоядерных триазолтриметинцианинов с позиций «основности» и экстрахромофорной конъюгации [547].

Лифшиц изучал сольватохромия для большого числа симметричных триметинцианинов, производных *3H*-индола, бензотиазола и бензимидазола; максимумы поглощения изменялись в соответствии с индексами рефракции растворителя и  $\sigma$ -константами Гаммета для заместителей в бензольном кольце [548].

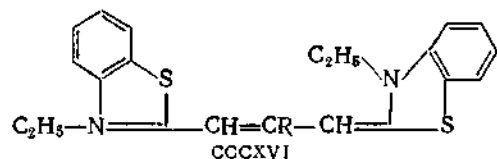
### СТЕРЕОХИМИЯ

Сtereoхимические свойства имеют первостепенное значение при определении пригодности цианинов в качестве фотосенсибилизаторов. В частности, всякое нарушение копланарности влечет за собой резкое снижение сенсibiliзирующей активности [1, 131, 549].

Утли, используя метод дифракции рентгеновских лучей для красителя СССХV ( $R = H$ ), показал, что в кристаллическом состоянии он существует полностью в *транс*-форме (см. стр. 296) [550]. Принято считать, что цианины и в растворе находятся главным образом в *транс*-форме, однако Брукер, наблюдая сольватохромия у мезо-метилпроизводного красителя СССХV ( $R = CH_3$ ), пришел к заключению, что она обусловлена равновесием между этим *транс*-изомером и моно-*цис*-формой СССХVI ( $R = CH_3$ ) [551].





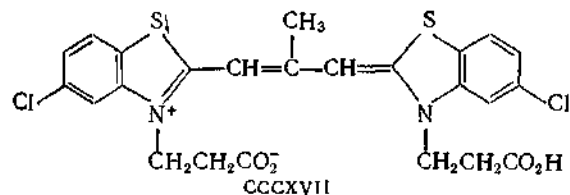


Вест показал, что при низких температурах спектры различных мезо-замещенных триметинцианинов четко расщепляются на две полосы, соответствующие двум стереоизомерам [552].

При действии света с длиной волны, соответствующей максимуму поглощения цианинов, происходят *транс-цис*-превращения [553]. Этот эффект изучался Шайбе на примере простых красителей ССС. Например, в результате облучения ССС ( $n = 2$ , *транс*-конфигурация) в области 424 нм при  $-140^\circ\text{C}$  получается новое соединение ( $\lambda_{\text{макс}} = 454$  нм), которому была приписана моно-*цис*-структура [526, 554]. Льюпольд придерживался мнения, что в действительности оба соединения ( $\lambda_{\text{макс}} = 424$  и 454 нм) являются димерами [555].

#### СПОСОБНОСТЬ К АГРЕГИРОВАНИЮ

Огромное значение в связи с фотосенсибилизацией имеет способность цианинов к обратимому образованию агрегатов с соответственно изменяющимися спектрами поглощения (см., например [1]). Несколько позднее было опубликовано исследование о природе Н-агрегата. В спектре, например, красителя СССXVII, обладающего исключительно высокой способностью к Н-агрегированию, Эмерсону удалось расщепить Н-полосу на полосы, сдвинутые в сторону более коротких длин волн и соответствующие димеру, тримеру, тетрамеру и далее высшим полимерам неопределенного состава



Эти соединения в высокополимерной форме настолько устойчивы, что их можно выделить в твердом состоянии. Таким образом, впервые появилась возможность исследования цианинового Н-агрегата методами электронной микроскопии и рентгеновского анализа [556].

По мнению Мак-Кея и Хилсона появление Н-полосы обусловлено взаимодействием между катионом красителя и противоионом [557]. Это предположение встретило, однако, возражения не только со стороны Эмерсона (см. выше), но и в последних работах Пэдея [558].

Менее противоречивыми представляются суждения о природе J-состояния, которое обычно рассматривается как высокоагрегированная форма красителя [1]. Мэзон, изучив оптическую вращательную дисперсию (+)-тартрата полимерного катиона, предложил для J-агрегата псевдоцианина новую спиральную структуру [559].

По вопросу о структуре агрегатов цианиновых красителей и механизмах спектральной сенсибилизации и суперсенсибилизации опубликованы еще три интересные работы [560].

#### КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ И НЕКОТОРЫЕ ДРУГИЕ СВОЙСТВА

Цианины в кислом растворе обратимо присоединяют протон, мезомерия в полиметиновой цепи при этом исчезает, теряется, следовательно, и способность поглощать в видимой части спектра. Этот показатель неоднократно использовали для определения основности цианинов и исследования влияния структурных изменений на основность [59, 134, 561, 562]. Мацукато, например, обнаружил, что для ряда симметричных бензотиазолтриметинцианинов значения  $pK_a$  хорошо коррелируют с  $\sigma$ -константами Гаммета для заместителей в бензольных кольцах [561].

Лифшиц определил  $pK_a$  почти для сотни триметинцианинов, производных 3Н-индола, бензотиазола, хинолина и бензимидазола; при этом подтвердилось, что существует взаимосвязь между значениями  $pK_a$  и константами Гаммета для заместителей в бензольных кольцах [561, 563].

Фельдман методом ЯМР-спектроскопии показал, что в различных метин- и триметинцианинах протонирование происходит за счет  $\alpha$ -углеродного атома цепи, а не атомов азота, как предполагалось ранее [564].

Другие свойства цианинов: флуоресценция, фосфоресценция, адсорбция на твердых субстратах (особенно на галогениде серебра), полярографические характеристики и фотопроводимость — рассматривались ранее в обзорах, посвященных вопросам фотосенсибилизации (см. стр. 300).

#### НЕКОТОРЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

##### ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРЫ

Цианины и родственные соединения нашли применение главным образом в качестве спектральных сенсибилизаторов в фотографии. Литература, охватывающая практический и теоретический аспекты этого вопроса, так обширна, что изложить ее в рамках одной главы невозможно. Существуют, однако, хорошо

составленные обзоры, из которых особой рекомендации заслуживают [1, 565, 566, 567].

Несколько позднее цианиновые красители нашли применение в качестве спектральных сенсibilизаторов фотопроводимости, например, окиси цинка. Это важно для процесса электрофотографии [567].

### МОДУЛЯТОРЫ ДОБРОТНОСТИ ДЛЯ ЛАЗЕРОВ

В 1964 г. было обнаружено, что растворы некоторых обратимо обесцвечивающихся красителей можно применять для получения гигантских импульсов, используя методику так называемой модуляторной добротности [568]. Впервые для этой цели использовались металлические производные фталоцианинов; вскоре, однако, в качестве модулятора добротности для рубинового лазера был предложен криптоцианин (XXXII) [569], а также производные бензотиазолпентаметинцианина [570]. Для лазера на стекле с примесью неодима был предложен мостиковый ундекаметинцианин CLXXXI [571], а также другие цианины с длинной полиметиновой цепью [572]. Запатентовано применение в качестве модуляторов добротности в лазерах три- и пентаметинцианинов, производных тетрагидробензопирилеиновых солей, например CXLVIII или соответствующих тиоаналогов [573].

Позднее стали пользоваться приемом, при котором раствор пентаметинцианина оптически накачивался с помощью лазера, работающего в режиме модуляторной добротности. Краситель при этом возбуждался и становился источником флуоресцентного излучения; таким образом, раствор работал как жидкостный лазер нового типа [574].

По-видимому, потребность в цианинах для лазеров в ближайшем будущем возрастет так значительно, что по масштабам применения в этой области они займут второе место после цианинов, используемых в качестве фотосенсibilизаторов. Как лазерные модуляторы добротности в литературе рассматривались и пирилеиновые красители [573, 575].

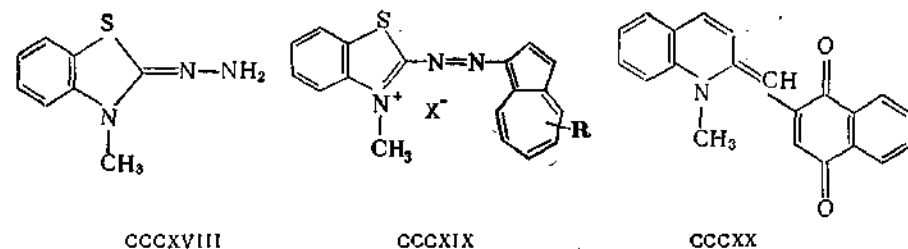
О дальнейших исследованиях, посвященных применению  $\gamma$ -циано- или нитропентаметинцианов в качестве перестраиваемых лазеров на красителях, см. [574, 576]. Для этих целей предложены среди прочих и мостиковые красители CLXXXVII и CLXXXIXв [577].

### РЕАКТИВЫ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Цианиновые красители применяются и как реагенты в химическом анализе: это индикаторы при титровании кислот и оснований [578], адсорбционные индикаторы в аргентометрии [579], некоторые представляют собой чувствительные реагенты на магний [580] и молибден [581].

Особый интерес представляют методики, разработанные в аналитической химии главным образом Савицким. Основываются они на реакции образования цианина или родственного красителя, который определяется колориметрически. Например, гидразон 3-метил-2-бензотиазолинона (СССХVIII) используется для определения формальдегида и других альдегидов; так как из него в присутствии окислителя образуется соответствующий тетраазадентаметинцианин (см. стр. 265) [582]. Для определения формальдегида существует и другой метод, основанный на реакции образования триметинцианина при взаимодействии с четвертичной солью хинаяльдина [583].

Для обнаружения и определения азуленов применяют гидразон СССРХVIII, из которого образуются диазадиметинцианины СССРХIX [584]:



Реакция образования мероцианина, например СССРХХ, при действии хинаяльдина в присутствии окислителя используется в качестве метода определения хинонов [585].

Савицкий предложил, кроме того, различные методы определения малонового альдегида, которые основываются на образовании полиметиновых красителей при взаимодействии его, например, с 1-метилпирролом, индолом, азуленом или 2-тиобарбитуровой кислотой. Самой чувствительной считается реакция взаимодействия с 2-тиобарбитуровой кислотой, в результате которой получается триметиноксонол XXXVIII,  $n = 1$  [52, 586]. Так же, колориметрически, определяется хлорпикрин, который образует оксонол при взаимодействии с пиридином, цианистым калием или барбитуровой кислотой [587].

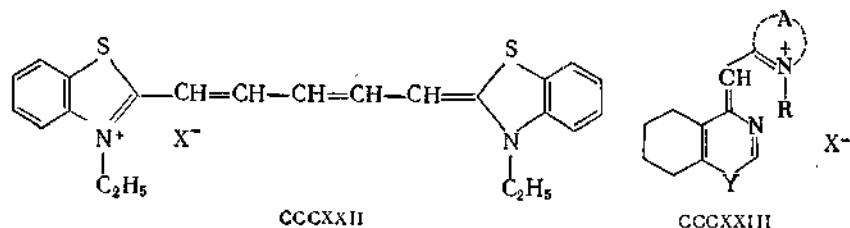
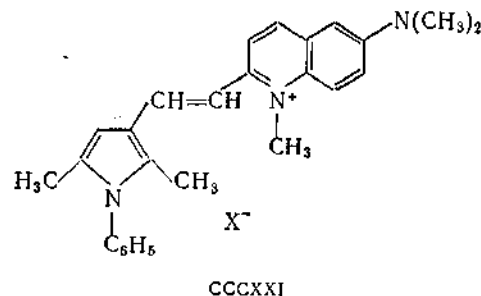
Позднее цианиновые красители предложили для фотометрического определения различных органических кислот, в том числе нитрофенолов [588] и рения [589].

Метод, разработанный для колориметрического определения алкилгалогенидов, предусматривает кватернизацию пиридина с последующим раскрытием кольца при действии щелочей и взаимодействии с анилином, в результате которого образуется соль Цинке СССРХIX [590].

## МЕДИЦИНСКИЕ ПРЕПАРАТЫ

Во втором томе ХСК упоминались некоторые цианины, нашедшие применение в терапии, главным образом в качестве антигельминтных средств (ХСК, т. II, с. 1355), например 3-пирролцианины и особенно СССXXI, который выпускается в виде памоата и известен под названием пирвиния [591].

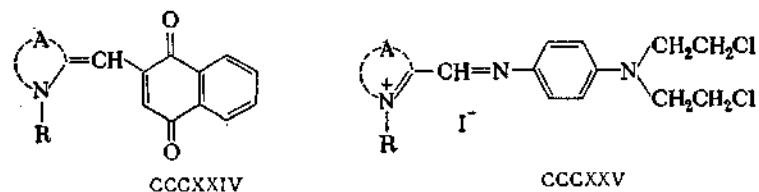
Другое антигельминтное средство, дитиазанин (СССXXII) — пентаметиновый краситель, предпочтительно также в виде памоата [592], имеет ограниченное применение, так как он токсичнее пирвиния [593]



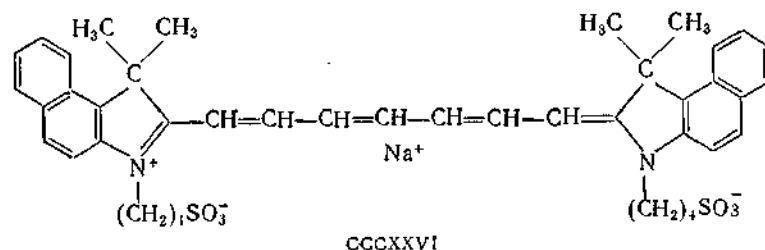
В качестве возможных химиотерапевтических средств исследовались тетрагидрохиноксалиновые красители СССXXIII ( $Y = NR$ ); соединения, в которых А — бензоксазольное кольцо, обнаруживают самую высокую антибактериальную и антигельминтную активность. Один из способов получения предусматривает взаимодействие тетрагидробензоксазиновых красителей СССXXIII ( $Y = O$ ) с амином [594].

Некоторые близкие к цианинам красители, например мероцианины, производные хинонов СССXXIV и другие, испытывались в качестве потенциальных противоопухолевых средств, однако обнаружили лишь незначительную активность [595]. Более эффективными оказались некоторые азастириловые красители, содержа-

щие  $\beta, \beta$ -дихлордиэтиламиногруппировку (СССXXV) [596]:



Гептаметинцианин СССXXVI [597] под названием Индоцианиновый зеленый нашел применение при оценке работы сердца. Метод определения основывается на способности красителя поглощать в инфракрасной области при  $\sim 800$  нм, в которой гемоглобин почти не поглощает [598]



Некоторые цианины нашли применение в качестве гормонов роста растений; они оказались более активными, чем четвертичные соли гетероциклов, из которых их синтезируют, но все же уступали гетероауксину [599]. Производные цианина предлагалось использовать как бактерицидные средства против болезни растений на рисовых полях [600].

Возможности применения цианинов многообразны. В частности, они используются для иницирования фотополимеризации стирола [601], ускорения enzymатического превращения крахмала в сахар [602], улучшения качества гальванических никелевых покрытий [603].

Ряд исследователей использовали цианиновые красители, адсорбирующиеся на галогениде серебра, для измерения поверхности, занимаемой микрокристаллами галогенида серебра [604].

## ЛИТЕРАТУРА

1. К. Миз. Т. Джеймс. Теория фотографического процесса. Пер. с англ. Под ред. А. Л. Картужанского и В. Н. Сицова. Л., «Химия», 1973, гл. XI, XII. — 2. S. Dähne. Z. Chem., 5, 441 (1965). — 3. F. M. Hamer. Quart. Rev. (London), 4, 327 (1950). — 4. F. M. Hamer. В кн.: Cyanine Dyes and Related Compounds (A. Weissberger, ed.), Wiley (Interscience), New York, 1964. — 5. L. G. S. Brooker, S. G. Dent, D. W. Heseltine, E. VanLare. J. Am. Chem. Soc., 75, 4335 (1953). — 6. P. Mastagli, H. Larivière, P. Étévenon. Compt. Rend., 252, 3782 (1961). — 7. H. La

*rivé, R. J. Dennitauler.* Chimia (Aarau), 15, 115 (1961). — 8. Ф. С. Бабичев. ЖОХ, 20, 1904 (1950); Ф. С. Бабичев, Л. И. Кравченко. Укр. хим. ж., 16, 199 (1950); Ф. С. Бабичев, А. И. Киприанов. ЖОХ, 34, 2759 (1964); см. В. Денеш, М. Фарказан. ЖОХ, 32, 199 и 654 (1962); 58, 1446 (1963); V. Denes, M. Farcasan, G. Ciurdaru. Chem. Ber., 97, 1246 (1964). — 9. J. Metzger, H. Larivé, R. J. Dennitauler e. a. Bull. Soc. Chim. France, p. 2857, 2868, 2879, 2888 (1964). — 10. J. Metzger e. a. Ibid., p. 30, 40, 57 (1967).

11. J. Metzger, H. Larivé, E.-J. Vincent, R. Dennitauler. Bull. Soc. Chim. France, p. 46 (1967). — 12. J. Metzger, H. Larivé, R. Dennitauler e. a. Compt. Rend. 36th Congr. Intern. Chim. Ind. Brussels, 1966, vol. 3; Ind. Chim. Belge, 32, Spec. No., 96 (1967). — 13. J. B. Adams, J. Cymerman-Craig, C. Ralph, D. Willis. Australian J. Chem. Soc., 8, 392 (1955). — 14. H. Larivé, R. J. Dennitauler. Eastman Kodak. Пат. США 3149105; H. Н. Свешников, Н. А. Дамир. ДАН СССР, 164, 1077 (1965). — 15. P. D. Collet, Kodak-Pathé. Фр. пат. 1242962. — 16. M. Katayanagi. J. Pharm. Soc. Japan, 66, 61 (1946); 68, 133 (1948); С. А., 45, 6638 (1951); 47, 7503 (1953). — 17. H. Larivé, P. D. Collet, Eastman Kodak. Пат. США 2708669, 2798066. — 18. H. Larivé, P. Collet, R. Dennitauler. Bull. Soc. Chim. France, p. 1443 (1956). — 19. Г. М. Оксенгендлер. ЖОХ, 23, 135 (1953). — 20. H. Wahl, J. J. Vorsanger. Bull. Soc. Chim. France, p. 3359 (1965).

21. J. Bourson. Bull. Soc. Chim. France, p. 4028 (1966). — 22. J. M. Nys, T. H. Ghys, Gevaert Photo-Producten. Англ. пат. 811156. — 23. А. Д. Грабенко, Н. Н. Кулаева, П. Пелкис. Химия гетероцикл. соед., с. 364 (1964). — 24. H. Larivé, R. Dennitauler. Compt. Rend. 31st Congr. Intern. Chim. Ind. Liege, 1958; Ind. Chim. Belge, Suppl. 2, 499 (1959). — 25. H. Larivé, R. Dennitauler, R. Baralle. Chimia (Aarau), 19, 238 (1965). — 26. H. Larivé, E. M. Geiger, Eastman Kodak. Пат. США 2921067. — 27. A. van Dormael, M. J. Libeer. Sci. Ind. Phot., 2, 20, 451 (1949). — 28. И. И. Левкоев, М. В. Дейчмейстер, Н. Н. Свешников. ДАН СССР, 129, 331 (1959). — 29. G. Bach. Veroeffentl. Wiss. Photolab. Agfa, 9, 94 (1961). — 30. Н. Н. Свешников, И. И. Левкоев, Н. И. Широкова, Н. А. Дамир. ДАН СССР, 148, 1091 (1963).

31. Н. Н. Свешников, И. И. Левкоев, А. Ф. Вомпе, Б. С. Портная. ДАН СССР, 88, 281 (1953). — 32. G. Bach. Пат. ГДР 9727; G. E. Ficken, D. J. Fry. Англ. пат. 1012825. — 33. H. Yamaguchi. Yakugaku Zasshi, 86, 918 (1966); С. А., 66, 76911 (1967). — 34. L. G. S. Brooker, F. L. White. J. Am. Chem. Soc., 57, 547 (1935). — 35. И. К. Ушенко, М. Ф. Сердюк. Укр. хим. ж., 16, 446 (1950). — 36. K. Taki, Y. Hishiki. Kagaku Kenkyusho Hokoku, 33, 350 (1957); С. А., 52, 16334 (1958); Rika Gaku Kenkyusho Hokoku, 35, 269 (1959); С. А., 54, 20211 (1960). — 37. W. H. Mills. J. Chem. Soc., 121, 455 (1922). — 38. S. Hünig. Ann. Chem., 574, 99, 106, 112 (1951). — 39. S. G. Dent, L. G. S. Brooker, Eastman Kodak. Пат. США 2537880; пат. США 2533206 предлагает такой же метод для синтеза метиноксонов. — 40. Н. Н. Свешников, Н. С. Стоковская. Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 7, 111 (1962).

41. H. Meerwein, W. Florian, N. Schön, G. Stopp. Ann. Chem., 641, 1 (1961). — 42. Fuji Photo Film Co. Яп. пат. 2626 (1964); С. А., 61, 3244 (1964). — 43. Ciba. Англ. пат. 954240. — 44. А. И. Киприанов, Г. Г. Дядюша. ЖОХ, 29, 1708 (1959); 30, 3647, 3654 (1960). — 45. P. D. Collet, M. A. Compere, Eastman Kodak. Англ. пат. 1093938, 1093940. — 46. A. Kreuzberger. Arch. Pharm., 299, 897, 984 (1966). — 47. O. Neunhoeffer, VEB Filmfabrik Agfa Wollen. Пат. ФРГ 1055155. — 48. T. Ogata, M. Noguchi. J. Sci. Res. Inst. (Tokyo), 45, 154 (1951); H. Zenno. J. Pharm. Soc. Japan, 74, 1236 (1954); С. А., 49, 14736 (1955). — 49. S. Kimura, S. Nomma, S. Kobayashi. Fuji Photo Film Co. Яп. пат. 6437 (1956) С. А., 52, 5180 (1958). — 50. А. В. Казимов, Е. П. Щелкина. Авт. свид. СССР 192018.

51. D. J. Fry, J. D. Kendall, A. J. Morgan, Iford. Англ. пат. 859452, 870633. — 52. G. G. Shepherd. J. Chem. Soc., p. 4410 (1964). — 53. G. E. Ficken, J. D. Ken-

dall. J. Chem. Soc., p. 3988 (1959). — 54. B. Gehauf. Пат. США 2769001. — 55. B. Hirsch, E. Förster. Chimia (Aarau), 20, 126 (1966). — 56. Е. Д. Сыч. Укр. хим. ж., 22, 80, 217 (1956); 24, 79, 89 (1958); 25, 344, 767 (1959); 27, 83 (1961); Е. Д. Сыч, Е. Д. Смазная-Ильина. ЖОХ, 32, 984 (1962); 33, 74 (1963); Укр. хим. ж., 28, 1087 (1962); Е. Д. Сыч, Л. П. Уманская. ЖОХ, 34, 2068 (1964). — 57. Е. Д. Сыч, А. И. Киприанов. ЖОХ, 31, 3926 (1961). — 58. В. К. Patnaik, M. K. Rout. J. Sci. Ind. Res., 16B, 253 (1957); J. Indian Chem. Soc., 34, 543 (1957); 35, 511 (1958); B. Das, M. K. Rout. Ibid., 35, 505 (1958); 36, 640 (1959); B. K. Sabata, B. K. Patnaik, M. K. Rout. J. Sci. Ind. Res., 20B, 121 (1961). — 59. Б. С. Портная, И. И. Левкоев, Н. С. Спасокукоцкий. ДАН СССР, 75, 231 (1950); W. Franke, F. Bauriedel, Adox Fotowerke. Пат. ФРГ 1237895. — 60. G. De Stevens, R. H. Sprague, Sperry Rand. Пат. США 2892834; Ferrania. SpA. Англ. пат. 1103334.

61. В. М. Зубаровский, Р. Н. Москалева. ЖОХ, 32, 570 (1962). — 62. E. V. Knott. J. Chem. Soc., p. 4099 (1952). — 63. J. Brunken, E. J. Poppe. Chem. Ber., 93, 2572 (1960). — 64. E. B. Middleton, DuP. Пат. США 2524674. — 65. В. М. Зубаровский. ЖОХ, 29, 2018 (1959). — 66. N. Bregant. Archiv. Chem., 23, 192 (1952); С. А., 48, 6889 (1954). — 67. T. Takahashi, K. Saikake. J. Pharm. Soc. Japan, 71, 905 (1951); С. А., 46, 7915 (1952); R. A. Jeffreys. J. Chem. Soc., p. 4823 (1952); p. 3396 (1957); J. Götz, E. Böckly, K. Lohmer, Agfa. Пат. ФРГ 1131991; Е. Д. Сыч, Ж. Н. Белая. ЖОХ, 33, 1507 (1963); Е. Д. Сыч, Ж. Н. Белая, Г. Г. Дядюша. Укр. хим. ж., 30, 1065 (1964); Е. Д. Сыч, Ж. Н. Белая, Л. П. Уманская, Е. Д. Смазная-Ильина. Укр. хим. ж., 32, 274 (1966). — 68. G. De Stevens, Sperry Rand. Пат. США 2882160, 2892835, 2892836, 2905666, 2916487, 2916488; G. De Stevens, R. H. Sprague, Sperry Rand. Пат. США 2892837, 2912434, 2937181; I. A. Prager, R. H. Sprague, Sperry Rand. Пат. США 2886565; R. H. Sprague, Sperry Rand. Пат. США 2892838, 2899430, 2912433. — 69. R. H. Sprague. J. Am. Chem. Soc., 79, 2275 (1957); R. H. Sprague, G. D. Stevens. Ibid., 81, 3095 (1959). — 70. P. Bassignana, M. Gandino. Compt. Rend. 31st Congr. Intern. Chim. Ind., Liege, 1958; Ind. Chim. Belge, Suppl. 2, 518 (1959).

71. Е. Д. Сыч, Л. П. Уманская. Укр. хим. ж., 28, 714 (1962); Е. Д. Сыч, Л. П. Уманская, Е. К. Перковская. Укр. хим. ж., 33, 68 (1967). — 72. S. Morosawa. Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 1118 (1960); С. А., 55, 27364 (1961); A. Yokoo, S. Morosawa. Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 599 (1963); 40, 1954 (1967); С. А., 60, 9386 (1964); 68, 21873 (1968). — 73. Т. Г. Гневичева, И. И. Левкоев. ДАН СССР, 146, 1081 (1962); Т. Г. Гневичева, Е. Б. Лифшиц, И. И. Левкоев, З. П. Сытник. Кинотехника. Научно-техн. сб., с. 19 (1963). — 74. Т. Г. Гневичева, Е. Б. Лифшиц, И. И. Левкоев, З. П. Сытник. Кинотехника. Научно-техн. сб., с. 37 (1963). — 75. J. Nys, M. J. Libeer. Bull. Soc. Chim. Belges, 65, 377, 403 (1956). — 76. K. Yamane, M. Banno, S. Koichi, T. Mori. Nippon Kagaku Zasshi, 89, 787 (1968); С. А., 70, 58899 (1969). — 77. G. Bach, VEB Filmfabrik Agfa Wollen. Пат. ФРГ 1063028; J. Götz, Agfa. Англ. пат. 874011; М. А. Альперович, Л. Т. Боголюбовская. ЖОХ, 34, 645 (1964); М. А. Альперович, М. К. Гречко, Л. Т. Боголюбовская. Журн. научн. и прикл. фотографии и кинематографии, 9, 90 (1964). — 78. Ferrania SpA. Англ. пат. 1104952. — 79. J. C. Firestone, DuP. Пат. США 2609371; W. H. Vinton, DuP. Пат. США 2647053; W. H. Vinton, J. C. Firestone, DuP. Пат. США 2647054. — 80. Basaglia, V. Mariani. Chim. Ind. (Milan), 46, 633 (1964); С. А., 61, 1219 (1964).

81. С. В. Натансон. ДАН СССР, 106, 497 (1956). — 82. И. И. Левкоев, А. Ф. Вомпе, Н. Н. Свешников и др. ЖОХ, 22, 879 (1952); И. И. Левкоев, З. П. Сытник, С. В. Натансон и др. ЖОХ, 24, 2034 (1954). — 83. А. И. Киприанов, Г. М. Голубушина. Укр. хим. ж., 29, 1173 (1963). — 84. С. В. Roth, L. Horwitz, H. Levine, G. Пат. США 3062815; L. Horwitz, С. В. Roth, G. Пат. США 3080363. — 85. М. А. Альперович, З. И. Мирошниценко, И. К. Ушенко. ЖОХ, 29, 989 (1959). — 86. Ferrania SpA. Фр. пат. 1480882. — 87. M. J. Libeer, H. Depoorter. Compt. Rend. 36th Congr. Intern. Chim. Ind. Brussels, 1966, Vol. 3; Ind.

Chim. Belge, 32, Spec. № 66 (1967). — 88. А. И. Киприанов, И. К. Ушенко. Изв. АН СССР, ОХН, с. 492 (1950); А. И. Киприанов, И. Н. Жмурова. ДАН СССР, 85, 789 (1952); ЖОХ, 23, 493, 874 (1953); И. И. Левкоев, Н. Н. Свешиников. ДАН СССР, 85, 805 (1952); Е. Д. Сыч. Укр. хим. ж., 18, 148, 159 (1952); И. И. Левкоев, Н. Н. Свешиников, Н. С. Барзынь, Т. В. Краснова. ЖОХ, 30, 291 (1960). — 89. М. А. Альперович, М. К. Гречко, Ю. А. Наумов. Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 8, 410 (1963). — 90. М. А. Альперович, И. К. Ушенко, Л. Н. Тюрина, М. К. Гречко. ЖОХ, 29, 3606 (1959); И. К. Ушенко, С. Е. Горностаева. ЖОХ, 29, 3807 (1959); Л. Н. Тюрина, М. А. Альперович, И. К. Ушенко. ЖОХ, 32, 70 (1962).

91. М. А. Альперович, И. К. Ушенко. ЖОХ, 29, 3384 (1959). — 91а. DuP. Англ. пат. 903268. — 92. В. Mariani, Ferrania SpA. Англ. пат. 972001. — 93. Л. М. Ягупольский. ЖОХ, 29, 1312 (1959); Л. М. Ягупольский, В. И. Троицкая. ЖОХ, 31, 628 (1961). — 94. А. П. Тизельский. Укр. хим. ж., 24, 648, 749 (1958); Вестн. харьковск. политехн. ин-та, 6, 13 (1966). — 95. А. И. Киприанов, А. В. Стеценко. Укр. хим. ж., 19, 508, 517 (1953). — 96. А. В. Стеценко, А. Д. Курбатова. Укр. хим. ж., 24, 354 (1958); А. В. Стеценко, Л. И. Кравец. Укр. хим. ж., 30, 75 (1964); А. В. Стеценко. Укр. хим. ж., 25, 623 (1959). — 97. Е. Д. Сыч, А. А. Шулежко, А. И. Киприанов. Укр. хим. ж., 28, 213 (1962). — 98. O. Neinhoeffer, W. Weigel. Ann. Chem., 647, 101, 108 (1961). — 99. G. Fischer, E. J. Porpe. Veroeffentl. Wiss. Fotolab. Wolfen, 10, 123 (1965). — 100. В. Г. Жиряков. ЖОХ, 34, 2034 (1964); В. Г. Жиряков, П. И. Абраменко, Г. Ф. Курепина. Авт. свид. СССР 168991.

101. З. И. Мирошниченко, М. А. Альперович. ЖОХ, 34, 241, 247 (1964); ЖОрХ, 1, 289 (1965). — 102. В. Г. Жиряков, П. И. Абраменко, Г. Ф. Курепина. Авт. свид. СССР 177279. — 103. З. И. Москаленко, М. А. Альперович. Химия гетероцикл. соед., с. 492 (1967). — 104. Г. П. Шумеляк, М. А. Альперович, Р. В. Тимофеева. Авт. свид. СССР 179617. — 105. С. Г. Фридман. ЖОХ, 31, 1096 (1961); 32, 1461 (1962); 33, 207 (1963); 35, 1364 (1965); 58, 1564, 14155 (1963); 64, 2730 (1966); С. Г. Фридман, Д. К. Голуб. Химия гетероцикл. соед., с. 713 (1965); L. W. Berlin, H. Natani, FN. Пат. США 3058978; И. П. Федорова, Г. Ф. Миронова. ЖОХ, 32, 1893 (1962). — 106. E. Animalì, D. Dal Monte, E. Sandri. Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna, 22, 48 (1964); С. А., 62, 1766 (1965). — 107. Г. П. Шумеляк, М. А. Альперович. ЖОХ, 34, 251 (1964). — 108. Gevaert Photo-Producten. Англ. пат. 632641. — 109. А. И. Киприанов, А. В. Стеценко, Е. Д. Сыч. Укр. хим. ж., 22, 760 (1956); W. Ried, R. Bender. Chem. Ber., 91, 2798 (1958); G. Grandolini, A. Fravolini. Gazz. Chim. Ital., 92, 1334 (1962); С. А., 58, 14153 (1963). — 110. С. Finzi, G. Grandolini. Gazz. Chim. Ital., 89, 2543 (1959); С. А., 55, 5468 (1961); U. Chiodoni, V. Mariani. Ann. Chim. (Rome), 53, 741 (1963); С. А. 59, 14136 (1963).

111. A. I. Kiprianov. Compt. Rend. 36th Congr. Intern. Chim. Ind., Brussels, 1966, Vol. 3; Ind. Chim. Belge, 32, Spec. No., 100 (1967). — 112. А. В. Стеценко, В. И. Иванова. Укр. хим. ж., 22, 772 (1956). — 113. L. Horwitz, G. Пат. США 2876231; С. Г. Фридман, Д. К. Голуб. ЖОХ, 31, 3394 (1961); 34, 280 (1964); P. Bassignana, C. Cogrossi, M. Gandino. Ann. Chim. (Rome), 53, 747 (1963); С. А., 59, 14135 (1963). — 114. T. Takahishi, T. Goto. Yakugaku Zasshi, 66, 2 (1946); С. А., 45, 8531 (1951); T. Takahashi, K. Sato. Yakugaku Zasshi, 76, 195 (1956); С. А., 50, 13915 (1956); С. Г. Фридман, А. И. Киприанов. Укр. хим. ж., 22, 767 (1956). — 115. G. Di Modica, E. Barni. Gazz. Chim. Ital., 93, 679 (1963); С. А., 60, 694 (1964); M. Gandino, Ferrania SpA. Фр. пат. 1421863. — 116. G. Rillaers, H. Depoorter. Compt. Rend. 36th Congr. Intern. Chim. Ind., Brussels, 1966 Vol. 3; Ind. Chim. Belge, 32, Spec. No., 61 (1967). — 117. G. Di Modica, E. Barni, and G. Nazimi. Gazz. Chim. Ital., 94, 314 (1964); С. А., 61, 7143 (1964); G. Di Modica, E. Barni. Ann. Chim. (Rome), 54, 530 (1964); С. А., 61, 16195 (1964); Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna, 22, 56 (1964); С. А., 62, 4140 (1965); E. Barni. Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna, 25, 81 (1967); С. А., 68, 3887 (1968). — 118. В. М. Зубаровский, Г. П. Ходот. Химия гетероцикл. соед., с. 1003 (1968). — 119. И. А. Ольшевская,

В. Я. Починок, Л. Ф. Абраменко. Химия гетероцикл. соед., с. 898 (1968). — 120. В. М. Зубаровский, Г. П. Ходот. ЖОХ, 34, 3801 (1964).

121. D. J. Fry, R. W. Burrows, G. E. Ficken, Iford. Англ. пат. 1153166. — 122. А. И. Киприанов, А. Л. Лазукина. ЖорХ, 4, 1483 (1968). — 123. С. Г. Фридман, Д. К. Голуб. Химия гетероцикл. соед., с. 481 (1967). — 124. В. А. Гладкая, Ю. С. Розум. Укр. хим. ж., 33, 1287 (1967). — 125. G. Grandolini, A. Fravolini, I. Montanini. Gazz. Chim. Ital., 96, 941 (1966); С. А., 69, 3702 (1968). — 126. А. И. Киприанов, Ф. А. Михайленко. Химия гетероцикл. соед., с. 270 (1967). — 127. А. И. Киприанов, Т. М. Вербовская, И. Л. Мушкало. ЖОрХ, 3, 2036 (1967); А. И. Киприанов, И. Л. Мушкало, Ф. А. Михайленко. Там же, с. 2041; А. И. Киприанов, И. Л. Мушкало. Там же, 4, 2222 (1968); А. И. Киприанов, Л. А. Лазукина. Укр. хим. ж., 34, 795 (1968); P. Lochon, P. Meheux, J. Neel. Bull. Soc. Chim. France, p. 1093 (1968). — 128. E. Barni e. a. Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna, 25, 87, 107 (1967); С. А., 68, 60516, 78183 (1968). — 129. T. Ogata. Proc. Imp. Acad. (Tokyo), 9, 602 (1933); J. Chem. Soc. Japan, 55, 394 (1934); С. А., 28, 2007, 5816 (1934). — 130. J. Ciernik. Chem. Listy 55, 44 (1961); С. А., 55, 6217 (1961).

131. L. G. S. Brooker, F. L. White, D. W. Heseltine e. a. J. Phot. Sci., 1, 173 (1953). — 132. I. I. Levkoiev, E. B. Lifshits, S. V. Natanson e. a. Wiss. Phot., Intern. Konf., Koeln, 1956, p. 109. Verlag Helwich, Darmstadt, 1958. — 133. И. И. Левкоев, Е. Б. Лифшиц, Л. М. Ягупольский, А. В. Борин. Авт. свид. СССР 118091. — 134. Е. Б. Лифшиц, И. И. Левкоев, Л. М. Ягупольский, Н. С. Барзынь. Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 11, 175 (1966). — 135. Gevaert Photo-Producten. Англ. пат. 812924, 815172. E. J. Van Lare, Eastman Kodak. Пат. США 2739149; D. W. Heseltine, L. L. Lincoln, E. J. Van Lare, Eastman Kodak. Фр. пат. 1470055; H. Glockner, K. Küffner, Perutz Photowerke. Пат. ФРГ 1159577; Ferrania SpA. Бельг. пат. 691230. — 136. J. Ciernik, J. Straka, J. Kalina. Chem. Průmysl, 12, 348 (1962); С. А., 57, 13332 (1962); J. Ciernik, V. Trnka, F. Ptak. Chem. Průmysl, 12, 539 (1962); С. А., 58, 4667 (1963). — 137. А. В. Стеценко, Ю. И. Богодист. Укр. хим. ж., 26, 92 (1960). — 138. Gevaert Photo-Producten. Англ. пат. 1087315. — 139. M. J. Libeer, Gevaert Photo-Producten. Англ. пат. 980234. — 140. M. J. Libeer, H. Depoorter, J. M. Nys, Gevaert Photo-Producten. Англ. пат. 979251.

141. H. Depoorter, M. J. Libeer, J. M. Nys, Gevaert Photo-Producten. Англ. пат. 983700. — 142. K. J. Bannert, D. J. Fry, Iford. Англ. пат. 1020295, 1033390. — 143. Л. М. Ягупольский, В. И. Троицкая. ЖОХ, 29, 2730 (1959); Л. М. Ягупольский, В. И. Троицкая, И. И. Левкоев и др. ЖОХ, 37, 191 (1967); Е. Б. Лифшиц, Л. М. Ягупольский, Т. Д. Рыбникова, В. И. Троицкая. Авт. свид. СССР 184616; K. J. Bannert, D. J. Fry, Iford. Англ. пат. 1111903; Iford. Бельг. пат. 697245. — 144. А. В. Стеценко, Г. В. Чернявский. Укр. хим. ж., 27, 237 (1961); А. В. Стеценко, В. К. Лушко. Укр. хим. ж., 28, 218 (1962); А. В. Стеценко, В. А. Коринко. Укр. хим. ж., 30, 944 (1964). — 145. С. Г. Фридман, Л. И. Котова. ЖОХ, 32, 2871 (1962); Химия гетероцикл. соед., с. 497 (1967). — 146. Ю. С. Розум, В. А. Гладкая. Укр. хим. ж., 32, 1200 (1966). — 147. P. V. Jenkins, L. G. S. Brooker, Eastman Kodak. Пат. США 3326688; L. G. S. Brooker, E. J. Van Lare, Eastman Kodak. Англ. пат. 1075653. — 148. А. Ф. Воле, В. Казимов, Л. П. Шелкина и др. Авт. свид. СССР 165969. — 149. G. E. Ficken, D. J. Fry, K. J. Bannert, Iford. Англ. пат. 1132528. — 150. M. Gandino, L. Magnani, Ferrania SpA. Итал. пат. 786601; С. А., 70, 38910 (1969).

151. J. von Grossmann. Пат. ГДР 57291. — 152. Fujii. Бельг. пат. 697009; H. Depoorter, O. Riester, Gevaert-Agfa. Англ. пат. 1161797. — 153. Iford. Бельг. пат. 707214. — 154. Fujii. Бельг. пат. 704296. — 155. В. М. Зубаровский, Ю. П. Маковецкий. Укр. хим. ж., 34, 1151 (1968). — 156. Е. Б. Лифшиц, Д. Я. Народицкая, И. И. Левкоев. Журн. научн. прикл. фотографии и кинематографии, 13, 119 (1968); Е. Б. Лифшиц, Л. М. Ягупольский, Д. Я. Народицкая и др. Там же, с. 280. —

157. С. Фридман, А. И. Киприанов. ЖОрХ, 4, 696 (1968); 5, 373 (1969). — 158. J. Götze, Mitt. Forschungs-lab. Agfa Leverkusen-Muenchen, 3, 88 (1961); J. Götze, A. Randolph, O. Riestler, Agfa. Англ. пат. 970601. — 159. Е. Д. Сыч. Укр. хим. ж., 19, 643, 652, 657 (1953). — 160. G. E. Ficken, J. D. Kendall. J. Chem. Soc., p. 3202 (1959); p. 584 (1961); G. E. Ficken, J. D. Kendall. Иффорд. Англ. пат. 841588.

161. Н. С. Докунихин, Л. А. Гаева. Хим. наука и пром., 3, 126 (1958); Н. С. Докунихин, Г. М. Оксенгендер, Я. Б. Штейнберг. ЖОХ, 29, 2742, 3361 (1959); Н. С. Докунихин, Я. Б. Штейнберг. Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 5, 110, 239 (1960). — 162. G. E. Ficken, J. D. Kendall. J. Chem. Soc., p. 1537 (1960). — 163. FBy. Англ. пат. 987828, 1014403, 1024486, 1055832, 1058509, 1064584, 1064605, 1074786, 1081542; бельг. пат. 647036, 647743, 647744. — 164. R. J. Packer, D. C. C. Smith. Chem. a Ind. (London), p. 1873 (1967). — 165. В. Г. Жиряков, П. И. Абраменко, Н. И. Сенникова. Авт. свид. СССР 202728. — 166. Г. Т. Пилюгин. Изв. АН СССР. ОХН, с. 512 (1952); О. М. Сташкевич, Г. Т. Пилюгин. Укр. хим. ж., 33, 614 (1967). — 167. K. Meyer, E. Krietsch. Z. Wiss. Phot., Photophysik Photochem., 48, 126 (1953); K. Meyer, K. H. Bauer. Ibid., 54, 171 (1960). — 168. G. Kempter, H. Dost, W. Schmidt. Chem. Ber., 98, 945, 955 (1965). — 169. F. Kröhnke, H. Dickhäuser, I. Vogt. Ann. Chem., 644, 93 (1961). — 170. G. Niederellmann, F. Kröhnke. Ann. Chem., 688, 196 (1965); В. П. Гогоадзе, М. И. Таренко. Сообщение АН ГрузССР, 36, 39 (1964).

171. В. Г. Жиряков, П. И. Абраменко. ЖОХ, 35, 150 (1965); П. И. Абраменко, В. Г. Жиряков, ЖОрХ, 1, 1132 (1965); В. Г. Жиряков, П. И. Абраменко, Н. И. Сенникова. Авт. свид. СССР 175819, 175820; В. Г. Жиряков, П. И. Абраменко, Г. Ф. Курепина. Авт. свид. СССР 177280, 179189. — 172. M. Pailer, E. Renner-Kuhn. Monatsch. Chem., 84, 85 (1953). — 173. F. G. Mann, A. F. Prior, J. Chem. Soc., p. 1331 (1956). — 174. Fuji. Бельг. пат. 718499. — 175. В. Г. Жиряков, П. И. Абраменко. Химия гетероцикл. соед., с. 621, 830 (1967). — 176. В. Г. Жиряков, П. И. Абраменко, Н. И. Сенникова. Авт. свид. СССР 198130; П. И. Абраменко, Н. И. Сенникова. Авт. свид. СССР 200426. — 177. А. И. Киприанов, Т. М. Вербовская, ЖОрХ, 4, 1991 (1968). — 178. G. F. Duffin. Adv. Heterocyclic Chem., 3, 1 (1964). — 179. А. И. Киприанов, А. И. Толмачев. ЖОХ, 27, 142 (1957). — 180. И. И. Левков, Е. Б. Лифшиц. Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 3, 419 (1958).

181. J. Ciernto, A. Mistr, J. Vavrova, M. Vavra. Zh. Nauchn. i Pricl. Fotogr. i Kinetogr., 10, 35 (1965). — 182. J. Spence, V. H. Carroll, Eastman Kodak. Пат. США 2640776; С. В. Натансон, Е. Б. Лившиц, И. И. Левков. Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1, 174 (1956); K. Meyer. Z. Wiss. Phot., Photophysik Photochem., 52, 170 (1957); M. S. Magson, ICI. Англ. пат. 841119; H. Glockner, H. Zorn, F. Müller, Perutz Photowerke. Пат. ФРГ 1127714; Е. Б. Лифшиц, С. В. Натансон, И. И. Левков. Успехи научн. фотогр. АН СССР. ОХН, 8, 44 (1962); J. Ciernto, J. Aufart. Чехосл. пат. 115442; С. А., 65, 204 (1966). — 183. K. Meyer, J. Rusche. Z. Wiss. Phot., Photophysik Photochem., 56, 147 (1962). — 184. R. H. Sprague, Eastman Kodak. Пат. США 2503776. — 185. J. E. Jones, J. Spence, Eastman Kodak. Пат. США 2912329; H. von Rintelen, Agfa. Пат. ФРГ 1072765; J. Götze, Agfa. Англ. пат. 959959; G. E. Ficken, R. W. Burrows, G. L. Care, Иффорд. Англ. пат. 1096406. — 186. AGFA. Англ. пат. 742112. — 187. J. Brunken, J. Müller, VEB Filmfabric Agfa Wolfen. Пат. ФРГ 1028718; G. Bach, G. Beulig, VEB Filmfabric Agfa Wolfen. Пат. ФРГ 1113873. — 188. J. Brunken. Veroeffentl. Wiss. Photolab. Agfa, 9, 58 (1961); J. Brunken, G. Glöckner, E. J. Poppe. Ibid., p. 61. — 189. H. Kampfer, O. Riestler, J. Götze, Agfa. Англ. пат. 1077611. — 190. H. Kampfer, J. Götze, O. Riestler, E. Böckly, Agfa-Gevaert. Англ. пат. 1090626.

191. J. Götze, Agfa. Англ. пат. 1044734; J. Götze, H. Kampfer, Agfa. Англ. пат. 1093444. — 192. Fuji. Англ. пат. 1091739. — 193. Fuji. Бельг. пат. 668894. —

194. L. G. S. Brooker, G. H. Keyes, Eastman Kodak. Пат. США 3352857. — 195. Fuji. Бельг. пат. 669934. — 196. Fuji, Бельг. пат. 669133. — 197. Fuji. Бельг. пат. 668014. — 198. J. M. Nys, H. Depoorter, Gevaert Photo-Producten. Англ. пат. 886271. — 199. J. M. Nys, M. J. Libeer, Gevaert Photo-Producten. Англ. пат. 886270. — 200. J. M. Nys, H. Depoorter, Gevaert Photo-Producten. Англ. пат. 904332.

201. М. И. Роговик. Научн. зап. Черновицкого гос. ун-та, 53, 74 (1961). — 202. O. Neunhoeffer, J.-A. Keller. J. Wiss. Phot., Photophysik Photochem., 58, 142, 147 (1964). — 203. И. К. Ушенко. Укр. хим. ж., 21, 738 (1955). — 204. Gevaert Photo-Producten. Англ. пат. 670799. — 205. H. G. Derbyshire, G. Пат. США 3136772. — 206. И. К. Ушенко. Сообщ. о научно-иссл. работе членов Приморск. отд. ВХО, с. 1 (1953). — 207. Ferrania SpA. Бельг. пат. 678673. — 208. Л. Т. Боголюбовская, В. А. Боголюбовский. Авт. свид. СССР 177769. — 209. D. J. Fry, B. A. Lea, J. D. Kendall, Иффорд. Англ. пат. 906804. — 210. A. Sieglitz, L. W. Berlin, P. Heimke. Пат. ФРГ 883025; A. Sieglitz, L. Berlin, P. Heimke, V. Schacke, FH. Пат. ФРГ 902290, 902291; D. J. Fry, J. D. Kendall, Иффорд. Англ. пат. 906805; Бельг. пат. 697631, 697632.

211. O. Riestler, F. Bauer, Agfa. Пат. ФРГ 927043; O. Riestler, Agfa. Пат. ФРГ 1009020. — 212. K. Käffner, Perutz Photowerke. Пат. ФРГ 1073133. — 213. D. J. Fry, B. A. Lea, Иффорд. Англ. пат. 795134. — 214. D. J. Fry, B. A. Lea, Иффорд. Англ. пат. 941552, 944291; ср. англ. пат. 918433. — 215. L. G. S. Brooker, R. H. Sprague, Eastman Kodak. Пат. США 2268798; R. H. Sprague Eastman Kodak. Пат. США 2571775. — 216. R. H. Sprague, L. G. S. Brooker, Eastman Kodak. Пат. США 2511222; R. H. Sprague, Eastman Kodak. Пат. США 2622082, 2706193; J. Bailey, Kodak Ltd. Англ. пат. 999874. — 217. Ф. Н. Степанов, Л. И. Лукашина. ЖОХ, 29, 2792 (1959); 30, 2850 (1960); 33, 2364 (1963); Ф. Н. Степанов, Н. А. Алданова. В кн.: Химия, технология и применение производных пиридина и кинолина. Материалы совещания, Рига, 1957. Изд. АН ЛатвССР, 1960, с. 203. — 218. Г. Ю. Турчинович. «Труды Киевск. политехн. ин-та», 43, 81 (1963); Вестн. Киевск. политехн. ин-та. Сер. Хим. Машиностр. Технол., 2, 28 (1966). — 219. F. G. Holliman, H. A. Schicklering. J. Chem. Soc., p. 914 (1951). — 220. M. Fraser, A. Melera, D. H. Reid. J. Chem. Soc., B, p. 483 (1966).

221. J. Bailey, Kodak Ltd. Англ. пат. 1069243. — 222. L. G. S. Brooker, F. L. White, R. H. Sprague. J. Am. Chem. Soc., 73, 1087 (1951); L. G. S. Brooker, F. L. White. Ibid., p. 1094. — 223. V. Boekelheide, W. G. Gall. J. Org. Chem., 19, 499 (1954). — 224. J. D. Kendall, G. F. Duffin, Иффорд. Англ. пат. 730489. — 225. J. D. Kendall, G. F. Duffin, Иффорд. Англ. пат. 797144. — 226. A. F. Plue, G. Пат. США 3013015, 3073820. — 227. R. Wizinger, CIBA. Пат. США 2671783. — 228. G. F. Duffin, J. D. Kendall. Compt. Rend. 27th Congr. Intern. Chim. Ind., Brussels, 1954 Vol. 3; Ind. Chim. Belge, 20, Spec. №, 599 (1955); K. Lempert, K. Sauer. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 50, 303 (1966). — 229. H. Depoorter, M. J. Libeer, J. M. Nys, Gevaert. Англ. пат. 1058303. — 230. М. А. Казанбиева, Б. А. Терпос, Ф. Т. Пожарский. Химия гетероцикл. соед., с. 394 (1965).

231. F. G. Webster, L. G. S. Brooker, Eastman Kodak. Пат. США 2961317. — 232. R. H. Mizzoni, P. E. Spoerri. J. Am. Chem. Soc., 76, 2201 (1954); G. F. Duffin, J. D. Kendall. J. Chem. Soc., p. 3789 (1959). — 233. A. B. Lal. J. Indian Chem. Soc., 36, 64 (1959); Chem. Ber., 94, 1723 (1961). — 234. Н. С. Докунихин, С. А. Михаленко. ЖОХ, 33, 1974 (1963); Химия гетероцикл. соед., с. 598 (1965); с. 435 (1966). — 235. D. J. Fry, J. D. Kendall, A. J. Morgan. J. Chem. Soc., p. 5062 (1960). — 236. L. Mandasescu, L. Stoicescu-Crivat, I. Gabe. Acad. Rep. Populare Romine, Filiala Iasi, Studii Cercetari Stiint., Chim., 11, 311 (1960); С. А., 56, 11751 (1962); L. Mandasescu, L. Stoicescu-Crivat, I. Gabe e. a. Ibid., 13, 115 (1962); С. А., 59, 4069 (1963). — 237. L. W. Berlin, P. Heimke, FH. Англ. пат. 829877. — 238. R. A. Jeffreys. Compt. Rend. 27th Congr. Intern. Chim. Ind., Brussels, 1954 Vol. 3; Ind. Chim. Belge, 20, Spec. №, 618 (1955); J. Chem. Soc., p. 2394 (1955). —



239. А. И. Киприанов, Е. А. Пономарева. Укр. хим. ж., 26, 78 (1960); А. И. Киприанов, Е. А. Пономарева, Я. П. Скавинский. Укр. хим. ж., 26, 237 (1960). — 240. А. И. Киприанов, Е. А. Пономарева. Укр. хим. ж., 26, 633 (1960).
241. Л. К. Мушкало. Научн. зап. Киевск. гос. ун-та, 16, 133 (1957). — 242. Л. К. Мушкало, Э. И. Шокол. Укр. хим. ж., 27, 372 (1961). — 243. H. Depoortier, M. J. Libeer, Gevaert-Agfa. Англ. пат. 1074428. — 244. G. F. Duffin, J. D. Kendall, H. R. J. Waddington. J. Chem. Soc., p. 3799 (1959). — 245. A. Sieglitz, H. Hamal, FH. Англ. пат. 801275; H. R. J. Waddington, G. F. Duffin, J. D. Kendall, Iford. Англ. пат. 785334. — 246. C. Cogrossi, V. Mariani, R. Sgarbi. Chim. Ind. (Milan), 46, 530 (1964); C. A., 61, 5821 (1964). — 247. W. Ried, E.-U. Köcher. Ann. Chem., 647, 144 (1961). — 248. L. G. S. Brooker, E. J. Van Lare, Eastman Kodak. Пат. США 2786054, 2852384, 2870014; F. G. Webster, D. W. Heseltine, L. G. S. Brooker, Eastman Kodak. Пат. США 2887480; G. F. Duffin, J. D. Kendall, H. R. J. Waddington, Iford. Англ. пат. 839020, 862825; L. Basaglia, V. Mariani. Ann. Chim. (Rome), 53, 755 (1963); C. A., 59, 15411 (1963); V. Mariani, R. Sgarbi. Chim. Ind. (Milan), 46, 630 (1964); C. A., 61, 12117 (1964); W. Ried, K. P. Peuchert. Ann. Chem., 682, 141 (1965). — 249. L. G. S. Brooker, Eastman Kodak. Пат. США 2689849, 2743274. — 250. A. Fabrycy, A. Kosmider. Angew. Chem. Intern. Ed., Engl., 7, 373 (1968).
251. G. L. Oliver, Eastman Kodak. Англ. пат. 1135205—7. — 252. Ф. С. Бабичев, А. Ф. Бабичева. Хим. гетероцикл. соед., с. 917 (1967). — 253. W. Lampe, J. Smolinska. Roczn. Chem., 28, 163 (1954); 29, 934 (1955); C. A., 49, 8922 (1955); 50, 10710 (1956). — 254. E. V. Rauch, G. Пат. США 3071467. — 255. H. R. J. Waddington, G. F. Duffin, J. D. Kendall, Iford. Англ. пат. 848016. — 256. L. P. Roosens, Gevaert Photo-Producten. Англ. пат. 869138. — 257. Л. К. Мушкало, ЖОХ, 29, 1030, 1034 (1959); Л. К. Мушкало, Э. И. Шокол. ЖОХ, 31, 3069 (1961); Л. К. Мушкало, Н. К. Михайлюченко, Укр. хим. ж., 30, 202 (1964). — 258. Ф. С. Бабичев, В. Н. Бубновская. Укр. хим. ж., 30, 848 (1964). — 259. L. G. S. Brooker, E. J. Van Lare, Eastman Kodak. Пат. США 2748115. — 260. А. И. Киприанов, Т. М. Вербовская. ЖОХ, 32, 3946 (1962); Ф. С. Бабичев, В. П. Хиля. ЖОрХ, 1, 562 (1965); А. И. Киприанов, В. П. Хиля. ЖОрХ, 2, 1478 (1966).
261. M. J. Libeer, H. Depoortier, G. G. van Mierlo, R. G. Lemahieu. Gevaert Photo-Producten. Англ. пат. 1001061. — 262. M. J. Libeer, H. A. Pattyn, J. M. Nys. Gevaert Photo-Producten. Англ. пат. 1001067. — 263. O. Riestler, Agfa. Англ. пат. 1082977. — 264. Ф. С. Бабичев, В. К. Кибирев, Л. Г. Хилько. Укр. хим. ж., 32, 64 (1966); Ф. С. Бабичев, В. К. Кибирев, Л. Г. Хилько. ЖОХ, 33, 2000, 3646 (1963); S. McKenzie, В. В. Molloy, D. H. Reid. J. Chem. Soc., C, p. 1908 (1966). — 265. А. И. Киприанов, В. П. Хиля. ЖОрХ, 2, 1474 (1966). — 266. H. Baumann, G. Hansen, H. R. Müller, M. Seefelder. Ann. Chem., 717, 124 (1968). — 267. Л. К. Мушкало, Н. К. Михайлюченко. Химия гетероцикл. соед., с. 468 (1968). — 268. А. И. Киприанов, В. П. Хиля. ЖОрХ, 3, 1091, 1097 (1967); В. П. Хиля, Г. П. Кутров, Ф. С. Бабичев. Химия гетероцикл. соед., с. 1043 (1967). — 269. В. Н. Бубновская, В. С. Шварц, Ф. С. Бабичев. Укр. хим. ж., 33, 924 (1967). — 270. A. Fabrycy. Chimia (Aarau), 15, 552 (1961); Roczn. Chem., 40, 1657 (1966); C. A., 66, 94840 (1967); A. Fabrycy, K. Kozłowski. Monatsh. Chem., 97, 1088 (1966); Roczn. Chem., 41, 251 (1967); C. A., 67, 33822 (1967); R. Wizinger, A. Fabrycy, S. Шведск. пат. 429758, 430011.
271. H. Hartman. Пат. ГДР 53830. — 272. R. J. Packer, D. C. C. Smith. J. Chem. Soc., C, p. 2194 (1967). — 273. R. Wizinger, L. Soder. Chimia (Aarau), 12, 79 (1958); L. Soder, R. Wizinger. Helv. Chim. Acta, 42, 1733, 1779 (1959); O. Neunhoeffer, A. Nowak. Naturwissenschaften, 45, 491 (1958). — 274. R. Wizinger, D. Dürr. Helv. Chim. Acta, 46, 2167 (1963). — 275. R. Gompper, R. Schmidt, E. Kutter. Ann. Chem., 684, 37 (1965); R. Gompper, E. Kutter. Chem. Ber., 98, 1365 (1965); R. Gompper e.a. Ibid., p. 1374. — 276. U. Schmidt, R. Scheuring, A. Luttringhaus. Ann. Chem., 630, 116 (1960); D. Leaver, W. A. H. Robertson, D. M. McKin-

non. J. Chem. Soc., p. 5104 (1962); E. Campaigne, R. D. Hamilton. J. Org. Chem., 29, 1711 (1964); E. Klingsberg. Ibid., 31, 3489 (1966); R. Pinel, Y. Mollier. Compt. Rend., C264, 1768 (1967); Y. Mollier, F. Terrier, R. Pinel, N. Lozac'h. Bull. Soc. Chim. France, p. 2074 (1967); M. Stavaux, N. Lozac'h. Ibid., p. 2082. — 277. E. Klingsberg. J. Heterocyclic Chem., 3, 243 (1966). — 278. A. Hordvick. Acta Chem. Scand., 19, 1253 (1965). — 279. D. B. J. Easton, D. Leaver, D. M. McKinnon. J. Chem. Soc., C, p. 642 (1968). — 280. U. Schmidt. Ann. Chem., 635, 109 (1960).

281. R. Wizinger, H. von Tobel. Helv. Chim. Acta, 40, 1305 (1957); R. Wizinger, U. Arni. Chem. Ber., 92, 2309 (1959); R. Wizinger, W. Haldemann. Ibid., 93, 1533 (1960). — 282. M. Kamel, H. Shoeb. Tetrahedron, 20, 483 (1964); Ann. Chem., 699, 168 (1966). — 283. А. И. Киприанов, А. И. Толмачев. ЖОХ, 30, 638 (1960). — 284. M. Ohta, H. Kato. Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 707 (1959); C. A., 56, 1422 (1962); J. Kelemen, R. Wizinger. Helv. Chim. Acta, 45, 1908, 1918 (1962); А. И. Толмачев, В. П. Скрибная. ЖОХ, 35, 316 (1965); Химия гетероцикл. соед., с. 183 (1966). — 285. А. И. Толмачев, В. П. Скрибная. ЖОХ, 33, 3864 (1963); R. Wizinger, H. J. Angliker. Helv. Chim. Acta, 49, 2046 (1966). — 286. А. И. Толмачев, В. П. Скрибная. ЖОХ, 32, 383 (1962); ср. А. И. Толмачев, В. П. Скрибная, Л. В. Щеголова. ЖОХ, 33, 440 (1963). — 287. В. D. Tilak. Chimia (Aarau), 20, 272 (1966). — 288. L. Roosens, R. Wizinger. Bull. Soc. Chim. Belges, 66, 109 (1957); L. Roosens, S. Creyf. Ibid., p. 125; W. Stevens, R. Wizinger. Helv. Chim. Acta, 44, 1708 (1961); H.-D. Kirner, R. Wizinger. Ibid., p. 1766, 1773, 1778. — 289. A. Fabrycy. Roczn. Chem., 36, 243 (1962); C. A., 57, 15041 (1962). — 290. Т. Г. Мелентьева, Л. А. Павлова, Е. Д. Венус-Данилова. ЖОХ, 33, 1851, 2126, 2548 (1963).

291. J. A. Van Allan, G. A. Reynolds, D. P. Maier. J. Org. Chem., 33, 4418 (1968). — 292. M. Simally, J. Carretto, S. Sib. Tetrahedron Letters, p. 1567 (1969). — 293. В. D. Tilak, S. K. Jain. Indian J. Chem., 7, 17 (1969). — 294. В. D. Tilak, G. T. Panse. Indian J. Chem., 7, 311 (1969). — 295. G. Märkl. Angew. Chem. Intern. Ed., Engl., 4, 1023 (1965). — 296. K. Hafner. Angew. Chem., 70, 413, 419 (1958); E. J. Poppe, W. Treibs. Naturwissenschaften, 45, 517 (1958); Veroeffentl. Wiss. Photolab. Agfa, 9, 88 (1961); G. Bach, E. J. Poppe, W. Treibs. Naturwissenschaften, 45, 517 (1958). — 297. Ф. Н. Степанов, Н. А. Аладанова. Angew. Chem., 71, 125 (1959); ЖОХ, 29, 339 (1959). — 298. E. C. Kirby, D. H. Reid. J. Chem. Soc., p. 494 (1960); p. 163, 1724 (1961). — 299. C. Jutz. Angew. Chem., 71, 380 (1959); E. C. Kirby, D. H. Reid. J. Chem. Soc., p. 3579 (1961). — 300. H. Behringer, E. Dillinger, H. Suter, K. Kohl. Chem. Ber., 91, 2773 (1958); W. Treibs, C. Vollrad, M. Reimann. Ann. Chem., 648, 164 (1961); Ф. Н. Степанов, А. Г. Юрченко. ЖОрХ, 2, 150 (1966).

301. Г. Н. Дорофеев, Ю. А. Жданов, А. Д. Семенов и др. ЖОХ, 36, 1728 (1966). — 302. K. Hafner, H. W. Riedel, M. Danielisz. Angew. Chem., 75, 344 (1963). — 303. C. Jutz, F. Voithenleitner. Chem. Ber., 97, 29, 1590 (1964); C. Jutz. Ibid., p. 2050; Y. Kitahara, I. Murata, T. Asano. Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 924 (1964); C. A., 61, 10623 (1964). — 304. A. W. Krebs. Angew. Chem. Intern. Ed., Engl., 4, 10 (1965). — 305. T. Eicher, H. Hansen. Tetrahedron Letters, p. 4321 (1967). — 306. C. Jutz, W. Müller, E. Müller. Chem. Ber., 99, 2479 (1966); C. Jutz. Compt. Rend. 36th Congr. Intern. Chim. Ind., Brussels, 1966 Vol. 3; Ind. Chim. Belge, 32, Spec. № 127 (1967). — 307. C. Jutz. Tetrahedron Letters, № 21, 1 (1959); A. Treibs, R. Zimmer-Galler. Chem. Ber., 93, 2359 (1960). — 308. R. Kuhn, H. Fischer. Angew. Chem., 73, 435 (1961). — 309. R. Kuhn, D. Rewicki. Tetrahedron Letters, p. 3513 (1965); C. Jutz, H. Amschler. Angew. Chem., 76, 302 (1964). — 310. C. Jutz, H. Amschler. Angew. Chem., 73, 806 (1961).

311. J. A. Berson, E. M. Euleth, Z. Hamlet. J. Am. Chem. Soc., 87, 2887 (1965); J. A. Berson, E. M. Euleth, S. L. Manatt. Ibid., p. 2901, 2908; J. H. Crabtree, D. J. Bertelli. Ibid., 89, 5384 (1967); G. Seitz. Angew. Chem. Intern. Ed., Engl., 6, 82 (1967); E. D. Bergmann. Chem. Rev., 68, 41 (1968). — 312. S. Hünig, 1964 Opt. Anregung Org. Syst., Int. Farbensymp., 2nd, Schloss Elmau, Ger. 184 (1966). —

313. J. H. M. Hill, M. A. Battiste. Tetrahedron Letters, p. 5537, 5541 (1968). — 314. J. G. Dingwall, D. H. Reid, K. Wade. J. Chem. Soc., C, p. 913 (1969). — 315. А. И. Киприанов, М. Г. Сулейманова. Укр. хим. ж., 31, 1281 (1965). — 316. А. И. Киприанов, М. Г. Сулейманова. Укр. хим. ж., 33, 589 (1967). — 317. А. С. Хейман, С. В. Натансон, Н. С. Спасокукоцкий и др. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 13, 44 (1968). — 318. Z. Jezewski, A. Szuchnik, J. Swiderski. Roczn. Chem., 30, 467 (1956); С. А., 51, 13570 (1957). — 319. А. И. Киприанов, Я. Штец. ЖОХ, 33, 3519 (1963). — 320. Л. М. Ягупольский, Б. Е. Груз. ЖОХ, 31, 3955 (1961).
321. Б. Е. Груз, Р. И. Стерлин, Л. М. Ягупольский. ЖОХ, 34, 4122 (1964). — 322. И. И. Левкоев, Н. Н. Свешиников, Н. И. Широкова. ДАН СССР, 153, 350 (1963). — 323. O. Neunhoeffer, K. Vogt. Chem. Ber., 91, 1319 (1958). — 324. С. А. Хейфец, Н. Н. Свешиников. Кинотехника. Научно-техн. сб., с. 19 (1963). — 325. А. И. Киприанов, Г. Г. Дядюша. ДАН УССР, с. 1119 (1959); Н. И. Широкова, И. И. Левкоев, Н. Н. Свешиников. Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 7, 587 (1962). — 326. А. И. Толмачев. ЖОХ, 30, 2892, 3640 (1960); А. И. Толмачев, Л. В. Шеглова. ЖОХ, 33, 448 (1963). — 327. Н. Н. Свешиников и др. Авт. свид. СССР 109457; С. А. Хейфец, Н. Н. Свешиников. Авт. свид. СССР 162902, 162903. — 328. С. А. Хейфец, Н. Н. Свешиников, Г. Ф. Курепина. Авт. свид. СССР 126206. — 329. И. И. Левкоев и др. Авт. свид. СССР 184614, 184615. — 330. K. Taki. J. Sci. Res. Inst. (Tokyo), 49, 185, 254, 331 (1955); Rept. Sci. Inst. (Tokyo), 49, 185, 254, 331 (1955); Rept. Sci. Res. Inst. (Tokyo), 32, 81 (1956).
331. O. Riestler. Mitt. Forschungslab. Agfa Leverkusen-Muenchen, 1, 44 (1955). — 332. C. Reichardt. Tetrahedron Letters, p. 429 (1965). — 333. A. Treibs, R. Zimmer-Galler. Ann. Chem., 627, 166 (1959). — 334. H. Wahl. Chimia (Aarau), 15, 126 (1961); P. Lochon, H. Wahl. Ibid., 19, 218 (1965). — 335. C. Reichardt. Angew. Chem., 77, 508 (1965). — 336. Ф. С. Бабичев, А. И. Киприанов. ЖОХ, 28, 209 (1958). — 337. H. von Rintelen. Mitt. Forschungslab. Agfa Leverkusen-Muenchen, 2, 141 (1958). — 338. Е. Д. Сыч, Л. П. Уманская. Укр. хим. ж., 34, 604 (1968). — 339. Л. М. Ягупольский, Б. Е. Груз. ЖОХ, 37, 2470 (1967); Л. М. Ягупольский, Б. Е. Груз, Л. И. Катериненко. Там же, 38, 1732 (1968). — 340. H. W. Banzlick, H. Steinmaus. Chem. Ber., 101, 244 (1968).
341. R. A. Jeffreys. J. Chem. Soc., p. 5824 (1963). — 342. А. И. Киприанов, А. А. Шулежко. ЖОХ, 2, 1852 (1966). — 343. L. G. S. Brooker, P. W. Vittum. J. Phot. Sci., 5, 71 (1957); А. И. Толмачев, В. П. Скрибная. Авт. свид. СССР 172435. — 344. L. Corben, F. Dow, R. Wilkins. J. Phot. Sci., 15, 265 (1967). — 345. A. Treibs, K. Jacob. Angew. Chem., 77, 680 (1965); Ann. Chem., 699, 153 (1966); A. Treibs. Chimia (Aarau), 20, 329 (1966); G. Maahs, P. Hegenberg. Angew. Chem. Intern. Ed., Engl., 5, 888 (1966). — 346. W. Ziegenbein, H.-E. Sprenger. Angew. Chem. Intern. Ed., Engl., 5, 893 (1966); H.-E. Sprenger, W. Ziegenbein. Ibid., 6, 553 (1967). — 347. S. Dähne, D. Leopold. Angew. Chem. Intern. Ed., Engl., 5, 984 (1966). — 348. G. E. Ficken, J. D. Kendall. Chimia (Aarau), 15, 110 (1961). — 349. А. И. Киприанов, А. А. Шулежко. ЖОХ, 34, 3932 (1964); ЖОХ, 1, 352 (1965). — 350. Ф. С. Бабичев, В. М. Неплюев. ЖОХ, 32, 857, 860 (1962); Ф. С. Бабичев. ЖОХ, 33, 3016 (1963); Ф. С. Бабичев, Н. В. Джигирей, С. П. Гукалов. ЖОХ, 34, 2433 (1964); Ф. С. Бабичев, Е. Шетинская. ЖОХ, 34, 2441 (1964); L. L. Lincoln, D. W. Heselton, Eastman Kodak. Пат. США 3282932.
351. Ф. С. Бабичев, Ф. А. Михайленко, В. К. Кибирев, В. А. Боголюбовский. Укр. хим. ж., 32, 204, 991 (1966). — 352. L. L. Lincoln, L. G. S. Brooker, Eastman Kodak. Англ. пат. 1054107. — 353. Eastman Kodak. Бельг. пат. 674292, 674376. — 354. А. И. Толмачев, В. П. Скрибная, И. К. Ушенко. Химия гетероцикл. соед., с. 459 (1968). — 355. А. А. Шулежко, А. И. Киприанов. ЖОХ, 4, 1089 (1968). — 356. А. И. Толмачев, Ю. Л. Сломинский, А. И. Киприанов. ДАН СССР, 177, 869 (1967). — 357. H.-E. Sprenger, W. Ziegenbein. Angew. Chem. Intern. Ed., Engl., 7, 530 (1968). — 358. A. Treibs, K. Jacob. Ann. Chem., 712, 123 (1968). —

359. А. А. Шулежко. ЖОХ, 4, 2207 (1968). — 360. E. B. Knott. J. Chem. Soc., p. 1024 (1951).
361. M. J. S. Dewar. Chem. Soc. (London), Spec. Publ., 4, 64 (1956). — 362. B. Das, B. K. Patnaik, M. K. Rout. J. Indian Chem. Soc., 37, 603 (1960); B. K. Sabata, B. K. Patnaik, M. K. Rout. Ibid., 38, 679 (1961); M. K. Rout. J. Proc. Inst. Chemists (India), 35, 117 (1963); P. C. Rath, P. K. Jesthi, P. K. Mishra, M. K. Rout. Indian J. Chem., 4, 24 (1966). — 363. А. И. Киприанов, Ф. А. Михайленко. ЖОХ, 33, 1415 (1963); Укр. хим. ж., 30, 1309 (1964); А. И. Киприанов, Т. М. Вербовская. ЖОХ, 2, 1848 (1966). — 364. Г. Г. Дядюша, Т. М. Вербовская, А. И. Киприанов. Укр. хим. ж., 32, 357 (1966). — 365. S. Nikitine. Compt. Rend., 236, 2051 (1953); S. Nikitine, S. E. El Komoss. J. Chim. Phys., 52, 108 (1955). — 366. E. B. Knott, L. A. Williams. J. Chem. Soc., p. 1586 (1951). — 367. L. G. S. Brooker, A. L. Sklar, H. W. J. Cressman e. a. J. Am. Chem. Soc., 67, 1875 (1945); L. G. S. Brooker, R. H. Sprague, H. W. J. Cressman. Ibid., p. 1889. — 368. А. И. Киприанов, Т. М. Вербовская. ДАН УССР, с. 924 (1962); ЖОХ, 33, 479 (1963). — 369. А. И. Киприанов, В. Я. Починок, А. И. Толмачев. Укр. хим. ж., 20, 204 (1954). — 370. J. Vollz. Chimia (Aarau), 15, 168 (1961).
371. H. Balli. Ann. Chem., 647, 11 (1961); H. Balli, F. Kersting. Ibid., 663, 96, 103 (1963); Chimia (Aarau), 20, 318 (1966). — 372. A. Spiliadis, E. Badic, V. Cornea e. a. Rev. Chim. (Bucharest), 15, 23 (1964); С. А., 62, 5360 (1965); H. Quast, E. Frankenfeld. Angew. Chem., 77, 680 (1965); H. Quast, S. Hünig. Chem. Ber., 99, 2017 (1966); S. Hünig, H. Geiger, G. Kaupp, W. Kniese. Ann. Chem., 697, 116 (1966). — 373. S. Hünig, K. H. Fritsch. Ann. Chem., 609, 172 (1957); S. Hünig, F. Brühne, E. Breither. Ibid., 667, 72 (1963); R. Sureau, G. Kremer, CN. Фр. пат. 1353497. — 374. S. Hünig, H. Balli, H. Quast. Angew. Chem., 74, 28 (1962). — 375. А. И. Киприанов, Т. М. Вербовская. ЖОХ, 1, 13 (1965). — 376. H. Balli, Textilveredlung, 4, 37 (1969). — 377. H. Quast, S. Hünig, E. Schmitt. Chem. Ber., 101, 1522 (1968); S. Hünig. Angew. Chem. Intern. Ed., Engl., 7, 335 (1968). — 378. H. Quast, S. Hünig. Chem. Ber., 101, 435 (1968). — 379. S. Hünig, H. Quast. Ann. Chem., 711, 139 (1968). — 380. H. Quast, S. Hünig. Ann. Chem., 711, 157 (1968).
381. K. Dimroth, P. Hoffmann. Angew. Chem., 76, 433 (1964); Chem. Ber., 99, 1325 (1966). — 382. R. Allmann. Chem. Ber., 99, 1332 (1966). — 383. I. Kawada, R. Allmann. Angew. Chem. Intern. Ed., Engl., 7, 69 (1968). — 384. G. Märkl, F. Lieb, Tetrahedron Letters, p. 3489 (1967). — 385. М. И. Кабачник, В. А. Гуляров, М. М. Юсупов. ДАН СССР, 160, 1079; 164, 812 (1965). — 386. E. B. Knott. J. Chem. Soc., p. 916, 933, 937, 949 (1955); E. B. Knott, R. A. Jeffreys. Ibid., p. 927. — 387. С. В. Натансон, Н. И. Сенникова. Кинотехника. Научно-техн. сб., с. 56 (1963). — 388. W. H. Vinton, DuP. Пат. США 2647115, 2647116. — 389. O. Riestler, W. Schneider, VEB Filmbabrik Agfa Wolfen. Пат. ГДР 9036. — 390. T. Ogata, R. Tanno, T. Shimizu, T. Nishihama. Rept. Sci. Res. Inst. (Tokyo), 28, 118 (1952); С. А., 48, 170 (1954); T. Ogata, B. Ogura. Ann. Rept. Hoshi Coll. Pharm., 4, 3, 7 (1954); T. Ogata, M. Noguchi. Ibid., p. 5; С. А., 50, 13924 (1956).
391. Y. Hishiki. Rept. Sci. Res. Inst. (Tokyo), 29, 72 (1953); С. А., 47, 12067 (1953). — 392. W. Franke, Adox Fotowerke. Пат. ФРГ 1132796. — 393. R. E. Darmschroder, Eastman Kodak. Пат. США 2597856; H. G. Jutzky, J. A. Leermakers, Eastman Kodak. Пат. США 2597915; R. E. Darmschroder, H. C. Yutzky, Eastman Kodak. Пат. США 2642361. — 394. Y. Hishiki, O. Yoshida. Chiba Daigaku Kogakubu Kenkyu Hokoku, 18, 115 (1967). — 395. G. F. Duffin, J. D. Kendall, Ifford. Англ. пат. 828847. — 396. В. М. Зубаровский, Г. П. Ходор. ЖОХ, 30, 1585 (1960). — 397. J. Hadacek, D. Matulova. Spisy Prirodovedecke Fac. Univ. Brne, 462, 161 (1965). — 398. В. М. Зубаровский, Т. М. Вербовская. ЖОХ, 27, 2177 (1957). — 399. V. Mariani, R. Sgarbi. Chim. Ind. (Milan), 45, 696 (1963); С. А., 61, 9606 (1964). — 400. Л. Т. Боголюбовская, В. А. Боголюбовский, Р. В. Тимофеева, З. П. Сытник. Авт. свид. СССР 173775.



401. R. C. Taber, L. G. S. Brooker, Eastman Kodak. Пат. США 3352680. — 402. D. J. Fry, J. D. Kendall, B. A. Lea, Ifford. Англ. пат. 829644. — 403. D. J. Fry, B. A. Lea, J. D. Kendall, Ifford. Англ. пат. 829790. — 404. B. Mariani, L. Basaglia, Ferrania SpA. Фр. пат. 1377346. — 405. D. W. Heseltine, L. G. S. Brooker, Eastman Kodak. Пат. США 3140182. — 406. L. G. S. Brooker, A. C. Craig, D. W. Heseltine e. a. J. Am. Chem. Soc., 87, 2443 (1965). — 407. D. W. Heseltine, L. G. S. Brooker, Eastman Kodak. Пат. США 3140951. — 408. J. A. Ford, C. V. Wilson, W. R. Young. J. Org. Chem., 32, 173 (1967). — 409. E. B. Knott, J. Chem. Soc., p. 402 (1963). — 410. P. C. Rath, B. K. Sabata, M. K. Rout. J. Indian Chem. Soc., 41, 797, 803 (1964); P. K. Jesthi, M. K. Rout. Indian J. Chem., 3, 461 (1965).

411. Eastman Kodak. Бельг. пат. 682285. — 412. A. C. Craig, L. G. S. Brooker, Eastman Kodak. Пат. США 3148065; A. C. Craig, L. G. S. Brooker, J. C. Martin, Eastman Kodak. Пат. США 3277084. — 413. J. D. Kendall, A. J. Axford, Ifford. Англ. пат. 672741; J. D. Kendall, H. R. J. Waddington, G. F. Duffin, Ifford. Англ. пат. 856068. — 414. J. T. Braunkholtz, F. G. Mann. J. Chem. Soc., p. 398 (1955); F. G. Mann, A. J. Wilkinson. Ibid., p. 3336 (1957); P. I. Ittyerah, F. G. Mann. Ibid., p. 467 (1958). — 415. G. de W. Anderson, ICI. Англ. пат. 834751. — 416. P. W. Jenkins, L. G. S. Brooker, Eastman Kodak. Англ. пат. 1075391. — 417. P. Aubert, R. A. Jeffreys, E. B. Knott. J. Chem. Soc., p. 2195 (1951). — 418. Ф. Н. Степанов, Э. З. Мусеева, ЖОХ, 25, 1977 (1955). — 419. D. W. Heseltine, L. G. S. Brooker, Eastman Kodak. Пат. США 2927026, 3213089. — 420. E. B. Knott. J. Chem. Soc., p. 4244 (1960); *Chimia* (Aarau), 15, 106 (1961).

421. А. П. Гришук, Г. И. Рослая. Химия гетероцикл. соед., с. 537 (1966). — 422. E. B. Knott, Kodak. Англ. пат. 908428. — 423. G. E. Ficken, J. D. Kendall, Ifford. Англ. пат. 874809. — 424. H. Depoorter, M. J. Libeer, Gevaert-Agfa. Англ. пат. 1077299. — 425. G. F. Duffin, Ifford. Англ. пат. 840384; J. D. Kendall, Ifford. Англ. пат. 849741, 850976. — 426. M. Coenen, FBy. Пат. ФРГ 824818, 824819. — 427. O. Riester, FBy. Пат. ФРГ 821524; M. Coenen, K. Zietan, AGFA. Пат. ФРГ 960605. — 428. K. Dickoré, F. Kröhnke. Chem. Ber., 93, 1068, 2479 (1960). — 429. D. W. Heseltine, L. L. Lincoln, Eastman Kodak. Пат. США 3094418, 3125448, 3311618. — 430. Gevaert-Agfa. Бельг. пат. 715498.

431. G. L. Oliver, Eastman Kodak. Англ. пат. 1128113. — 432. T. Severin, H. J. Böhm. Chem. Ber., 101, 2925 (1968). — 433. З. П. Сытник, Л. Д. Жилина, Е. Б. Лифшиц. ДАН СССР, 114, 343 (1957). — 434. З. П. Сытник, М. С. Любич, А. А. Абдуллаев и др. Кинотехника. Научно-техн. сб., с. 54 (1963). — 435. D. J. Fry, B. A. Lea, Ifford. Англ. пат. 846298. — 436. L. G. S. Brooker, F. G. Webster, Eastman Kodak. Пат. США 2965486. — 437. L. G. S. Brooker, F. G. Webster, Eastman Kodak. Пат. США 3253925. — 438. S. Hünig, K. H. Fritsch. Ann. Chem., 609, 143 (1957); S. Hünig, G. Kaupp. Tetrahedron, 23, 1411 (1967). — 439. D. W. Heseltine, Eastman Kodak. Пат. США 3148187; O. Riester, M. Glass, Agfa. Англ. пат. 1064037. — 440. Е. Б. Лифшиц. Журн. научн. и прикл. Фотогр. и кинематогр., 6, 64 (1961).

441. J. Brunken, E. J. Poppe. Veroeffentl. Wiss. Photolab. Wolfen, 10, 101 (1965); E. J. Poppe. Ibid., p. 115. — 442. J. Götze, O. Riester. Mitt. Forschungslab. Agfa Leverkusen — Muenchen, 1, 56 (1955). — 443. L. G. S. Brooker, G. H. Keyes, D. W. Heseltine. J. Am. Chem. Soc., 73, 5350 (1951). — 444. А. И. Киприанов, Е. С. Тимошенко, Укр. хим. ж., 18, 347 (1952); А. И. Киприанов, Ф. А. Михайленко. ЖОХ, 31, 1334 (1961); S. Hünig, O. Rosenthal. Ann. Chem., 592, 161 (1955); S. Hünig, G. Bernhard, W. Lipfay, W. Brenninger. Ann. Chem., 690, 9 (1965); J. P. Saxena, W. H. Stafford, W. L. Stafford. J. Chem. Soc., p. 1579 (1959); J. T. Leach, J. P. Phillips. J. Org. Chem., 27, 3309 (1962). — 445. E. M. Arnett, D. Hufford. J. Am. Chem. Soc., 88, 3140 (1966). — 446. M. J. Blandamer, M. C. R. Symons, M. I. Wooten. Trans. Faraday Soc., 63, 2337 (1967). — 447. M. Bois d'Anghien-Peteau, J. Meunier-Piret, M. Van Meerseehe. J. Chim. Phys. Physicochim. Biol., 65, 1221 (1968). — 448. O. Riester. *Chimia* (Aarau), 15, 75

(1961); O. Riester, Agfa. Пат. ФРГ 1175810. — 449. H. von Rintelen, O. Riester. Mitt. Forschungslab. Agfa Leverkusen — Muenchen. 1, 65 (1955); Пат. ФРГ 947185. — 450. E. J. Van Lare, Eastman Kodak. Пат. США 2956881.

451. E. A. Moris, E. F. Mooney. Compt. Rend. 36th Congr. Intern. Chim. Ind., Brussels, 1966 Vol. 3; Ind. Chim. Belge, 32, Spec. №, 86 (1967). — 452. M. Bossa, G. Ciullo, A. Sgamelotti. Tetrahedron, 25, 1991 (1969). — 453. F. M. Hamer. J. Chem. Soc., p. 3197 (1952). — 454. W. Ried, R. Bender. Chem. Ber., 90, 2650 (1957). — 455. Y. Tanabe. Yakugaku Zasshi, 73, 855, 860 (1953); C. A., 48, 8093, 8095 (1954). — 456. S. Kimura. Bull. Soc. Sci. Phot. Japan, 9, 29, 41 (1959); Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 872, 875, 879 (1960); C. A., 55, 3556 (1961). — 457. L. G. S. Brooker, F. L. White, Eastman Kodak. Пат. США 2739964 (Re 24292). — 458. A. van Dormael. Compt. Rend. 27th Congr. Intern. Chim. Ind., Brussels, 1954 Vol. 3; Ind. Chim. Belge, 20, Spec. №, 658 (1955); A. van Dormael, J. Nys. Compt. Rend. 31st Congr. Intern. Chim. Ind., Liege, 1958; Ind. Chim. Belge, Suppl. 2, 512 (1959). — 459. A. J. Petro, C. P. Smyth, L. G. S. Brooker. J. Am. Chem. Soc., 78, 3040 (1956). — 460. J. E. Jones, N. W. Kalenda, Eastman Kodak. Фр. пат. 1485203.

461. L. G. S. Brooker, F. L. White, Eastman Kodak. Пат. США 2955939; L. G. S. Brooker, F. G. Webster, Eastman Kodak. Пат. США 3194805. — 462. G. E. Ficken, D. J. Fry. Compt. Rend. 36th Congr. Intern. Chim. Ind., Brussels, 1966 Vol. 3; Ind. Chim. Belge, 32, Spec. №. 44 (1967). — 463. M. Coenen. Ann. Chem., 633, 92 (1960); M. Coenen, O. Riester. Ibid., p. 110. — 464. C. Reichardt. Tetrahedron Letters, p. 4327 (1967). — 465. J. Brunken, E. J. Poppe. Veroeffentl. Wiss. Photolab. AGFA, 9, 79 (1961). — 466. R. H. Sprague, J. J. Urbanich, Horizons. Пат. США 3109736. Некоторые родственные красители рассмотрены в работе F. Bauriedel, W. Franke, H. Lang, DuP. Пат. США 3275444. — 467. Nederlandsche Fotografische Industrie. Датск. пат. 69344; C. A., 47, 6288 (1953). — 468. E. B. Knott. J. Chem. Soc., p. 6204 (1964). — 469. V. Gaspar. Minnesota Mining and Manufacturing Co. Пат. США 3152905. — 470. З. П. Сытник, А. А. Абдуллаев, Р. А. Герштейн, Р. В. Тимофеева. Авт. свид. СССР 124570.

471. М. С. Любич, З. П. Сытник, Р. В. Тимофеева, ЖОХ, 33, 3979 (1963). — 472. А. А. Абдуллаев, Р. В. Тимофеева, М. К. Гречко, З. П. Сытник. Авт. свид. СССР 170595. — 473. И. К. Ушенко, Л. И. Човник. ЖОХ, 30, 2665 (1960). — 474. J. Ciernik, A. Mistr. Coll. Czech. Chem. Commun., 31, 4669 (1966); J. Ciernik, A. Mistr, M. Vavra. Ibid., 33, 327 (1968). — 475. Е. Д. Сыч, Е. К. Перковская. ЖОрХ, 1, 1479 (1965). — 476. А. И. Киприанов, И. Л. Мушкало. ЖОрХ, 1, 744 (1965). — 477. M. Pailer, E. Renner-Kuhn. Monatsh. Chem., 85, 601 (1954). — 478. R. H. Sprague, L. G. S. Brooker, S. G. Dent, Eastman Kodak. Пат. США 2639282. — 479. V. F.-H. Chu, J. Q. Umberger, DuP. Пат. США 3182029. — 480. Г. Ю. Турчинович. «Труды Киевск. политехн. ин-та», 43, 91 (1963).

481. G. I. Kudryavtsev, E. A. Vasil'eva-Sokolova, I. S. Pinskaya, T. I. Volynskaya. Faserforsch. Textiltech., 16, 256 (1965). — 482. W. A. Little. Phys. Rev., 134, A1416 (1964); J. H. Lupinski, K. R. Walter, L. H. Vogt. Mol. Cryst., 3, 241 (1967). — 483. Varian Associates. Фр. пат. 1458963. — 484. G. E. Ficken, J. D. Kendall. J. Chem. Soc., p. 1529 (1960). — 485. А. И. Киприанов, Ю. Л. Сломинский. ЖОрХ, 1, 1314 (1965). — 486. А. И. Киприанов, Ю. Л. Сломинский. ЖОрХ, 1, 1321 (1965). — 487. А. И. Киприанов, А. И. Толмачев. Укр. хим. ж., 25, 337 (1959); А. И. Киприанов, Ф. А. Михайленко. ЖОХ, 31, 731 (1961). — 488. Г. М. Оксенгендлер, А. И. Киприанов. Укр. хим. ж., 16, 383 (1950). — 489. H. Vaitmann, J. Dehnert. *Chimia* (Aarau), 15, 163 (1961). — 490. Л. М. Ягупольский, Л. З. Гендельман. ЖОХ, 33, 2301 (1963).

491. R. Sureu. Compt. Rend. 36th Congr. Intern. Chim. Ind., Brussels, 1966 Vol. 3; Ind. Chim. Belge, 32, Spec. №. 17 (1967). — 492. T. Takahashi, M. Hayami. Yakugaku Zasshi, 80, 895 (1960); C. A., 54, 24657 (1960). — 493. С. А. Хейфец, Н. В. Свешиников. ДАН СССР, 163, 1177 (1965); А. В. Казимов и др.

Авт. свид. СССР 195316. — 494. А. И. Толмачев, ЖОХ, 33, 1864 (1963). — 495. Н. Н. Свешников, Н. С. Стоковская. Авт. свид. СССР 147707, 150960. — 496. А. И. Киприанов, Ю. Л. Сломинский. ЖОрХ, 3, 168 (1967). — 497. R. A. Jeffreys, Eastman Kodak. Англ. пат. 1092252, 1092253; Eastman Kodak. Фр. пат. 1462889. — 498. R. Raue, E. H. Rohe, FBV. Англ. пат. 964452. — 499. Н. Е. Григорьева, Л. И. Щербакоева, В. Д. Туцкая. ЖОрХ, 3, 1659 (1967). — 500. S. S. Malhotra, M. C. Whiting. J. Chem. Soc., p. 3812 (1960).

501. H. E. Nikolajewski, S. Dähne, B. Hirsch, E. A. Janer. *Chimia* (Aarau), 20, 176 (1966); H. E. Nikolajewski, S. Dähne, B. Hirsch. *Chem. Ber.*, 100, 2616 (1967); Z. Arnold, A. Holy. *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 30, 40, 47 (1965). — 502. H. E. Nikolajewski, S. Dähne. *Angew. Chem. Intern. Ed.*, Engl. 5, 1044 (1966). — 503. C. Jutz, E. Müller. *Angew. Chem. Intern. Ed.*, Engl., 5, 724 (1966). — 504. K. Hafner, K. H. Vöpel, G. Ploss, C. König. *Ann. Chem.*, 661, 52 (1963). — 505. H. G. Viehe, R. Buijle, R. Fuks e. a. *Angew. Chem. Intern. Ed.*, Engl., 6, 77 (1967). — 506. M. Neuenschwander, A. Niederhauser. *Chimia*, 22, 491 (1968). — 507. R. Gompfer, G. Seybold. *Angew. Chem. Intern. Ed.*, Engl., 7, 824 (1968). — 508. A. van Dormael, J. Nys, H. Depoorter. *J. Wiss. Phot.*, 54, 152 (1960); *J. Phot. Sci.*, 9, 70 (1961); A. van Dormael. *Chimia* (Aarau), 15, 67 (1961); H. Depoorter, J. Nys, A. van Dormael. *Tetrahedron Letters*, p. 199 (1961); *Bull. Soc. Chim. Belges*, 73, 921 (1964); 74, 12 (1965); J. Nys, A. van Dormael, G. Verbeke. *Chimia* (Aarau), 19, 315 (1965). — 509. В. А. Кухтин, А. В. Казимов, Т. Н. Воскобоева. ДАН СССР, 140, 601 (1961); А. В. Казимов, Т. Н. Воскобоева, В. А. Кухтин. Авт. свид. СССР 183068; А. В. Казимов, Е. Б. Сумская. Авт. свид. СССР 186282, 190206. — 510. F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen, N. McKelvie. *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 3539 (1961); J. S. Driscoll, D. W. Grisley, J. V. Pustinger e. a. *J. Org. Chem.*, 29, 2427 (1964).

511. G. Märkl. *Angew. Chem.*, 75, 1121 (1963); G. Märkl. *Z. Naturforsch.*, 18b, 1136 (1963). — 512. A. van Dormael. *Ind. Chim. Belge*, 33, 977 (1968). — 513. J. Nys. *Chimia*, Suppl., p. 115 (1968). — 514. К. И. Покровская, И. И. Левкоев, С. В. Натансон. ЖФХ, 30, 161 (1956); К. И. Покровская. Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 4, 133 (1959); Усп. научн. фотогр. АН СССР. ОХН, 7, 191 (1960); «Труды Всес. н-и кинофотоинститута», с. 86 (1960). — 515. W. I. Stephen, A. Townsend. *J. Chem. Soc.*, p. 3738 (1965). — 516. H. D. Hunt, DuP. Пат. США 2993893. — 517. J. W. Fallor, A. Mueller, J. P. Phillips. *J. Org. Chem.*, 29, 3450 (1964). — 518. G. Scheibe, W. Seiffert, H. Wengenmayr, C. Jutz. *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, 67, 560 (1963). — 519. G. Scheibe, G. Buttgerit, E. Daltrozzi. *Angew. Chem. Intern. Ed.*, Engl., 2, 737 (1963). — 520. J. E. LuValle, A. Leifer, M. Korál, M. Collins. *J. Phys. Chem.*, 67, 2635 (1963).

521. J. Nys, W. van den Heuvel. *Phot. Korrr.*, 102, 37 (1966). — 522. J. H. Lupinski, K. R. Walter, L. H. Vogt. *Mol. Cryst.*, 3, 241 (1967). — 523. Е. Ягубский, М. Л. Хидекель, И. Ф. Шеголев. ЖОХ, 38, 992 (1968). — 524. В. Н. Кландерман, Д. С. Хоестереу. *J. Chem. Phys.*, 51, 377 (1969). — 525. А. И. Киприанов. Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 7, 317 (1962); А. И. Киприанов, Г. Г. Дядюша, Ф. А. Михайленко. Усп. хим., 35, 823 (1966); А. И. Киприанов. Укр. хим. ж., 33, 1169 (1967). — 526. G. Scheibe. *Chimia* (Aarau), 15, 10 (1961); *Compt. Rend. 36th Congr. Intern. Chim. Ind.*, Brussels, 1966 Vol. 3; *Ind. Chim. Belge*, 32, Spec. №, 6 (1967). — 527. L. G. S. Brooker, E. J. Van Lare. *Kirk-Othmer*, 2nd ed., Vol. 5, p. 763. — 528. O. Riestler. *Chimia* (Aarau), 20, 330 (1966). — 529. S. Dähne, D. Leupold. *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, 70, 618 (1966); S. Dähne, D. Leupold, H. E. Nikolajewski. *Monatsber. Deut. Akad. Wiss. Berlin*, 9, 112 (1967). — 530. А. И. Киприанов. Усп. хим., 29, 1336 (1960).

531. K. Dimroth. *Chimia* (Aarau), 15, 80 (1961). — 532. A. van Dormael. *Ind. Chim. Belge*, 31, 1 (1966). — 533. L. G. S. Brooker, G. H. Keyes, R. H. Sprague e. a. *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 5332 (1951). — 534. W. Liptay. *Z. Naturforsch.*, 20a, 1441 (1965). — 535. S. Dähne, D. Leupold, H. E. Nikolajewski, R. Radeglia. *Z. Naturforsch.*, 20b, 1006 (1965); R. Radeglia, S. Dähne. *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*,

70, 745 (1966); R. Radeglia. *Z. phys. Chem.* (Leipzig), 235, 335 (1967). — 536. W. West, A. L. Geddes. *J. Phys. Chem.*, 68, 837 (1964). — 537. M. Pestemer. *Chimia* (Aarau), 15, 31 (1961). — 538. A. Leifer, M. Boedner, P. H. Dougherty e. a. *Appl. Spectry*, 20, 150 (1966); A. Leifer, D. Bonis, M. Boedner e. a. *Ibid.*, p. 289; A. Leifer, D. Bonis, M. Boedner e. a. *Ibid.*, 21, 71 (1967). — 539. H. J. Friedrich. *Z. Naturforsch.*, 18b, 635 (1963). — 540. G. Scheibe, W. Seiffert, G. Hohnetner. *Tetrahedron Letters*, p. 5053 (1966).

541. S. Dähne, J. Ranft. *Z. physik. Chem.* (Leipzig), 224, 65 (1963). — 542. S. Dähne, J. Ranft. *Angew. Chem. Intern. Ed.*, Engl. 2, 740 (1963); *Z. physik. Chem.* (Leipzig), 232, 259 (1966). — 543. H. J. Friedrich. *Angew. Chem. Intern. Ed.*, Engl., 2, 215 (1963). — 544. J. E. LuValle, A. Leifer, P. H. Dougherty, M. Korál. *J. Phys. Chem.*, 66, 2403 (1962). — 545. W. C. Needler, R. L. Griffith, W. West. *Nature*, 191, 902 (1961). — 546. G. Scheibe, 1964 Opt. Anregung Org. Syst., *Int. Farbensymp.*, 2nd Schloss Elmau, Ger. 109 (1966); H. D. Försterling, W. Häber, H. Kuhn e. a. *Ibid.*, p. 55; P. G. Farrell, R. Grinter, S. F. Mason. *Ibid.*, p. 88. — 547. A. Gasco, E. Barni, G. Di Modica. *Tetrahedron Letters*, p. 5131 (1968). — 548. Е. Б. Лифшиц, ДАН СССР, 179, 596 (1968). — 549. A. van Dormael. In: *Photographic Science: Symposium, Paris, 1965* (J. Pouradier ed.), p. 106. Focal Press, London, 1967. — 550. P. J. Wheatley. *J. Chem. Soc.*, p. 3245, 4096 (1959).

551. L. G. S. Brooker, D. W. Heseltig, L. L. Lincoln. *Chimia* (Aarau), 20, 327 (1966). — 552. W. West, S. Pearce, F. Gram. *J. Phys. Chem.*, 71, 1316 (1967). — 553. E. Fischer, Y. Frei. *J. Chem. Phys.*, 27, 808 (1957); P. J. McCartin. *Ibid.*, 48, 2980 (1965); A. K. Чубуков. Теор. и эксп. хим., 2, 825 (1966). — 554. F. Baumgärtner e. a. *Z. Elektrochem.*, 60, 570 (1956). — 555. D. Leupold, H. Kobischke, U. Geske. *Tetrahedron Letters*, p. 3287 (1967). — 556. E. S. Emerson, M. A. Conlin, A. E. Rosenoff e. a. *J. Phys. Chem.*, 71, 2396 (1967). — 557. R. B. McKay, P. J. Hillson. *Trans. Faraday Soc.*, 63, 777 (1967) и более ранние работы. — 558. J. F. Paddy. *J. Phys. Chem.*, 72, 1259 (1968). — 559. S. F. Mason. *Proc. Chem. Soc.*, p. 119 (1964). — 560. A. E. Rosenoff, K. S. Norland, A. E. Ames e. a. *Phot. Sci. Eng.*, 12, 185 (1968); G. R. Bird, K. S. Norland, A. E. Rosenoff e. a. *Ibid.*, p. 196; G. R. Bird, B. Zuckerman, A. E. Ames. *Photochem. Photobiol.*, 8, 393 (1968).

561. U. Mazzucato, G. Cauzzo, G. Favaro. *Ric. Sci., Rend.*, [2] A3, 309 (1963); C. A., 59, 11694 (1963); U. Mazzucato, N. Mongiat. *Ric. Sci., Rend.*, [2] A3, 317 (1963); C. A., 59, 11695 (1963); U. Mazzucato, P. Bassignana. *Ric. Sci., Rend.*, [2] A7, 215 (1964); C. A., 63, 4143 (1965). — 562. Н. С. Спасокукоцкий, Е. С. Козлова. «Труды Всес. н-и кинофотоинститута», с. 70 (1960). — 563. Е. Б. Лифшиц, Н. С. Спасокукоцкий, Л. М. Язупольский. ЖОХ, 38, 2025 (1968). — 564. L. H. Feldman, A. H. Herz, T. H. Regan. *J. Phys. Chem.*, 72, 2008 (1968). — 565. E. Klein, R. Matejec. *Phot. Korrr.*, 101, 3, 24 (1965). — 566. J. M. Nys. In: *Photographic Science: Symposium, Paris, 1965* (J. Pouradier, ed.), p. 361. Focal Press, London, 1967. — 567. H. Meier. *Spectral Sensitization*. Focal Press, London, 1968. — 568. W. V. Smith, P. P. Sorokin. *The Laser*. Chapter 4-2. McGraw-Hill, New York, 1966. — 569. P. Kafalas, J. I. Masters, E. M. E. Murray. *J. Appl. Phys.*, 35, 2349 (1964); B. H. Soffer. *Ibid.*, p. 2551. — 570. F. P. Schäfer, W. Schmidt. *Z. Naturforsch.*, 19a, 1019 (1964).

571. B. H. Soffer, R. H. Hoskins. *Nature*, 204, 276 (1964). — 572. О. Л. Лебедев, В. Н. Гаврилов, Ю. М. Грязнов, А. А. Частов. ЖЭТФ, 1, 14 (1965); О. Л. Лебедев, Ю. М. Грязнов, А. А. Частов, А. В. Казимов. Журн. прикл. спектр., 6, 261 (1967). — 573. Eastman Kodak. Бельг. пат. 687397. — 574. M. L. Spaeth, D. P. Bortfeld. *Appl. Phys. Letters*, 9, 179 (1966); F. P. Schäfer, W. Schmidt, J. Volze. *Ibid.*, p. 306; F. P. Schäfer, W. Schmidt, K. Marth. *Phys. Letters*, 24A, 280 (1967); P. P. Sorokin, W. H. Culver, E. C. Hammond, J. R. Lankard. *IBM J. Res. Develop.*, 10, 401 (1966); P. P. Sorokin, J. P. Lankard, E. C. Hammond, V. L. Moruzzi. *Ibid.*, 11, 130 (1967); B. H. Soffer, B. B. McFarland. *Appl. Phys. Letters*, 10, 266 (1967). — 575. J. L. Williams, G. A. Reynolds. *J. Appl. Phys.*, 39, 5327 (1968). —

576. D. J. Bradley, A. J. F. Durrant, G. M. Gale. IEEE J. Quantum Electron., 4, 707 (1968). — 577. Е. О. Тухонов, М. Т. Шпак. Укр. физ. ж., 12, 2077 (1967). — 578. Ю. Ф. Быдлин. ЖОХ, 28, 305 (1954); R. F. Falcao. Rev. Port. Farm., 18, 81 (1966); С. А., 65, 14405 (1966). — 579. Н. Ф. Добровольский. «Труды Харьковск. мед. ин-та», 15, 387 (1958); «Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, Инст. геохим. и аналит. хим.», 11, 113 (1960). — 580. А. С. Бабенко. ЖАХ, 13, 496 (1958).

581. А. К. Бабко, Д. С. Тuroва. Авт. свид. СССР 190649. — 582. E. Sawicki, T. R. Hauser, T. W. Stanley, W. Elbert. Anal. Chem., 33, 93 (1961); E. Sawicki, T. R. Hauser, R. Wilson. Ibid., 34, 505 (1962); H. Verachtert, J. Fraiteur. Agricultura (Louvain), [2] 14, 83 (1966); С. А., 65, 6302 (1966). — 583. E. Sawicki, T. W. Stanley, J. Pfaff. Chemist-Analyst, 51, 9 (1962); Anal. Chim. Acta, 28, 156 (1963). — 584. E. Sawicki, T. W. Stanley, W. Elbert. Microchem. J., 5, 225 (1961). — 585. E. Sawicki, T. W. Stanley, T. R. Hauser. Anal. Chim. Acta, 21, 392 (1959). — 586. E. Sawicki, T. W. Stanley, H. Johnson. Anal. Chem., 35, 199 (1963). — 587. E. Asmus, H. Kuchenbecker. Z. anal. Chem., 213, 266 (1965). — 588. И. М. Коренман, Ф. Р. Шейнова, С. Н. Масленникова. Труды по химии и хим. технол., 88, 137 (1966); с. 105 (1967); И. М. Коренман, Ф. Р. Шейнова, С. Н. Масленникова, И. Д. Ключкина. Там же, с. 280 (1966). — 589. И. М. Коренман, Ф. Р. Шейнова, Л. Н. Карякина. Там же, с. 109 (1967). — 590. А. А. Беляков. ЖАХ, 23, 1729 (1968).

591. J. W. Beck, D. Saavedra, G. J. Antell, B. Tejeiro. Am. J. Trop. Med. Hyg., 8, 349 (1959). — 592. D. B. Capps, Parke, Davis. Англ. пат. 890763. — 593. J. E. D. Keeling. Rept. Progr. Appl. Chem., 46, 144 (1961). — 594. R. W. J. Carney, J. Wojtkunski, E. A. Konopka, G. De Stevens. J. Med. Chem., 9, 758 (1966). — 595. S. Petersen. Ann. Chem., 675, 102 (1964). — 596. W. Schulze, W. Gutsche, W. Jungst. Arch. Pharm. Ber., 15, 1235 (1965); W. Schulze, H. Willitzer. J. prakt. Chem., [4] 31, 136 (1966); R. C. Elderfield, I. S. Covey, J. B. Geiduschek e. a. J. Org. Chem., 23, 1749 (1958). — 597. D. W. Heseltine, L. G. S. Brooker, Eastman Kodak. Пат. США 2895955. — 598. F. Begon, C. Bohuon. Clin. Chim. Acta, 12, 425 (1965). — 599. T. Ogata. Rept. Sci. Res. Inst. (Tokyo), 29, 507 (1953); С. А., 49, 12622 (1955). — 600. I. Ishii, M. Katagiri. Nippon Nogeikagaku Kaishi, 40, 437 (1966); С. А., 66, 92704 (1967).

601. A. Watanabe. Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 557 (1959); С. А., 54, 7310 (1960). — 602. I. Hayashibara. Яп. пат. 10836 (1963); С. А., 59, 15470 (1963). — 603. R. Fife, W. Canning and Co. Англ. пат. 841372. — 604. H. J. van de Hul, J. Lyklema. J. Am. Chem. Soc., 90, 3010 (1968); R. Peacock, A. M. Kragh. J. Phot. Sci., 16, 229 (1968); С. Н. Giles. J. Am. Chem. Soc., 91, 759 (1969). — 605. U. Mazzucato, N. Mongiat. Ric. Sci., Rend., [2] A3, 317 (1963); С. А., 59, 11695 (1963). — 606. L. G. S. Brooker, G. H. Keyes, R. H. Sprague e. a. J. Am. Chem. Soc., 73, 5332 (1951). — 607. А. И. Киприанов, Л. М. Ягупольский. ЖОХ, 22, 2209 (1952). — 608. А. И. Киприанов, Л. М. Ягупольский. ЖОХ, 20, 2111 (1950). — 609. H. Depoorter, M. J. Libeer, G. G. van Mierlo, J. M. Nys. Gevaert Photo-Producten. Англ. пат. 955964, 981452. — 610. Л. М. Ягупольский, Г. И. Ключник, В. И. Троицкая. ЖОХ, 34, 307 (1964).

611. B. Veitenson, F. M. Hamer. J. Chem. Soc., p. 1225 (1936). — 612. L. G. S. Brooker, E. J. Van Lare, Eastman Kodak. Пат. США 2778823. — 613. А. И. Киприанов, И. К. Ушенко, Е. Д. Сыч. ЖОХ, 15, 200 (1945). — 614. И. И. Левкоев, Н. Н. Свежииков, Е. З. Кулик, Т. В. Краснова. ЖОХ, 27, 3097 (1957). — 615. IG. Англ. пат. 505979. — 616. И. И. Левкоев, Н. Н. Свежииков, Н. К. Гипп и др. «Труды Всес. ин-та кинофототехники» № 40, 5 (1960). — 617. И. Н. Жмурова, Ж. М. Иванова. Укр. хим. ж., 21, 504 (1955). — 618. В. М. Зубаровский, Т. М. Вербовская, А. И. Киприанов. ЖОХ, 31, 3056 (1961). — 619. В. М. Зубаровский, М. П. Бахурина. ЖОХ, 34, 3797 (1964). — 620. В. М. Зубаровский, Г. П. Ходот. ЖОХ, 1, 2232 (1965).

621. В. М. Зубаровский, Р. Н. Москалева, М. П. Бахурина. Химия гетероцикл. соед., с. 571 (1965). — 622. В. М. Зубаровский, Г. П. Ходот. ЖОХ, 32, 1574 (1962). — 623. Е. Д. Сыч, Ж. Н. Белая. Укр. хим. ж., 28, 362 (1962). — 624. J. C. Firestone, DuP. Пат. США 2647050; W. H. Vinton, J. C. Firestone, DuP. Пат. США 2647051; E. L. Martin, DuP. Пат. США 2647052. — 625. А. И. Киприанов, И. К. Ушенко. ЖОХ, 15, 207 (1945). — 626. H. Depoorter, M. J. Libeer, G. G. van Mierlo, J. M. Nys. Gevaert Photo-Producten. Англ. пат. 981453. — 627. H. Depoorter, M. J. Libeer, G. G. van Mierlo, J. M. Nys, Gevaert Photo-Producten. Англ. пат. 981451. — 628. H. Depoorter, M. J. Libeer, G. G. van Mierlo, J. M. Nys, Gevaert Photo-Producten. Англ. пат. 955962. — 629. G. Bach, VEB Filmfabrik Agfa Wolfen. Пат. ФРГ 1121925; M. J. Libeer, H. Depoorter, Gevaert Photo-Producten. Англ. пат. 1092063. — 630. М. А. Альперович, И. К. Ушенко, Л. Н. Тюрина. ЖОХ, 28, 2538 (1958).

631. H. Depoorter, M. J. Libeer, G. G. van Mierlo, J. M. Nys, Gevaert Photo-Producten. Бельг. пат. 600862. — 632. И. К. Ушенко. ЖОХ, 31, 2861 (1961). — 633. А. В. Стеценко, Л. И. Филиппова. Укр. хим. ж., 32, 853 (1966). — 634. М. J. Libeer, H. Depoorter, Gevaert Photo-Producten. Англ. пат. 1062950. — 635. И. И. Левкоев, В. Г. Жиряков, Н. Н. Свежииков, Н. С. Барвынь. Сб. статей по общей химии, АН СССР, 2, 1263 (1953). — 636. И. К. Ушенко, Ф. З. Родова, В. И. Користов. ЖОХ, 32, 3650 (1962); И. К. Ушенко. Научн. зап. Донецкого ин-та сов. торговли, с. 153 (1962). — 637. И. К. Ушенко. ЖОХ, 30, 2650 (1960). — 638. М. А. Альперович, Ю. А. Наумов, И. К. Ушенко. ЖОХ, 31, 1344 (1961). — 639. И. К. Ушенко, С. Е. Горностаева. ЖОХ, 28, 1668 (1958). — 640. М. А. Альперович, И. К. Ушенко, Л. Н. Тюрина. ЖОХ, 29, 3376 (1959).

641. И. К. Ушенко. ЖОХ, 31, 2854 (1961). — 642. З. П. Сытник, Л. Д. Жилина. ЖОХ, 27, 215 (1957). — 643. O. Neunhoeffer, A. Keiler. Chem. Ber., 91, 122 (1958). — 644. И. К. Ушенко, Л. И. Човник. ЖОХ, 30, 2658 (1960). — 645. И. И. Левкоев, С. А. Хейфец, Н. С. Барвынь. ЖОХ, 21, 1340 (1951). — 646. А. И. Киприанов, Е. Д. Сыч. Зап. ин-та химии АН УССР, 8, 103 (1946); И. И. Левкоев, Б. С. Портная. ЖОХ, 21, 2050 (1951). — 647. H. Depoorter, M. J. Libeer, Gevaert Photo-Producten. Англ. пат. 1080080. — 648. Н. Ф. Турицына, И. И. Левкоев. ЖОХ, 22, 309 (1952). — 649. А. И. Киприанов, И. П. Федорова. ЖОХ, 28, 1023 (1958). — 650. H. Depoorter, M. J. Libeer, G. G. van Mierlo, J. M. Nys, Gevaert Photo-Producten. Англ. пат. 975504, 986571.

651. Ferrania SpA. Итал. пат. 663182; С. А., 64, 11356 (1966). — 652. Л. М. Ягупольский, В. П. Назаретян. Укр. хим. ж., 33, 617 (1967). — 653. Л. М. Ягупольский, В. И. Троицкая. ЖОХ, 29, 2409 (1959). — 654. Л. М. Ягупольский, В. И. Троицкая, Б. Е. Грыз, Н. В. Кондратенко. ЖОХ, 35, 1644 (1965). — 655. Л. М. Ягупольский, В. И. Троицкая. ЖОХ, 27, 518 (1957). — 656. Л. М. Ягупольский, М. С. Маренец. ЖОХ, 25, 1771 (1955). — 657. Л. М. Ягупольский, А. И. Киприанов. ЖОХ, 22, 2216 (1952). — 658. Л. М. Ягупольский, Н. В. Кондратенко. ЖОХ, 33, 920 (1963). — 659. Л. М. Ягупольский, Н. В. Кондратенко, Ю. А. Филалов. ЖОХ, 36, 828 (1966). — 660. В. М. Зубаровский, М. П. Бахурина. Химия гетероцикл. соед., с. 209 (1967).

661. В. М. Зубаровский, Р. Н. Москалева, М. П. Бахурина. Укр. хим. ж., 30, 80 (1964). — 662. И. К. Ушенко, К. Д. Жихарева. ЖОХ, 32, 3656 (1962). — 663. В. М. Зубаровский, Р. Н. Москалева, М. П. Бахурина. ЖОХ, 32, 1581 (1962). — 664. А. И. Киприанов, И. Л. Мушкало. ЖОХ, 32, 4040 (1962). — 665. И. К. Ушенко, К. Д. Жихарева, Ф. З. Родова. ЖОХ, 33, 798 (1963).

## ГЛАВА VI

## ПРОЦЕССЫ ЦВЕТНОЙ ФОТОГРАФИИ

*Д. Бейли, Л. А. Вильямс*

Исследовательские лаборатории фирмы Kodak Limited, Мидлсекс, Англия

## ВВЕДЕНИЕ

В большинстве случаев цветное изображение получается за счет красителей, образующихся на экспонированной фотопленке или фотобумаге в результате окислительного сочетания проявителя с соединениями нуклеофильного характера — так называемыми цветообразователями или цветными компонентами. Известны также другие методы получения цветного изображения: процесс с разрушением красителя (Цилхром), химический перенос (Полаколор) и перенос красителя (Кодак и Техникolor).

В настоящем обзоре рассматриваются только принципы образования изображений путем окислительного сочетания, строение цветных проявителей и цветных компонент. Другие процессы получения цветного изображения описаны в специальных работах [1].

Ньютон показал, что белый свет представляет собой смесь всех цветов видимого спектра. Окраска объекта зависит от того, как он отражает падающий на него свет. Предмет, полностью отражающий свет, выглядит белым, частично отражающий — цветным, а полностью поглощающий — черным.

Юнг [2] развил теорию, согласно которой цветное восприятие является результатом присутствия в человеческом глазе трех различных рецепторов, чувствительных к одному из первичных цветов — фиолетово-синему, зеленому и красному. Предмет выглядит фиолетово-синим, зеленым или красным, если отраженный от его поверхности свет воздействует только на один из рецепторов глаза. Если отраженный свет одновременно стимулирует зеленый и красный рецепторы, предмет кажется желтым. При определенном возбуждении рецепторов достигаются все остальные цвета, включая голубой (сине-зеленый) и пурпурный (сине-красный).

## АДДИТИВНАЯ ЦВЕТНАЯ ФОТОГРАФИЯ

Впервые Максвелл [3] показал, что разложение света на три составляющих можно осуществить фотографическим путем. Через синий, зеленый и красный светофильтры он получал с окрашенного

оригинала три различных черно-белых негатива и соответствующие позитивы на стеклянной пластинке. Используя те же светофильтры и пропуская через позитивы свет, ему удалось при суммировании полученных изображений воспроизвести цветную репродукцию фотографируемого объекта.

Следует отметить, что надлежащая цветопередача возможна только при сенсibilизации галогенидов серебра, которая была открыта значительно позднее, и удача Максвелла объясняется чистой случайностью [4]. Тем не менее этот опыт явился первой практической демонстрацией возможности получения цветных фотографий, принципы которой легли в основу разработанных позднее систем. Цветоделение окрашенного объекта может быть достигнуто разными способами. Наибольший практический интерес представлял метод, основанный на использовании регулярной мозаики или раstra, состоящего из очень маленьких синих, зеленых и красных фильтров, покрывающих поверхность подложки. На эти фильтры наносилась панхроматическая эмульсия. Экспозиция через подложку и фильтры приводила к разложению светового потока, отраженного от объекта, в соответствии с распределением в нем синей, зеленой и красной составляющих. После первого проявления получали негативное изображение на основе серебра, которое затем отбеливалось, давая прозрачные или почти прозрачные участки в зависимости от степени экспозиции трех первичных цветов. Помимо этого в эмульсии сохранялись галогениды серебра, распределение которых удовлетворяло условиям получения позитивного изображения. Повторная экспозиция материала и еще одно проявление приводило к позитивному изображению на основе черного непрозрачного серебра. Полученный позитив модулировал количество света, проходящего через фильтр-решетку и воздействующего на глаз. Благодаря мелкозернистости мозаики происходило эффективное смешение цветов с образованием цветной репродукции, точно воспроизводящей оригинал.

## СУБТРАКТИВНАЯ ЦВЕТНАЯ ФОТОГРАФИЯ

В растровом экране, описанном выше, цвета фотографии образуются путем смешения трех первичных цветов. В действительности окраска объекта возникает в результате поглощения (субтрактирования) некоторой составляющей белого света. Например, после поглощения синей составляющей остается дополнительный (минус) желтый цвет, удаление зеленой составляющей приводит к пурпурному, в то время как вычитание красной компоненты из белого света дает дополнительный голубой цвет.

Применение этих субтрактивных цветов — желтого, голубого и пурпурного — для получения цветных фотографий было впервые предложено Дюко Дю-Ороном [5]. Он получал отдельные негативы таким же образом, как это делал Максвелл, а затем

позитивы на прозрачных подложках в цвете, дополнительном к цвету, используемому для образования негатива. Так, негатив, полученный через красный фильтр, давал позитив, в котором красные участки фотографируемого объекта были прозрачны, как в системе Максвелла. Однако в отпечатке Дю-Орона фон был не черным, а голубым (т. е. поглощающим красный цвет).

Аналогичные позитивы были получены для зеленых и синих участков объекта соответственно с пурпурным (поглощающим зеленый) и желтым (поглощающим синий) фоном.

Если теперь позитивы поместить на белый экран или проектировать их на экран через один проектор, то прозрачные зоны го-

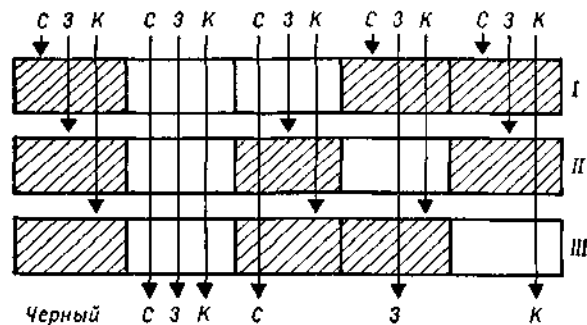


Рис. VI. 1. Диаграмма, иллюстрирующая образование аддитивных цветов многократным экспонированием позитивов в субтрактивных материалах. Светлые зоны соответствуют эмульсионным участкам, которые подвергались при экспозиции воздействию синего (С), зеленого (З) и красного (К) света;

I — желтое изображение; II — пурпурное изображение; III — голубое изображения.

лубого отпечатка, соответствующие красным участкам объекта, просматриваются через желтый и пурпурный фильтровальные слои. Так как эти два фильтра пропускают только красный свет, на репродукции воспроизводится цвет оригинала. Аналогичным образом действуют пурпурные и желтые изображения, воспроизводя на фотоотпечатке зеленые и синие участки (рис. VI. 1).

В аддитивных цветных системах модуляция света, прошедшего через фильтровальную решетку, проводилась с помощью черного непрозрачного серебра, а сама фильтровальная решетка пропускала в лучшем случае только одну треть светового потока. В субтрактивных цветных системах модуляция осуществляется фильтрами, которые пропускают две трети падающего света. В связи с этим цветные субтрактивные фоторепродукции значительно ярче. Это объясняется также тем, что белые зоны отпечатка являются более белыми, чем участки, получаемые путем светового смешения в случае аддитивной системы, так как отраженный белый свет

регистрируется во всех трех отдельных негативах, которые в свою очередь дают светлые зоны в позитивном отпечатке (см. рис. VI. 1).

Дю-Орон также считал, что разделенные негативы могут быть получены в результате только одного экспонирования, если три пластины наложить друг на друга и получить тройную систему («трипак»), показанную на рис. VI. 2. Желтый фильтр под эмульсионным слоем, очувствленном к синему свету, предотвращает нежелательное действие синих лучей на расположенные ниже слои, очувствленные к синим + зеленым и синим + красным лучам света. Трипак не давал возможности получить резкие во всех эмульсионных слоях изображения из-за довольно большой общей толщины этой тройной системы. Для достижения приемлемых по резкости изображений три эмульсионных слоя должны находиться в контакте для того, чтобы предотвратить рассеивание света от внутренних поверхностей и обеспечить единую фокальную плоскость.

В ранней литературе по фотографии описывается ряд фотоматериалов системы трипак, отвечающих этим требованиям. Однако только в 1912 г. Фишер [6] описал систему, имевшую перспективу для внедрения в практику. В фишеровской трехслойной пленке три эмульсионных слоя, необходимые для цветоделиния, наносились один на другой на одной подложке и представляли собой неделимое целое. Нижний эмульсионный слой был селективно очувствлен к красному свету, средний — к зеленому, а верхний был чувствителен только к синему (рис. VI. 3). Желтый фильтр, расположенный ниже очувствленного к синим лучам эмульсионного слоя, предназначался для предотвращения действия синего света на лежащие ниже слои эмульсии. Таким образом, деление достигалось автоматически в процессе экспонирования.

Фишер запатентовал также комбинации веществ (цветных компонент) в различных слоях, которые могут при проявлении с обратным (см. ниже) реагировать с окислительными формами *n*-диалкиламиноанилиновых проявителей с образованием красителей. При этом цвет возникающих в слое красителей является дополнительным (желтым, голубым или пурпурным) к свету, под действием которого образуется негативное изображение. Так как реакция образования красителя протекает только в присутствии окислителя, а именно зерен галогенида серебра, этот процесс может непосредственно контролироваться экспозицией съемочной камеры.

Однако в то время идеи Фишера не были использованы

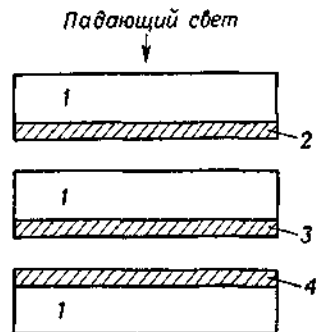


Рис. VI. 2. Трехслойная цветная пленка («трипак»): 1 — подложка; 2 — эмульсия, чувствительная к синим лучам; 3 — эмульсия, чувствительная к синим и зеленым лучам; 4 — эмульсия, чувствительная к синим и красным лучам.

в промышленности. Только некоторое время спустя Маннес и Годовски показали, что подобная реакция образования красителя может быть использована в трехслойной пленке для получения окрашенных позитивов путем введения разных цветных компонент в различные слои в процессе селективного проявления. Фотопленки, основанные на таком принципе, были выпущены ЕКСо в 1935 г. под названием Кодахром [7].

Оригинальная идея Фишера была усовершенствована фирмой Agfa. Эта фирма выпустила трехслойную пленку (Агфаколор), в

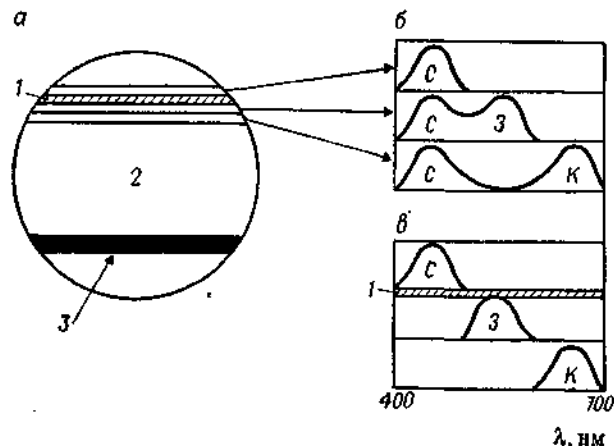


Рис. VI.3. Трехслойная цветная пленка:

а — схематическое изображение поперечного сечения трехслойной цветной пленки с указанием эмульсионных слоев и желтого фильтра; б — спектральная чувствительность эмульсионных слоев; в — спектральная чувствительность эмульсионных слоев в присутствии желтого фильтра; 1 — желтый фильтр; 2 — подложка; 3 — противоореольный слой.  
С — синий; З — зеленый; К — красный.

которой соответствующие гидрофильные цветные компоненты входили в состав желатиновой фазы трех эмульсионных слоев. Аналогичный фотоматериал, использующий принцип введения цветных компонент в слой, был также выпущен ЕКСо под названием Эктахром. Вместо цветных компонент с гидрофильными группами, необходимыми для совместимости с желатиной, в этом материале использовались цветные компоненты, содержащие олеофильные остатки, которые придают растворимость в маслах. Растворы таких цветных компонент, так называемых защищенных цветных компонент, в инертных растворителях диспергируются в желатиновой фазе трех эмульсионных слоев.

Рассмотренные принципы легли в основу различных сортов пленок, выпускаемых в настоящее время фотопромышленностью.

## Обратимые пленки

Если экспонированную пленку проявить в обычном черно-белом проявителе, то образование серебра происходит в тех местах пленки, которые подвергались действию света. В цветной фотографии, использующей трехслойную цветную пленку, эта стадия является одной из необходимых в общем процессе, целью которого является непосредственное получение позитивного изображения. Этот обратимый процесс основан на том, что при получении упомянутого выше негатива распределение оставшегося в эмульсионном слое галогенида серебра соответствует позитиву. Обращение достигается после засветки негатива и второго, так называемого цветного, проявления, в котором в качестве проявителя выступает сохранившийся галогенид серебра. Именно в результате цветного проявления в пленке образуются красители, дающие позитивное изображение.

При любом процессе проявления ионы серебра восстанавливаются до металлического серебра. Одновременно с этим происходит окисление проявляющего вещества. Дальнейшая судьба продуктов окисления зависит от системы, в которой они образуются. Например, в обычной черно-белой фотографии окисленная молекула проявителя реагирует с сульфит-ионами с образованием бесцветного продукта, который удаляется и в дальнейшем никакой роли не играет. В цветной фотографии продукты окисления проявителя используются для получения красителей, которые в итоге дают цветное изображение. Количество образующихся красителей пропорционально количеству проявленного серебра. Кроме этого окраска возникает в необходимых для получения изображения местах пленки, так как образующиеся красители нерастворимы. Каждый слой трехслойной цветной пленки должен в процессе проявления содержать только одну, специфическую для него цветную спектральными характеристиками. Это достигается двумя путями: в результате селективного проявления или путем предварительного введения цветных компонент в фотослой.

**Процесс селективного проявления.** Этот процесс применяется в обратимых цветных фотоматериалах и включает последовательное использование трех различных цветных проявителей, каждый из которых содержит одну из трех цветных компонент. После негативного проявления обычным гидрохиноновым проявителем пленка засвечивается красным светом со стороны нижнего слоя (рис. VI.4). В результате этого в неэкспонированных местах нижнего слоя, очувствленного к красным лучам, образуется скрытое изображение. В других двух слоях, которые не чувствительны к красному свету, изменений не происходит. Затем пленка подвергается проявлению в растворе, содержащем цветную компоненту, которая реагирует с окисленной формой цветного проявителя



с образованием голубого изображения. Последующее экспонирование синим светом сверху дает скрытое изображение только в верхнем слое пленки, так как желтый фильтр поглощает синие лучи и защищает средний слой. В результате цветного проявления в верхнем слое образуется желтое изображение. Для окончательного проявления пленка пропускается через вуализующий проявитель,

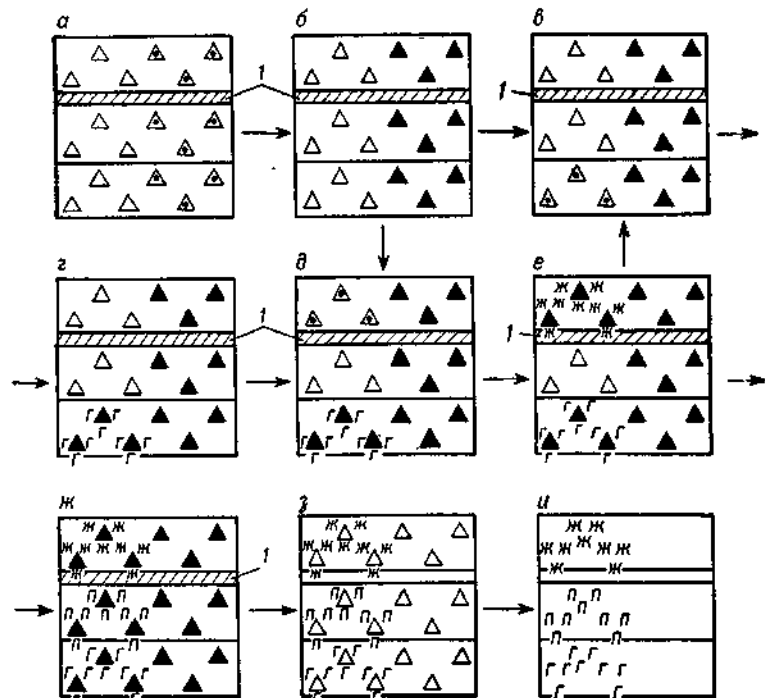


Рис. VI. 4. Селективное проявление цветной пленки:

*a* — скрытое изображение после экспонирования; *b* — черно-белое проявление; *в* — засветка красным светом; *г* — обработка голубым проявителем; *д* — засветка синим светом; *e* — обработка желтым проявителем; *ж* — засветка белым светом и обработка пурпурным проявителем; *з* — отбеливание; *и* — фиксация; *1* — желтый фильтр.

который активирует оставшийся галогенид серебра к проявлению. Этот раствор содержит также цветную компоненту, которая реагирует с окисленной формой цветного проявителя, давая пурпурное изображение в среднем слое. В процессе окончательной обработки пленки проявленное серебро превращается в бромистое серебро и удаляется (фиксируется) из слоев в тиосульфатный раствор.

**Системы, содержащие цветные компоненты.** В случае такой системы эмульсионные слои расположены на подложке в том же порядке, что и для фотоматериалов селективного проявления. Отличие состоит в том, что цветные компоненты трех образующих

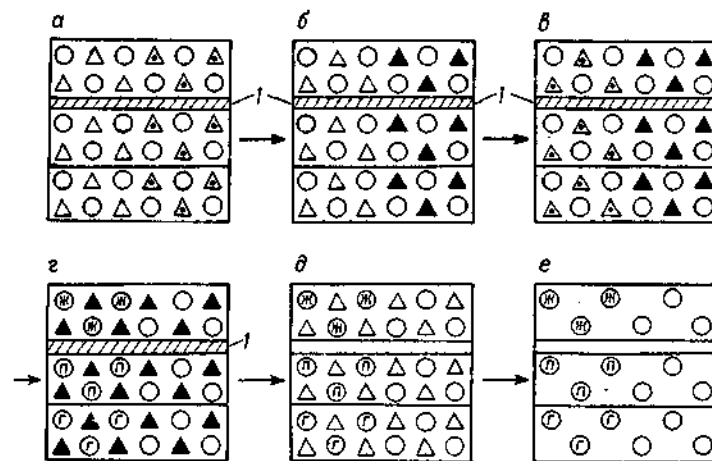


Рис. VI. 5. Схема обработки обратной цветной пленки:

*a* — скрытое изображение после экспонирования; *b* — черно-белое проявление; *в* — засветка белым светом; *г* — цветное проявление; *д* — отбеливание; *e* — фиксация; *1* — желтый фильтр.

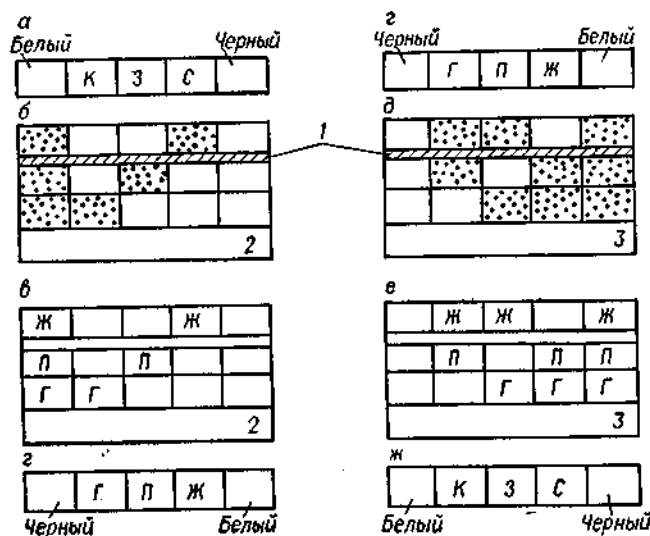


Рис. VI. 6. Схема обработки негативно-позитивного цветного материала:

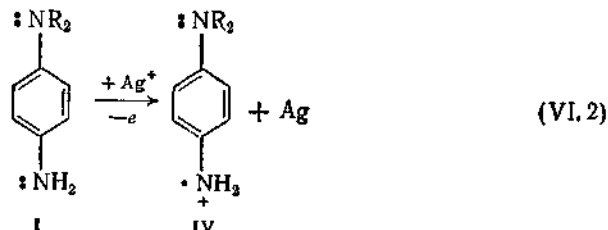
*a* — оригинал; *b* — экспонированная пленка; *в* — обработанная пленка; *г* — негатив; *д* — экспонированная фотобумага; *e* — обработанная фотобумага; *ж* — позитив; *1* — желтый фильтр; *2* — основа фотопленки; *3* — подложка.



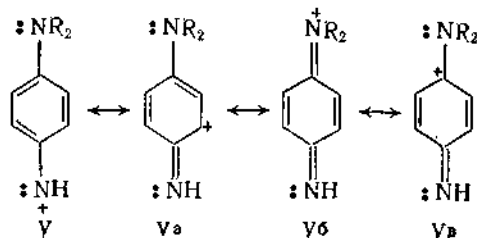
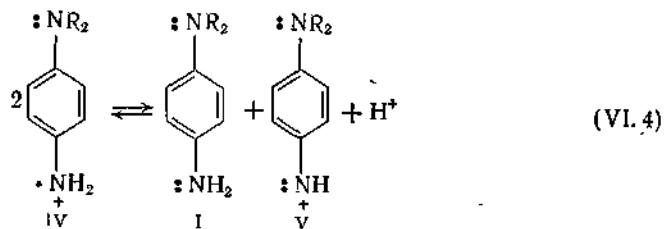
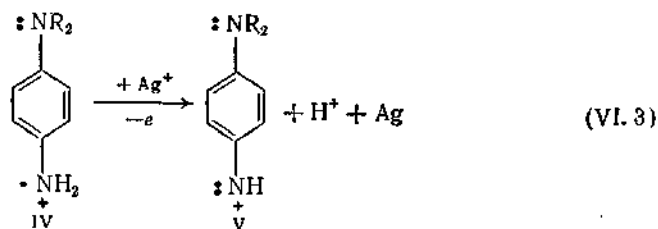


X и Y — электрофильные заместители, которые активируют метиленовую группу в молекуле цветной компоненты.

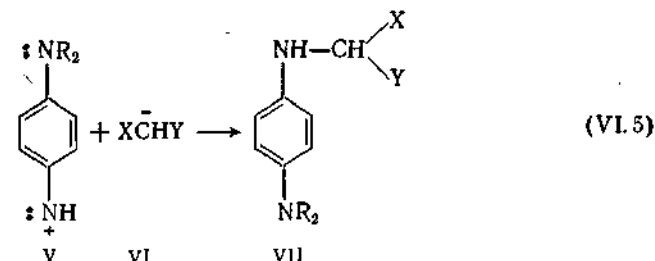
Механизм образования красителя был обсужден ранее [8]. В общем, цветные компоненты реагируют в форме анионов в щелочных средах. Так как скорость ионизации некоторых из них мала, а степень ионизации при pH ниже 11 незначительна, эта стадия может стать определяющей скоростью всего процесса. Реакционная способность цветных компонент различна и зависит от величины электронной плотности на нуклеофильном атоме углерода соответствующей анионной формы.



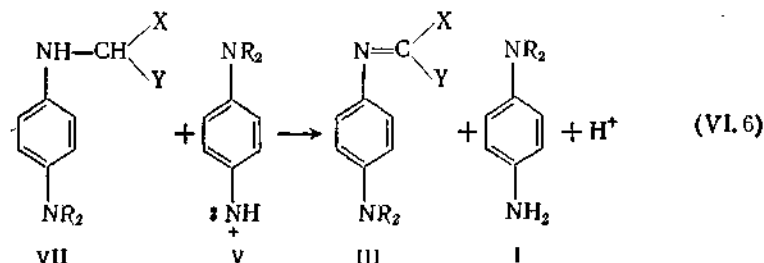
Окисление проявителя I протекает через семихиноновый катион IV, который превращается в хинондииминный катион V в результате либо дальнейшего окисления (VI. 3), либо диспропорционирования (VI. 4):



Хинондииминный катион V, значительно более устойчивый по сравнению с катион-радикалом IV благодаря делокализации электронов (резонансные структуры V — Vb), реагирует с анионом VI с образованием лейкосоединения красителя VII:



Лейкоформа, по всей вероятности, окисляется другой молекулой хинондииминного катиона до красителя III:



Несмотря на большую скорость образования красителя, этот процесс может сопровождаться побочными реакциями, в которых катион хинондиимина либо под действием щелочи превращается в соответствующий хинонимин, либо взаимодействует с сульфитом с образованием диаминобензолсульфокислоты [8a].

### Цветные проявители

***n*-Фенилендиамины.** *n*-Аминодиалкиланилины обычно получают восстановлением соответствующих *n*-нитро- или *n*-нитрозо-*N,N*-диалкиланилинов. В некоторых случаях восстановлению подвергают *n*-2,5-дихлорфенилазо-*N,N*-диалкиланилины [9, 10].

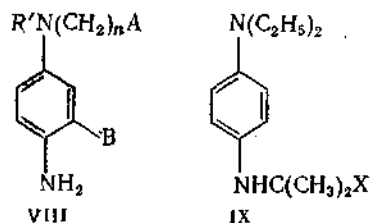
В практике обычно используют водные щелочные растворы проявителей. В соответствии с этим проявляющее вещество должно обладать растворимостью и быстро реагировать с образованием красителей с заданными свойствами. Некоторые *n*-фенилендиамины могут вызывать дерматит. Для того чтобы уменьшить их токсичность, используют производные *n*-фенилендиаминов (например, VIII), которые содержат гидрофильные заместители, понижающие

Таблица VI.1

*n*-Аминодиалкиланилины (VIII), применяемые в качестве цветных проявителей

В	<i>n</i>	А	Литература
OR	2	NHSO <sub>2</sub> R	11
CH <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2	NHCOCH <sub>3</sub>	12
H	2 или более	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> H	13
H, R, OR	2—10	OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> H	14
H, R, OR	3—4	SO <sub>3</sub> H	15
H, CH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3—12	OSO <sub>3</sub> H	16
(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NHSO <sub>2</sub> R	2	H	17
O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NHCOR	2	H	17
(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	0,1 или более	H	18

растворимость *n*-фенилендиаминов в жирах кожи (табл. VI.1). Такие заместители А, присоединенные через полиметиленовые мостики, мало влияют на спектральные характеристики образующихся красителей.



По некоторым данным, менее токсичными являются производные *n*-аминодиэтиланилина IX, у которых X = SO<sub>3</sub>H [19], COOH [20], PO<sub>2</sub>H<sub>2</sub> [21]. Так как в щелочной среде не исключена вероятность регенерации исходных оснований при применении растворов этих соединений, необходимо соблюдать осторожность. Наряду с этим в литературе сообщается об устойчивых, растворимых в воде комплексах, которые могут быть получены при взаимодействии *n*-аминодиэтиланилина с двуокисью серы [22]. Такие соединения, а также 4-циклогексиламиноанилин рекомендованы в качестве высокоактивных проявителей, не обладающих раздражающим действием [23].

В качестве проявителей были предложены также фталимидные [24] и бензилиденные [25] производные. Активные проявляющие амины регенерируются из них в результате гидролиза в щелочном растворе.

Заместители в бензольном кольце *n*-аминодиэтиланилина изменяют его активность. Повышению эффективности проявляющего агента благоприятствуют электронодонорные заместители, в то

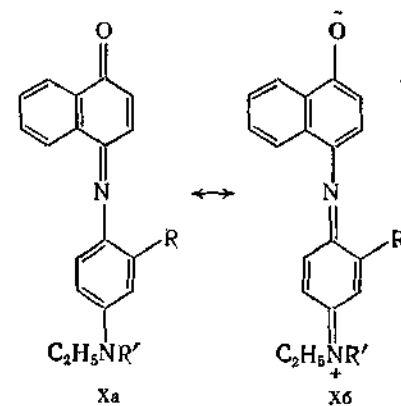
время как электроноакцепторные группы оказывают обратное воздействие. Реакционная способность проявляющего вещества, так же как и положение максимума поглощения образующегося из него красителя, зависит от легкости отрыва электронов от молекулы *n*-фенилендиамина. В работе [26] установлена прямолинейная зависимость между значениями частоты максимумов поглощения получаемых красителей, скоростью их образования и скоростью дезаминирования окисленной формы проявителей. Максимум поглощения также тесно связан с потенциалом полярографического

Таблица VI.2

Максимумы поглощения метанольных растворов индоанилинов (X)

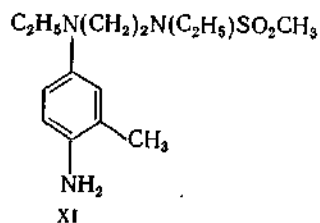
R' = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		R = H	
R	λ <sub>макс</sub> , нм	R'	λ <sub>макс</sub> , нм
F	592	CH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>	570
Cl	596	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	591
H	605	CH <sub>3</sub>	599
(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	622	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	598
CH <sub>3</sub>	623	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	605
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	626	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	609
NHCOCH <sub>3</sub>	629		
OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	630		
SCH <sub>3</sub>	633		
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	639		

окисления *n*-фенилендиаминов. Заместители, повышающие устойчивость полярной формы красителей в возбужденном состоянии (Xб), приводят к углублению цвета (табл. VI.2):



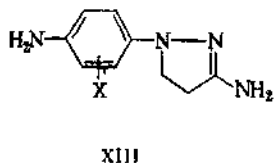
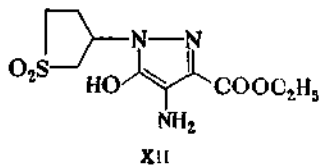
Красители на основе сульфида XI обладают меньшей растворимостью и наиболее высокими коэффициентами экстинкции по

сравнению с красителями на базе многих других *p*-фенилендиаминов [27].

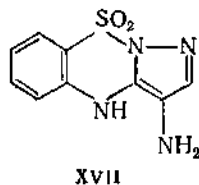
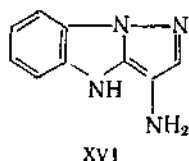
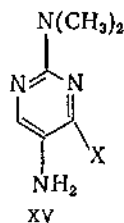
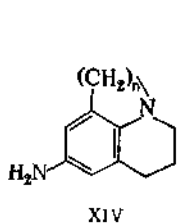


**Гетероциклические амины.** Известно, что 4-аминопиразолиноны-5, например XII, и подобные проявители [28], содержащие группу  $-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{C}=\text{O} \rightleftharpoons -\text{C}(\text{NH}_2)=\text{COH}$ , быстро реагируют с образованием красителей, имеющих более высокую светопрочность по сравнению с красителями на основе *p*-фенилендиаминов.

3-Амино-1-*n*-аминофенилпиразолины (XIII, X = H, Cl, SO<sub>3</sub>H, алкил, алкокси) [29] легко реагируют с обычными цветными компонентами, давая яркие красители. Бензоилацетанилиды и пиразолиноны образуют оранжево-красные и синие красители соответственно.



Красители из таких проявляющих агентов как 8-аминолилолидин (XIV,  $n = 2$ ) и 9-аминоюлолидин (XIV,  $n = 3$ ) имеют более глубокий цвет по сравнению с красителями из *p*-фенилендиаминов [30].

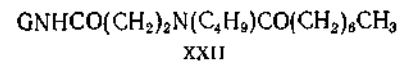
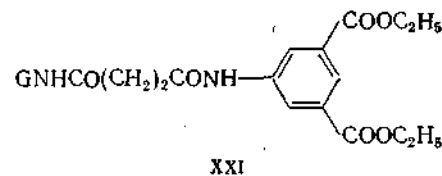
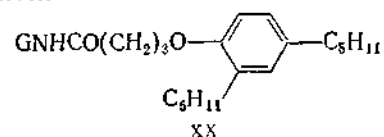
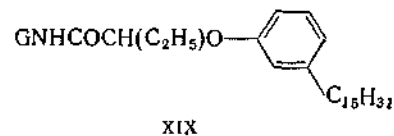
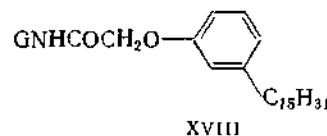


5-Амино-2-диметиламинопириимидины (XV, X = окси-, метокси- или аминогруппа) [31] являются цветными проявителями с низкой реакционной способностью. Проявляющими свойствами обладают 3-аминопиразоло[2,3-*a*]бензимидазол (XVI) [32] и 3-аминопиразоло[2,3-*b*]-1,2,4-бензотиадиазиндиоксид (XVII) [33].

### Цветные компоненты

Для процессов, в которых цветные составляющие содержатся в проявителе, необходимо применять компоненты с небольшой молекулярной массой, для того чтобы они обладали хорошей растворимостью в щелочных проявляющих растворах и легко проникали вместе с проявляющим агентом внутрь эмульсионного слоя.

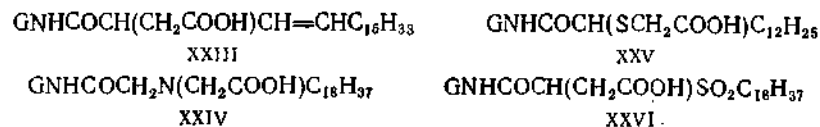
Компоненты, которые вводятся в эмульсионный слой в процессе производства фотоматериала, должны иметь достаточно большую молекулярную массу, для того чтобы предотвратить миграцию из слоя, в котором они содержатся. Группами, обеспечивающими миграционную устойчивость молекул цветной компоненты, являются углеводородные остатки с большим числом углеродных атомов (утяжеляющие группы). В качестве примеров недиффундирующих цветных компонент можно привести амиды XVIII—XXII (G — остаток цветной компоненты, например бензоилацетанилида, пиразолинола или  $\alpha$ -нафтола), которые образуются в результате реакции хлорангирида кислоты с аминогруппой, присутствующей в цветообразователе [34]:



Гидрофобные утяжеляющие группы способствуют растворению цветных компонент в маслах. Масляные растворы диспергируются

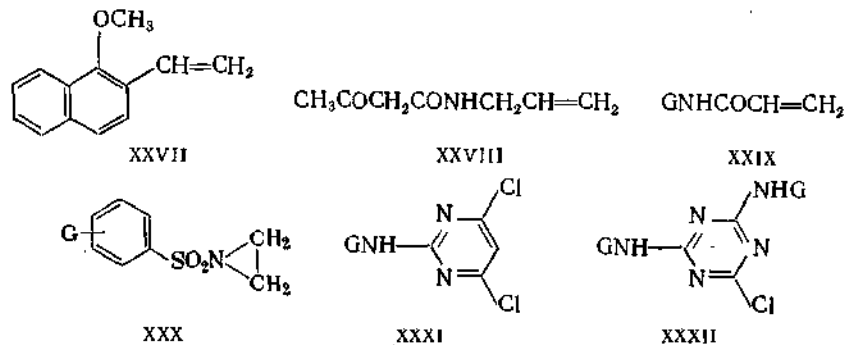
с помощью поверхностно-активных веществ в виде мелких глобул в эмульсиях галогенидов серебра.

Цветные компоненты с утяжеляющими группами (XXIII—XXVI), которые содержат гидрофильные группы, образующиеся путем взаимодействия циклического ангидрида с аминогруппой цветной компоненты [35], могут непосредственно растворяться в водных растворах до прибавления к эмульсии:



Цветные компоненты могут быть химически связаны с полимерной составляющей эмульсионного слоя, например полимерными ацеталами [36], эфирами [37], стиролом [38], с образованием недиффундирующих модификаций. Сопряженная система молекулы должна быть инертна к окислению, а реакционный центр должен оставаться доступным в процессе образования красителя. В практике можно использовать также сополимеры виниловых эфиров с этиленом [39] или малеиновой кислотой [40], малеинового ангидрида с *N*-винилпирролидоном [41] или стиролом [42].

Миграционноустойчивые цветные компоненты образуются в результате полимеризации или сополимеризации мономеров (XXVII—XXIX) [43], реакции желатины [44] с цветообразователями (XXX—XXXII). В последнем случае остаток G представляет собой часть молекулы цветной компоненты, непосредственно участвующей в реакции цветообразования.



Миграционная устойчивость 1-гидрокси-6-меркаптонафталина и *n*-бензоилацетамидотиофенола может быть достигнута путем образования солей с тяжелыми металлами [45].

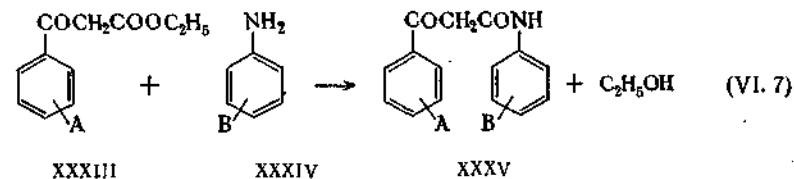
Цветные компоненты, вводимые в эмульсии, должны быть бесцветны, устойчивы к действию света и влаги, не должны обладать фотографической активностью, например вуалирующей способ-

ностью, сенсibiliзирующим или десенсибилизирующим действием. Естественно, что они должны вступать в реакцию с приемлемой скоростью и давать красители с желаемыми свойствами.

Данные по синтезу цветных компонент приводятся в обзоре [46] по органическим материалам для цветной фотографии.

Все описываемые в дальнейшем красители, кроме специально оговоренных случаев, получены при использовании проявителей ряда *p*-фенилендиамина, а максимумы поглощения — путем измерения непосредственно в фотографических слоях.

*N*-Замещенные-2-ацилацетамиды. Данные соединения применяются в качестве цветных компонент, образующих желтые красители. Бензоилацетанилиды, которым уделялось много внимания, получают реакцией β-кетозэфира с амином [47]



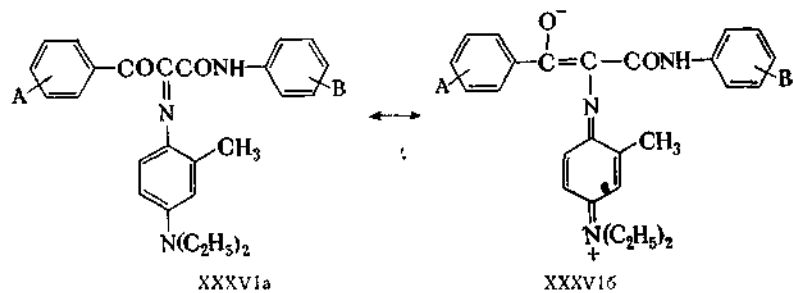
или ацетофенона с уретаном [48]. Процесс образования красителя описывается уравнением (VI. 1), где X = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO, а Y = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NHCO.

Бензоилацетанилиды, содержащие заместители в одном или двух фенильных остатках, обладают свойствами, отличными от свойств незамещенного производного. Анилид XXXV (A = H, B = 5-бутилсульфамидо-2-метоксигруппа) [49] хорошо растворим в проявителях и легко реагирует с образованием недиффундирующих красителей.

Рекомендуются цветные компоненты с утяжеляющими группами, которые содержат в фенильном кольце придающие растворимость сложноэфирные группы карбоновых кислот [50] и сульфокислот [51]. Образующиеся из них красители, как правило, обладают хорошей устойчивостью к свету, влаге и теплу. Красители [52] на основе цветной компоненты XXXV (A = *n*-карбоксо, B = 5-карбоксо-2-октилокси) поглощают при 428 нм и чрезвычайно стабильны. Хорошая устойчивость к теплу, свету и влаге наблюдается также у красителей на основе цветных компонент XXXV (A = *o*-галоген, B = 2-алкокси-5-карбоксо [53] и A = H, B = 5-*N*-алкил-*N*-3,5-дикарбоксофенилкарбамоил-2-октадецилокси [54]). Миграционноустойчивые анилиды (A = H, B = бензимидазол-2) XXXV [55] дают красители с очень мелкозернистой структурой. Хорошую реакционную способность имеет цветная компонента XXXV (A = H, B = 4-оксодигидрохиноксалинил-2) [56].

Связь между строением красителя и его спектральными характеристиками обсуждалась в работе [57]. Было показано, что характер поглощения красителя зависит от природы заместителей,

содержащихся в цветообразующей части красителей: электроноакцепторные группы вызывают батохромный, а электронодонорные — гипсохромный сдвиг максимумов поглощения. Ниже указаны максимумы поглощения бутилацетатных растворов азометинов XXXVI:

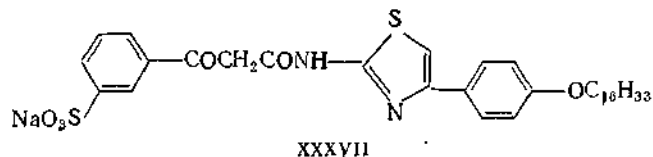


A		B		$\lambda_{\text{макс}}$ , нм
H	H	H	H	
<i>o</i> -OCH <sub>3</sub>	H	H	H	420
<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	H	H	H	443
<i>p</i> -NH <sub>2</sub>	H	H	H	426
H	<i>n</i> -Cl	H	H	438
H	<i>n</i> -NO <sub>2</sub>	H	H	451
H	<i>n</i> -CN	H	H	446
H	<i>m</i> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	430
H	<i>o</i> -COOCH <sub>3</sub>	H	H	441

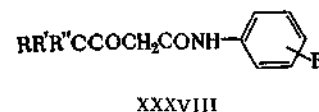
Азометиновые красители из бензоилацетанилида имеют паразитное поглощение в зеленой области спектра. Улучшенные спектральные характеристики наблюдаются у красителей, образующихся на основе цветных компонент XXXV (A = H, B = 2-алкокси-5-карбоксыгруппа [58]; A = *n*-диалкиламин, B = H [59]; A = 2,3,2',3'-фуран; B = H [60] и A = утяжеляющая группа, B = 2-алкоксигруппа [61]).

2,5-Диалкоксибензоилацетанилиды (XXXV; A = 2,5-диалкокси, B = H [62]) образуют красители, обладающие относительно высоким поглощением в ультрафиолетовой области. Это преимущество полезно для применения их в негативах для печати.

Гетероциклические амины могут быть введены в реакцию с кетоэфирами, при этом образуются цветные компоненты с высокой реакционной способностью. Примером может служить амид XXXVII, который дает красители с  $\lambda_{\text{макс}} = 450-460$  нм, пригодные для позитивных материалов:



Особую группу цветных компонент составляют пивалоилацетанилиды XXXVIII (R = алкил, замещенный алкил или алкоксигруппа, R', R'' = алкил; число углеродных атомов в радикалах R, R', R'' — от 3 до 30) [64]:

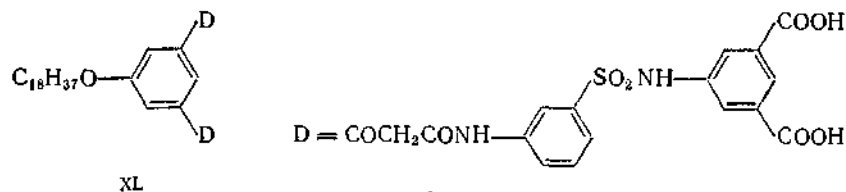


Эти соединения обладают высокой устойчивостью к свету и теплу и дают очень стабильные красители ( $\lambda_{\text{макс}} \approx 444-448$  нм) с низкой абсорбцией в зеленой области спектра. Сравнение стабильности красителей этого класса по падению оптической плотности через 30 ч облучения ксеноновой лампой приводится ниже (B — утяжеляющая группа):

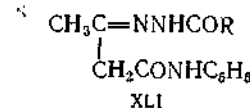


R	$\Delta D$ , %
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C—	0,11
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )—	0,70
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub> —	0,45

Для получения желтого изображения были рекомендованы красители на основе сложных цветных компонент, например, эфира XL [65], который содержит два реакционноспособных центра:

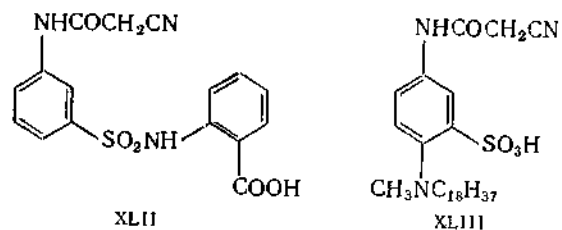


В качестве цветных компонент предложены [66] гидразоны XLI (R = фенил, замещенный фенил или алкил):

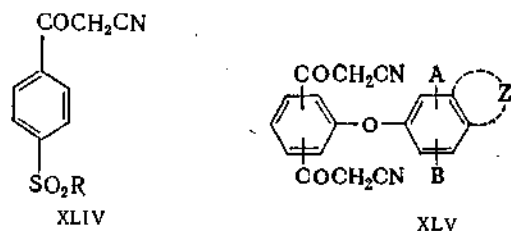


Производные циануксусной кислоты и ацетонитрила. Желтые красители можно получить сочетанием нитрилов XLII и XLIII

с окисленной формой 4-амино-2-пиразолинона-5, используемым в качестве проявляющего вещества [67]:

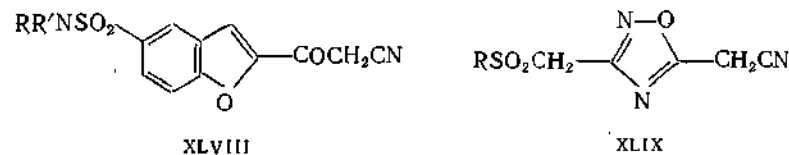
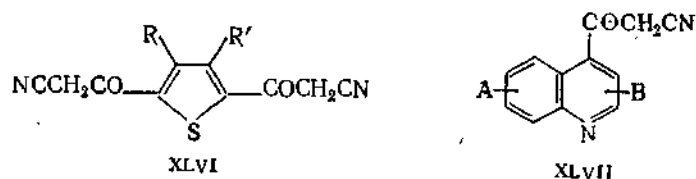


Азометиновые красители из окисленных производных *p*-фенилендиамина и  $\omega$ -цианоацетофенона поглощают при слишком коротких длинах волн, для того чтобы обеспечить хороший цветовой баланс пурпурного изображения. Красители более глубокого цвета, поглощающие между 510 и 530 нм, образуются из близких по строению нитрилов XLIV ( $R =$  алкокси-, amino- или замещенная аминогруппа) [68]. Из дифениловых эфиров XLV ( $A =$  галоген,  $B =$  ациламиногруппа,  $Z =$  атомы, образующие пятичленное гетерокольцо) можно получить красители, имеющие максимум поглощения в районе 520—525 нм [69].



В аналогичных условиях на основе цианоацетилгидразонов различных альдегидов и кетонов получается ряд красителей, поглощающих в области 480—550 нм [70]. Азометины из нитробензилцианидов абсорбируют в диапазоне 505—515 нм [71].

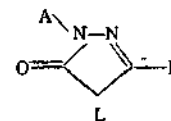
Другие ценные пурпурные красители могут быть получены из гетероциклических производных, содержащих цианометильную группу, XLVI ( $R, R' =$  алкил или арил) [72], XLVII ( $A, B =$  одновалентный органический радикал) [73], XLVIII ( $R, R' =$  остатки, придающие растворимость и утяжеляющие группы) [74] и XLIX ( $R =$  алкил, арил или замещенный арил) [75]:

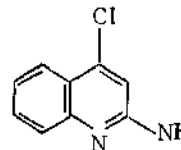
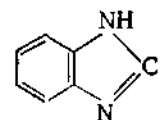


**2-Пиразолиноны-5.** Эти соединения вызвали значительный интерес в качестве цветных компонент для пурпурных красителей вследствие их быстрой реакции с окисленными формами *p*-аминодиалкиланилиновых проявителей с образованием устойчивых красителей, имеющих максимум поглощения в зеленой области. Образование красителя отражается уравнением (VI. 1), при этом X и Y представляют собой группировки, образующие пиразолиноновое

Таблица VI.3

Пурпурные цветные компоненты



A	B	Литература
$C_6H_5$		76
$C_6H_5$	$C_{16}H_{31}CONH$	77
$C_6H_5$	$C_6H_5SO_2NH$	78
$C_6H_5$	$4-NCC_6H_4NH$	79
$2,4,6-Cl_3C_6H_2$	$4-NO_2C_6H_4NH$	80
$2,6-Cl_2C_6H_3$	$4-NO_2C_6H_4NH$	80
$Cl_2C_6H_3$	$C_{11}H_{23}$	81
$4-C_6H_5COC_6H_4$	$CH_3$	82
$4-NO_2C_6H_4$	$C_6H_5NH$	83
$H(CF_3)_2CH_2$	$C_{16}H_{31}CONH$	84
$C_6H_5NHCO$	$CH_3$	85
	$C_6H_5$	86

кольцо. В табл. VI.3 представлены примеры таких цветных компонент.

В литературе имеется обзор по химии пиразолинонов [87]. Аминогруппы 1-фенилпиразолинонов, находящиеся в пиразольном, фенильном или обоих этих остатках одновременно, используются для присоединения утяжеляющих групп [88].

Енольные эфиры, полученные *O*-ацилированием пиразолинонов, гидролизуются в процессе цветного проявления и дают красители, идентичные красителям на основе соответствующих исходных пиразолинонов [89].

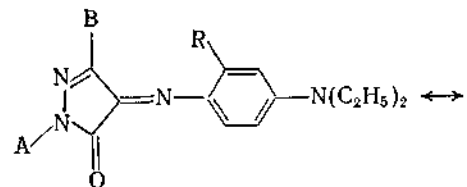
Описаны [90] пиразолиноны, которые содержат не участвующие в реакции образования красителей фенольные стабилизирующие группы. Цветная компонента *N*-бис(5-оксо-1-фенилпиразолинил-3)этиламин предлагается для получения красителей, имеющих более глубокий цвет по сравнению с образующимися из большинства обычных цветных компонент [91].

Азометиновые красители из пиразолинонов (*L*; *A* = фенил, *B* = алкил) имеют паразитное поглощение в синей части спектра. Хотя это поглощение в случае негативных материалов исправляется с помощью метода внутреннего маскирования, в фотоотпечатках и диапозитивах такие красители приводят к нарушению цветового баланса (см. стр. 351). Красители с более низкой абсорбцией получают из цветных компонент, которые вместо алкильной группы *B* содержат замещенную аминогруппу, например, фенилуридо- [92], алкиламино- [93], гуанидино- [94] или бензофуранил-2-амидо- [95] группу. Меньшим паразитным поглощением обладают также некоторые цветные компоненты, в которых радикал *A* является гетероциклом типа 2-бензимидазольного остатка [86] или замещенной фенильной группой, например, 2-моноалкиламинофенильной [96], 2-гидроксифенильной [97], 4-этоксифенильной [98] или 4-фенилсульфонилфенильной [99]. Взаимотношение между высокоинтенсивными зелеными полосами поглощения и вторичными синими абсорбционными полосами было обсуждено в работе [100].

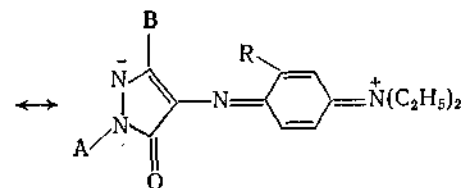
Цветные компоненты, содержащие в фенильном остатке *A* несколько атомов хлора или цианогруппу в положении 4 [101, 102], дают более глубокоокрашенные красители по сравнению с незамещенными. Тот же эффект наблюдается при замене ациламиногруппы *B* на перфторациламинидный остаток [103].

Связь между цветом красителя и его структурой обсуждается в работе [103а]. Увеличение вклада полярных структур в возбужденном состоянии красителя приводит к углублению цвета. В связи с этим введение в исходную цветную компоненту заместителей, стабилизирующих полярные структуры конечного красителя типа *L16*, сопровождается углублением окраски. С другой стороны, группы, понижающие вклад полярных структур, вызывают гипсохромный сдвиг полосы поглощения красителя. Ниже указаны

максимумы поглощения бутилацетатных растворов азометинов *L1* [193]:



L1a



L1b

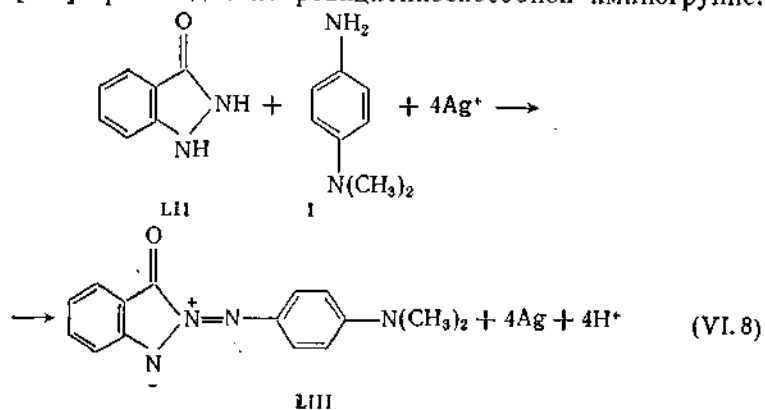
A	B	$\lambda_{\text{макс}}$ , нм
$\text{C}_6\text{H}_5$	H	546
$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	522
$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{COOC}_2\text{H}_5$	557
$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CONH}_2$	565
$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{NH}_2$	506
$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{NHC}_2\text{H}_5$	522
$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	539
$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{CH}_3$	530
$4\text{-HO}_2\text{CC}_6\text{H}_4$	$\text{CH}_3$	532
$4\text{-H}_2\text{NSO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{CH}_3$	514
$4\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4$	$\text{CH}_3$	514

Азометиновые красители из цветных компонент *L* (*B* = ацилуридо- [104], алкилуридо- [105], 2-хлор-, 2-нитро- или 2-метоксианилиногруппа [106], 2-( $\alpha$ -сульфостеарамидо)фениленсульфениламино- [107], 2-сульфобензамидо- [108] или 2-тиазолилиденаминоостаток [109] имеют более крутой спад длинноволновой ветви полос поглощения по сравнению с красителями на основе *L* (*B* = алкил).

Стереохимия азометиновых красителей была исследована с помощью ЯМР-спектроскопии [110]. Было показано, что в случае красителя *L1* (*A* = фенил, *B* = *R* = метил) *p*-фениленовое кольцо находится в *син*-положении по отношению к карбонильной группе пиразолинона, в то время как краситель *L1* (*A* = фенил, *B* = *R* = метил) существует в виде смеси *син*- и *анти*-изомеров с преобладанием последнего. В красителе *L1* (*A* = фенил, *B* = *R* = метил) *p*-фениленовое кольцо колеблется между двумя плоскими конфигурациями.

Индазолинон-3. Эти соединения, получаемые дегидратацией производных 2-гидразинобензойной кислоты [111], составляют уникальный класс цветных компонент, для которых образование

красителя [112] происходит по реакционноспособной иминогруппе:

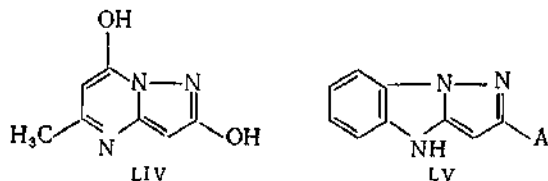


Вероятно, продукт имеет цвиттерционную структуру (LIII).

Подобные пурпурные красители обладают превосходными спектральными характеристиками и низким поглощением в синей и красной областях. Однако простейшая цветная компонента оставляет желтый фон после стадии отбеливания фотоматериала. Этот недостаток отсутствует у ацилиндазолинонов-3 [113], среди которых имеются недифундирующие аналоги [114]. Хлорирование индазолинона-3 в 5- или 6-положение, а также нитрование в положение 4 или 6 приводит к продуктам, которые обладают большей реакционной способностью, чем исходное соединение [115].

**Другие гетероциклические системы.** Азометиновые красители из пиразоло[2,3-*a*]пиримидина (LIV) [116] имеют максимум поглощения около 550 нм и низкую абсорбцию в синей области.

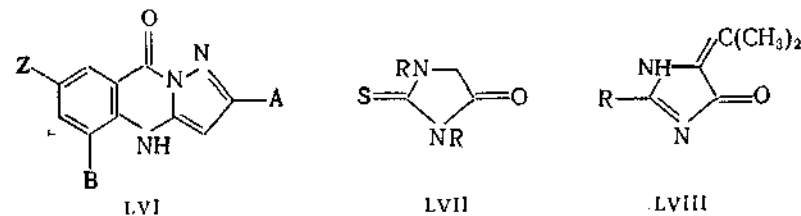
Пиразоло[2,3-*a*]бензимидазол (LV; A = гептадецил), получаемый дегидратированием 1-*o*-аминофенил-3-гептадецил-2-пиразолинона-5 [117] или дезаминированием 5-амино-1-*o*-аминофенил-3-гептадецилпиразола [118], образует пурпурные азометины с низким поглощением в синей части спектра.



Эти красители устойчивы к разбавленным кислотам. Группы, придающие растворимость, могут находиться либо в ароматическом кольце, либо в боковой утяжеляющей группе [119]. Введение электроакцепторных заместителей в положение 3 и 7 повышает активность цветных компонент [120].

Пиразоло[3,2-*b*]хиназолинон (LVI; A = метил, B = Z = H), получаемый из гидразида антралиновой кислоты и этилового эфира

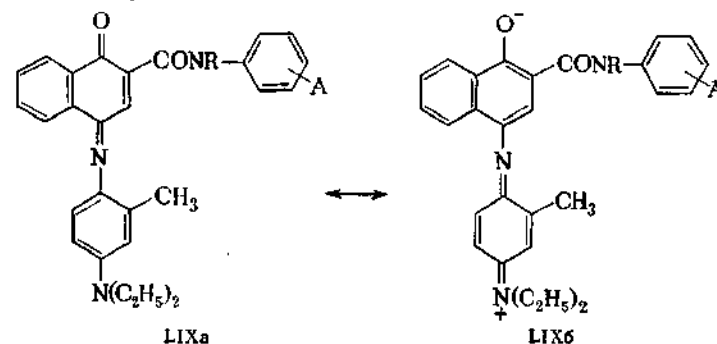
ацетоуксусной кислоты, превращается в пурпурный краситель с  $\lambda_{\text{макс}} = 550$  нм, а его аналог LVI (A = метил, B = стеариламино-, Z = сульфогруппа) дает голубой краситель с  $\lambda_{\text{макс}} = 650$  нм [121]:



На основе 2-тионоимидазолидинонов-4 LVII (R = алкил или арил) [122] и 5-изопропилиденимидазолинонов-4 LVIII (R = арил) [123] получают пурпурные красители, имеющие более слабое поглощение в синей области по сравнению с соответствующими азометинами из пиразолинонов.

**Фенолы и нафтолы.** Эти соединения реагируют с окисленной формой красителя с образованием индоанилинов, большая часть которых имеет максимум поглощения в пределах 600—700 нм. Характерной особенностью спектральных свойств большинства красителей, дающих голубое изображение, является наличие дополнительного поглощения в синей и зеленой областях спектра. Это паразитное поглощение в случае цветного негатива может быть исправлено с помощью метода внутреннего маскирования (см. стр. 351).

Исследования [124] по изучению связи между цветом индоанилинов и их строением показывают, что изменения структуры исходной цветной компоненты, которые благоприятствуют разделению заряда в молекуле образующегося красителя, приводят к батохромному сдвигу полосы поглощения. И наоборот, изменения структуры, препятствующие этому разделению заряда, вызывают гипсохромный эффект. Водородная связь в цветообразующей части молекулы красителя также влияет на положение максимума поглощения. Максимумы поглощения бутилацетатных растворов индоанилинов LIX приведены ниже:





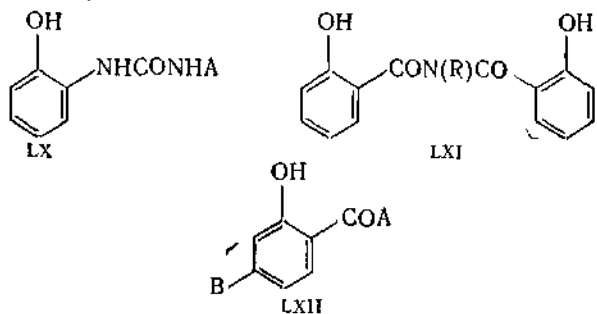
R	A	$\lambda_{\text{макс}}$ , нм
H	H	694
CH <sub>3</sub>	H	629
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	628
H	2,4,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	681
H	<i>n</i> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	687
H	<i>n</i> -OCH <sub>3</sub>	689
H	<i>n</i> -Cl	697
H	<i>n</i> -CN	711
H	<i>n</i> -NO <sub>2</sub>	713

Миграционноустойчивая фенольная цветная компонента, содержащая утяжеляющую группу, LX (A = гексадецил) может быть получена из *o*-аминофенола и гексадецилизоцианата [125].

Из производных мочевины LX (A = *n*-фенилсульфамилфенилен) и LX (A = *n*-бензамидофенилен) образуются индоанилиновые красители, поглощающие соответственно при 668 и 657 нм [126].

Красители из 2-*N*-алкиламидофенолов имеют слишком большое поглощение в синей части спектра, в то время как красители из 2-*N*-ариламидофенолов обладают значительным паразитным поглощением в зеленой области. Практически важными красителями, занимающими по спектральным характеристикам среднее положение между этими двумя типами красителей, являются производные бисфенолов LXI (R = алкил или арил) [127].

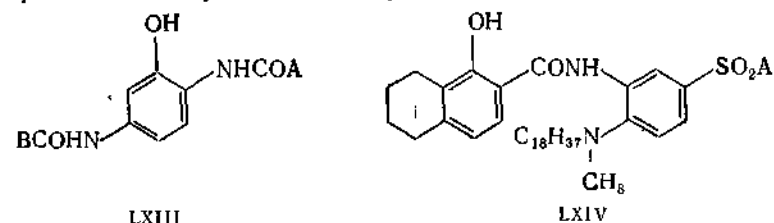
На основе салициловой кислоты получают растворимые красители с низкой светопрочностью. Однако производные салициловой кислоты LXII (A = алкокси-, арилокси-, алкиламино- или ариламиногруппа, B = алкокси, amino или амидогруппа) дают интересные для практики красители [128]:



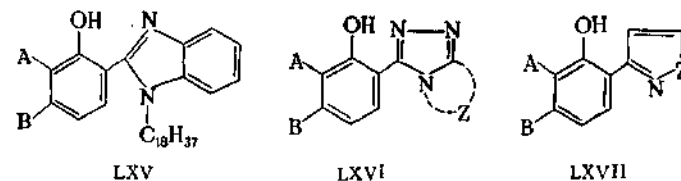
Индоанилиновые красители с хорошей устойчивостью к нагреванию и с низким поглощением в синей части спектра могут получаться из фенолов LXIII (A = алкил, содержащий от 4 до 15 атомов углерода, B = арилоксиалкильная группа) [129]. Красители на основе амидов LXIII (A = утяжеляющая группа, B = тиенил-2) имеют максимумы поглощения в пределах 650—660 нм [130]. Описаны [131] также сульфамиды, имеющие подобное строение. Красители из фенолов LXIII (A = перфторалкил, B = алкил) обла-

дают более глубокой окраской по сравнению с аналогами, не содержащими атомов фтора [132].

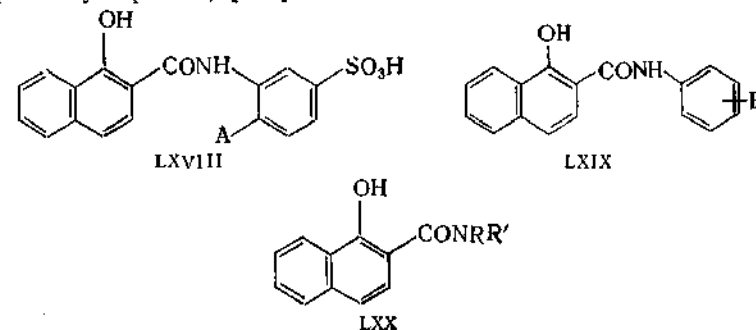
Хорошую устойчивость имеют анилиды LXIV (A = окси-, amino- или замещенная аминогруппа). Они превращаются в голубые красители с хорошими спектральными свойствами [133].



Синтезированы фенолы и нафтолы, содержащие в положении 2 гетероциклические остатки. Имеется сообщение [134] о том, что изображения, полученные на основе бензимидазолов LXV, обладают превосходными спектральными характеристиками и мелкозернистой структурой. Ряд красителей с хорошей стабильностью и  $\lambda_{\text{макс}}$  от 596 до 680 нм могут быть получены на основе гетероциклов LXVI (Z = атомы, образующие пиридиновое, хинолиновое или бензотриазольное кольцо) [135]. Азолы LXVII (Z = *O*- или *N*-фенил) превращаются в красители, устойчивые к теплу и свету и поглощающие при 652—655 нм.



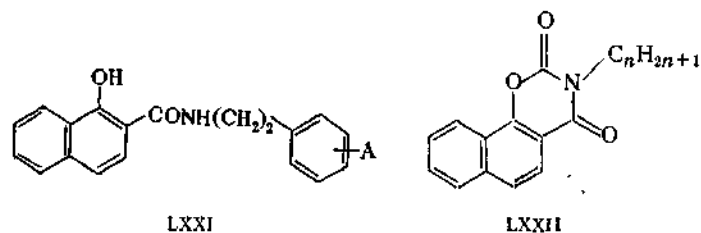
Высококачественной передачей зеленого цвета обладают индоанилины из нафтолов LXVIII (A = алкокси-, алкилтиогруппа или хлор) [137] и соответствующих сульфамидов [138]. В качестве голубых цветных компонент рекомендованы нафтанилиды LXIX (B = = фенилсульфонил) [139]:



Амиды LXX ( $R, R' =$  алкильные группы, содержащие от 8 до 24 углеродных атомов) представляют собой маслорастворимые недиффундирующие цветные компоненты [140]. Красители из третичного амида LXX ( $R =$  метил,  $R' =$  октадецил) имеют более синий оттенок, чем красители на основе вторичного амида LXX ( $R = H$ ,  $R' =$  октадецил) [141].

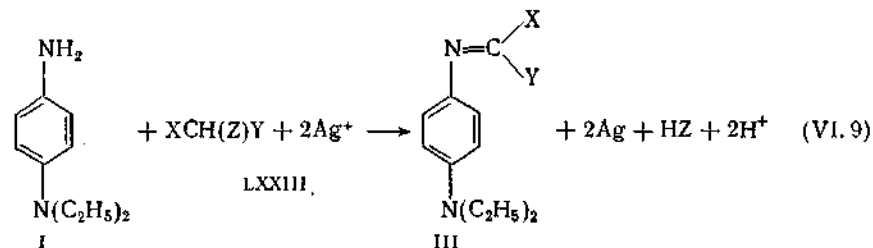
Цветные компоненты LXXI ( $A =$  2-ацетидамо- или 2-пропионамидогруппа) [142] для применения в проявляющих растворах дают изображения с хорошей устойчивостью к теплу и свету, а также хорошую передачу зеленого цвета. Их превосходные спектральные характеристики объясняют мелкокристаллической структурой красителей изображения.

Индоанилины из нафтола LXXI ( $A =$  4-бензоил) имеют  $\lambda_{\text{макс}}$  около 675 нм [143]. Сульфамиды LXXI ( $A =$  4-алкилсульфамойл) [144] и производные нафталина LXXII ( $n = 12 \div 18$ ) [145] рекомендованы в качестве голубых цветных компонент:

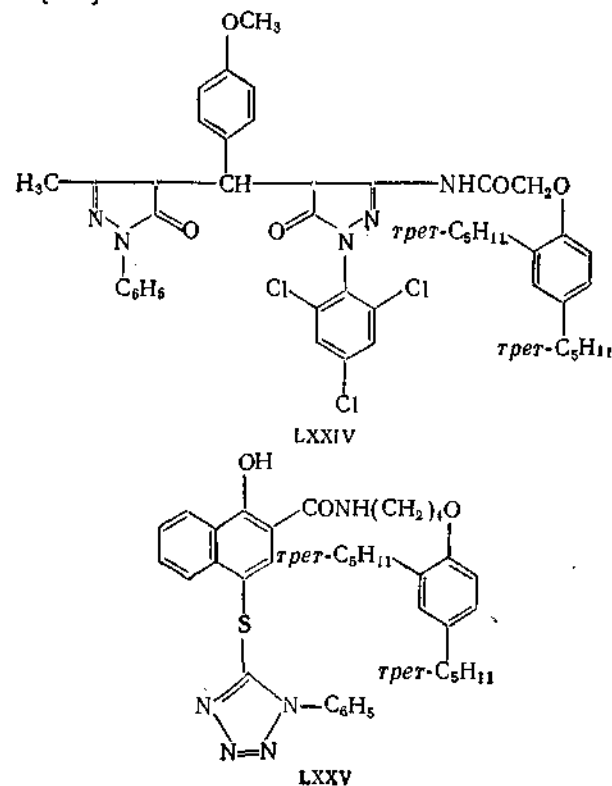


Цветные компоненты, содержащие заместитель в реакционном центре. Как было рассмотрено ранее, реакция образования красителя включает замещение водородного атома в реакционном центре молекулы цветной компоненты. Однако некоторые заместители, присоединенные к реакционноспособному атому, не служат препятствием для протекания реакции сочетания между цветной компонентой и окисленной формой проявителя. В настоящее время синтезирован целый ряд таких цветных компонент. Варьируя заместители, можно добиться различных эффектов, представляющих интерес для практики.

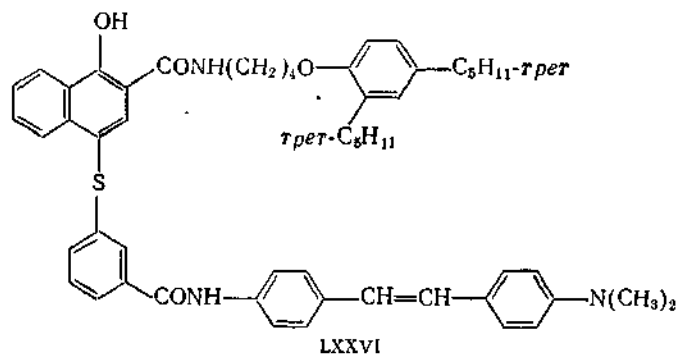
Из уравнения (VI.1) видно, что для образования одной молекулы красителя необходимо четыре эквивалента серебра. Для превращения некоторых цветных компонент, например LXXIII (где  $Z$  является атомом галогена [146], остатком сульфокислоты [147] или тартроновой кислоты [148], ацилокси- [149], арилокси- [150], алкилсульфонилокси- [151], тиоцианато- [152] или алкиламинометильной [153] группой) в краситель требуется только два эквивалента серебра:



Молекула биспиразолинона LXXIV расщепляется в процессе цветного проявления, и каждое пиразолиновое ядро участвует в образовании азометинового красителя [154], при этом скорости реакций приблизительно равны. Такая цветная компонента полезна в том случае, если необходимо достигнуть уширения спектрального поглощения, а смесь цветных компонент не может быть использована из-за различий в скорости реакций этих цветосоставляющих. С другой стороны, для качественного контроля образования изображения можно применить меркаптан, который образуется в результате реакции нафтола LXXV с окисленной формой проявителя [155]:

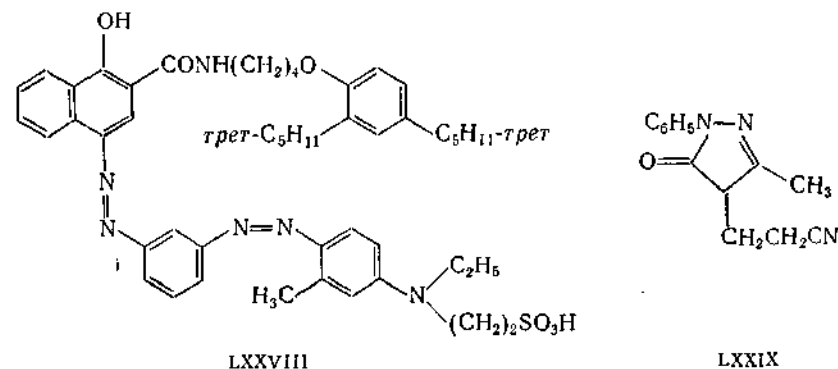
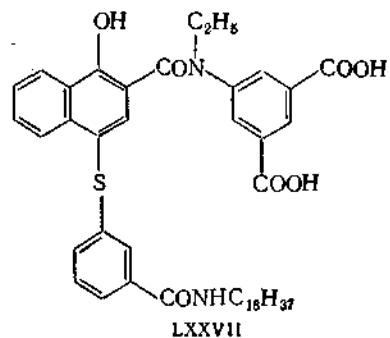


С той же целью можно применить цветную компоненту LXXVI, которая содержит в реакционном центре флуоресцентный заместитель:



Такую цветную компоненту можно ввести непосредственно в эмульсионный слой. После проявления и образования красителя фотослой флуоресцирует только в тех участках, где не было проявления. Это приводит при рассмотрении в отраженном свете к оптическому отбеливанию зон с низкой плотностью [156].

Если миграционноустойчивый нафтол LXXVII ввести в реакцию с окисленной формой проявителя, то в результате отщепления утяжеляющей группы образуется способный к диффузии индоанилиновый краситель. Недиффундирующий азокраситель LXXVIII реагирует с окисленной формой проявителя с образованием миграционноустойчивого индоанилина, выделяя при этом способный к диффузии желтый азокраситель [см. уравнение (VI. 10)]. Мигрирующие красители, получаемые при этих реакциях, можно перевести на другой слой, который содержит вещество, закрепляющее окраску. Такие реакции лежат в основе цветных процессов с переносом изображения [157].

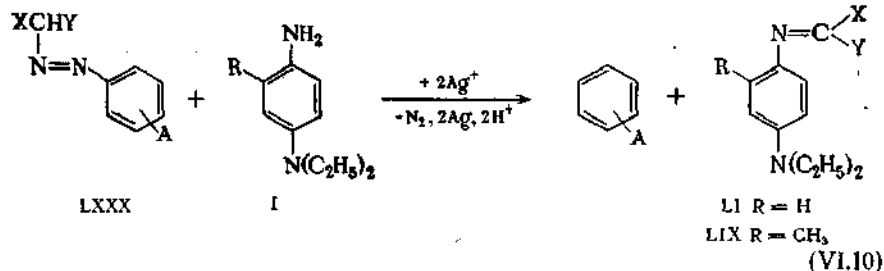


Совместное окисление пиразолинона LXXIX и проявителя протекает без потери цианозтильного остатка и приводит к бесцветным продуктам реакции. Это может быть использовано для снятия избытка продуктов окисления проявителя и предотвращения возможности образования нежелательного красителя путем самосочетания проявляющего вещества [158]. Аналогичным образом 2,6-дигидроксиизоникотиновую и 3,5-дигидроксибензойную кислоты [159] можно ввести в реакцию с избытком окисленной формы проявителя, получая растворимые красители, которые вымываются после проявления. Оба эти метода представляют интерес для получения изображений с высококачественной цветопередачей.

**Цветовое маскирование и окрашенные цветные компоненты.** Улучшение спектральных свойств красителей изображения является решающим фактором для достижения качественного цветовоспроизведения. Однако даже самые лучшие красители, полученные в настоящее время, имеют паразитное поглощение. Для устранения этих недостатков разработаны специальные методы.

В случае негативных материалов нежелательное поглощение пиразолиноновых азометинов в синей области можно исправить методом внутреннего маскирования. Этот метод сводится к тому, что в местах зеленочувствительного слоя, где отсутствует пурпурная составляющая цветного изображения, происходит образование добавочного красителя, поглощение которого возможно более точно соответствует паразитному поглощению пурпурного красителя. В результате этого образуется равномерная плотность в синей части спектра по всему слою. Оптически это эквивалентно полному отсутствию поглощения пурпурного красителя в синей области (рис. VI. 8). Для компенсации суммарного поглощения при печати с негатива необходимо только отрегулировать синий свет при экспонировании. На практике в эмульсионный слой вводится окрашенная цветная компонента LXXX, где X и Y — атомы, образующие пиразолиноновое кольцо, А — утяжеляющая группа или остаток, придающий растворимость. При проявлении и образовании

красителя происходит разрушение хромофорной системы, обуславливающей окраску цветной компоненты, и одновременно с этим образование азотинного красителя изображения LI:



Не вступивший в реакцию краситель, остающийся в пробельных местах\* негатива, эффективно компенсирует паразитное поглощение красителя изображения.

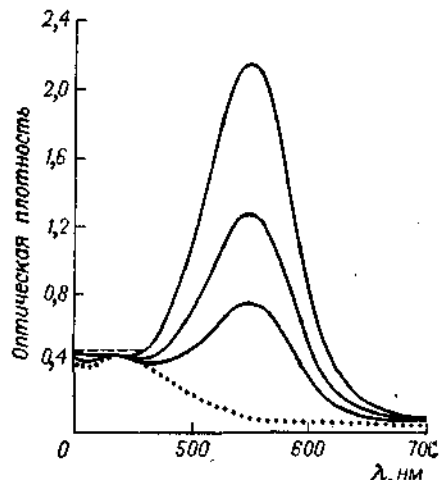
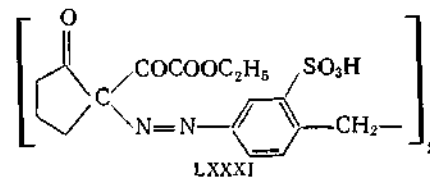


Рис. VI. 8. Возрастание оптической плотности поглощения, вследствие образования пурпурного красителя при проявлении (—) и паразитное поглощение пурпурной составляющей цветного изображения в синей области (....); --- выравнивание поглощения в синей области с помощью метода внутреннего маскирования.

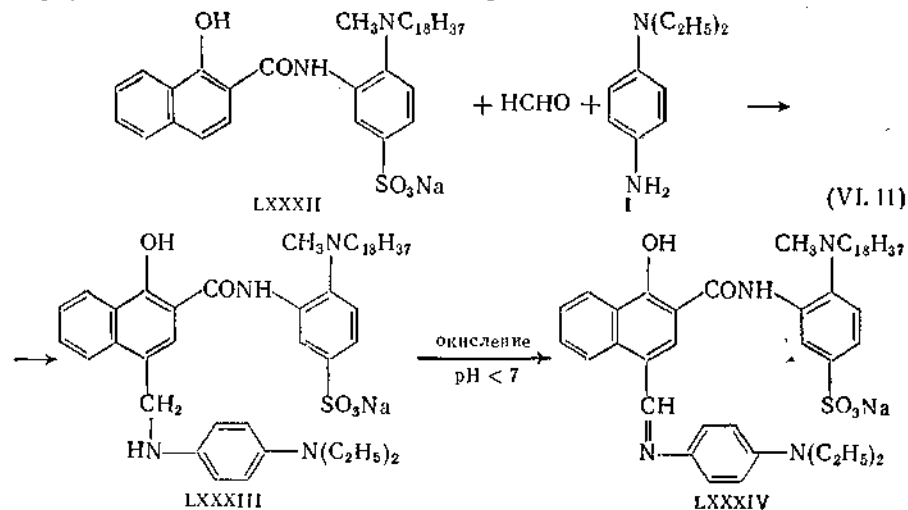
реакции и могут служить в качестве маскирующих цветных компонент для изображений на основе азотинных красителей пиразолинонового ряда [164]:

\* Под пробельным местом следует понимать участок, не содержащий после проявления данной составляющей цветного изображения. — Прим. редактора.



Паразитное поглощение индоанилинов можно исправить при помощи окрашенных цветных компонент из  $\alpha$ -нафтолов. Для этой цели рекомендуются оранжевые, красные и пурпурные азокрасители [165]. Образование индоанилинового красителя изображения LIX протекает согласно уравнению (VI. 10), при этом X и Y означают группу атомов, необходимых для завершения нафтольного фрагмента цветной компоненты, а А является утяжеляющей группой или остатком, придающим растворимость.

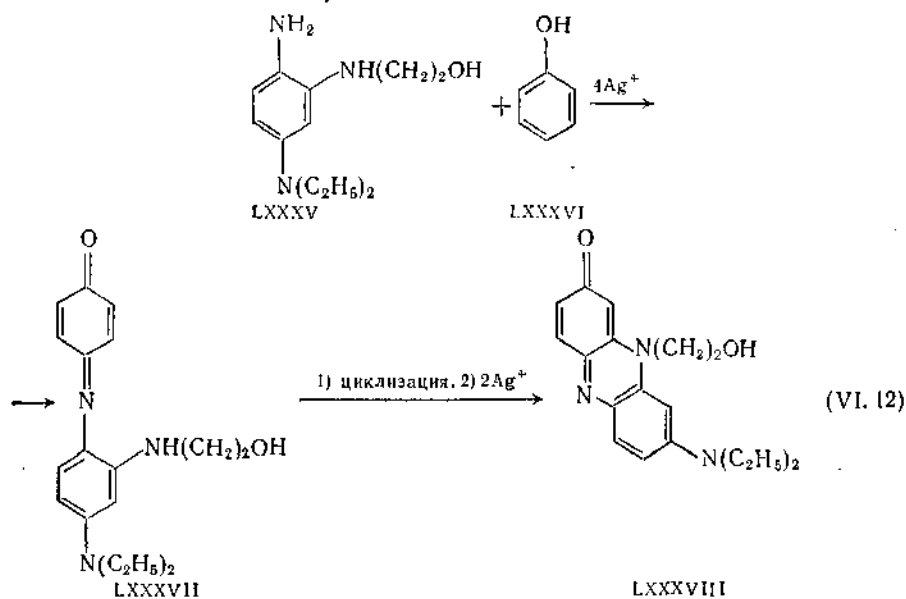
Цветокорректирующие красители могут образоваться в пробельных местах негатива в результате реакции сохранившихся в этих местах цветных компонент с соединениями, необходимыми для образования окраски. Например, маска желтого цвета образуется при взаимодействии пиразолинона с  $\beta$ -фурилакroleином [166], пирролальдегидом [167], с солями диазония [168] или органическими азидами [169]; оранжево-красная маска — из  $\alpha$ -нафтолов и солей диазония [168]. Для получения маскирующих азокрасителей можно также использовать гидразон 2-хинолона [170]. Окисленные 4-аминопиразолиноны-3 [171] дают пурпурные красители с  $\alpha$ -нафтолами. Окрашенное в красный цвет основание Шиффа LXXXIV применяется как маска для красителя, дающего голубое изображение. Оно получается при окислении лейкоформы красителя LXXXIII, образованного в результате реакции нафтола LXXVII с формальдегидом и проявителем I [172]:



## АЗИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

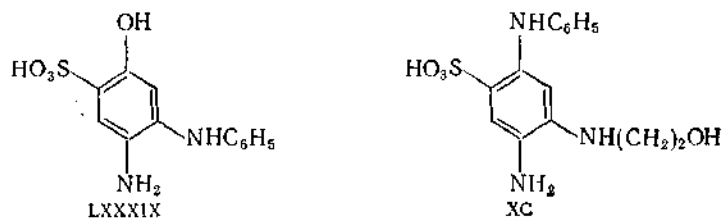
Возможность использования азинов в качестве красителей для образования изображения привлекает внимание вследствие их более высоких спектральных характеристик и лучшей устойчивости по сравнению с азометинами и индоанилинами [173]. Эти красители могут получаться при взаимодействии либо цветной компоненты, содержащей в орто-положении к реакционному центру аминогруппу, с обычным проявителем, либо стандартной цветной компоненты с проявителем, в молекуле которого имеется аминорезид в орто-положении к первичной аминогруппе.

Окислительное сочетание приводит сначала к азометину LXXXVII, который в результате циклизации и дальнейшего окисления дает азиновый краситель LXXXVIII:

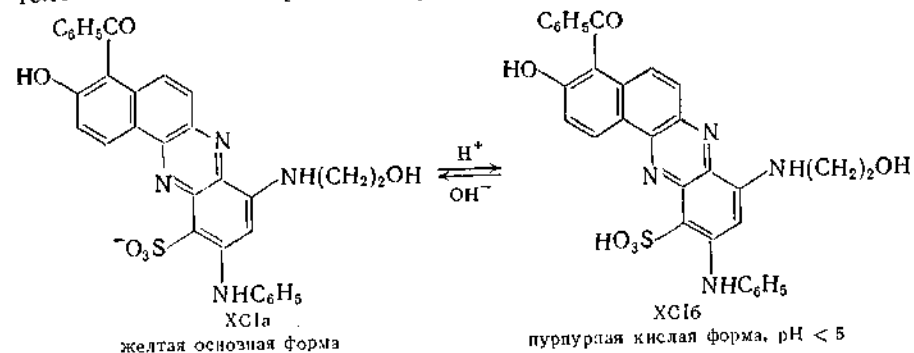


Данные работы [173] говорят о том, что для стабильного получения желтого изображения необходимо точное регулирование pH, а подходящие голубые красители труднодоступны.

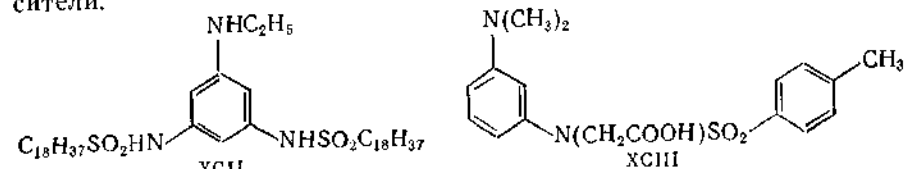
**Цветные проявители.** Дополнительными примерами проявляющих веществ являются о-фенилендиамин LXXXIX и XC [174]:



**Цветные компоненты.** 5-Амино-1-бензоил-2-нафтол (175) дает с проявителем XC желтый краситель XCI, который менее чувствителен к изменению pH, чем красители из ацетоацетанилида [173]:

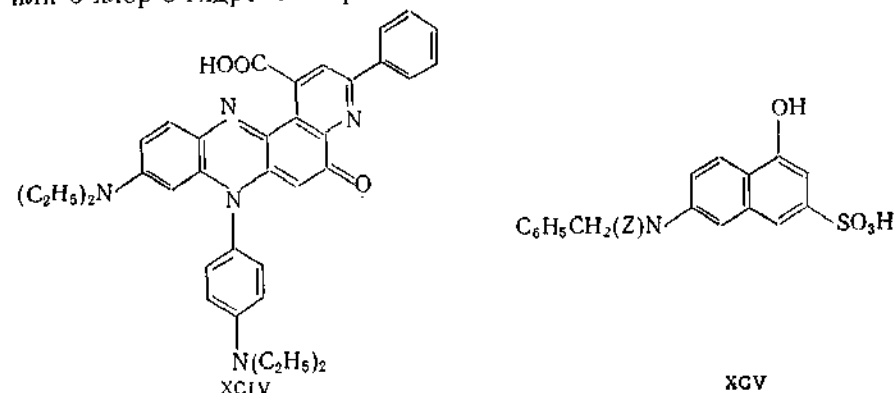


Недиффундирующий сульфамид XCII предложен для применения в эмульсионных слоях [176], а цветную компоненту XCIII можно использовать в проявляющих растворах [177]. Эти цветные компоненты дают с *o*-фенилендиаминными пурпурными красителями.



*N*-Арилсульфонилпроизводные *m*-аминофенола и *m*-фенилендиамина более реакционноспособны, чем исходные соединения; арилсульфонильная группа отщепляется при образовании азинового кольца [178].

Сложный по строению пурпурный краситель XCIV образуется при реакции 2 моль *o*-аминодиэтиланилина с 1 моль 6-амино- [179] или 6-хлор-8-гидрокси-2-фенилцинонхиновой кислоты [180]:



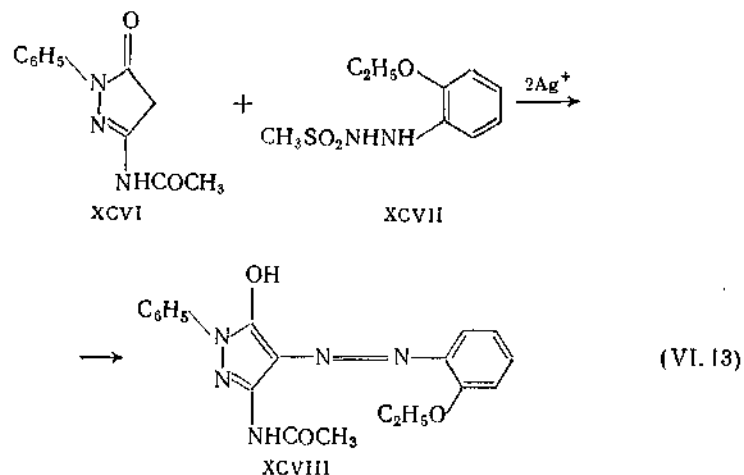
Голубые азиновые красители из 2,4-диаминоанилиновых проявителей и цветных компонент ХСV (где Z — бензил, арил или нафтил) [181] имеют большее пропускание в зеленой части спектра, чем описанные ранее красители на основе N-арил-И-кислот [182].

Реакция бензо[*h*]хинолинолов [183] с продуктами окисления проявителя (ХС) приводит к красителям, дающим яркие изображения с  $\lambda_{\text{макс}} = 650$  нм.

### АЗОКРАСИТЕЛИ

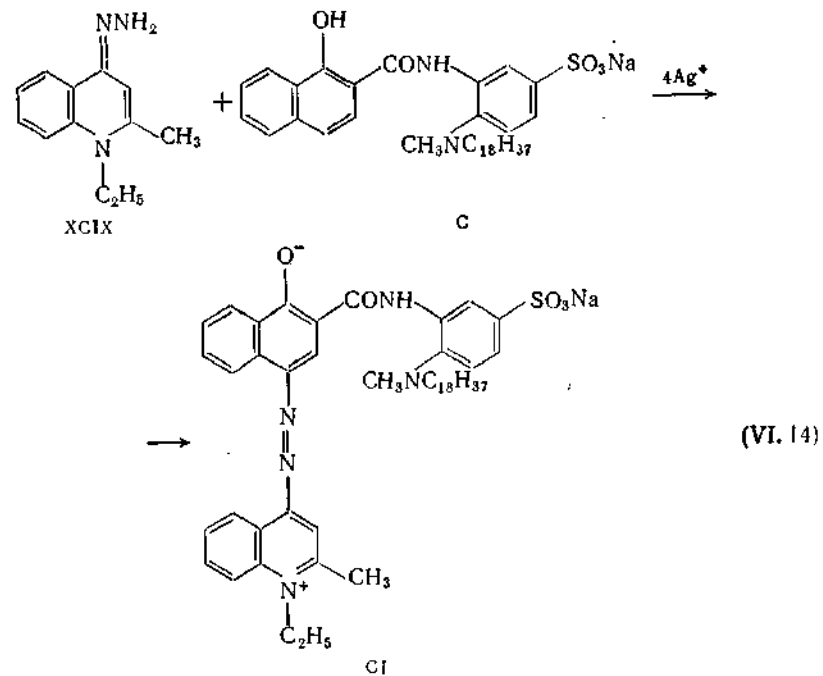
Азокрасители обладают некоторыми преимуществами по сравнению с азометинами. Они более устойчивы к свету и действию кислот. В литературе описаны различные методы получения изображений с использованием азокрасителей. Например, имеется возможность прямого получения позитивных изображений путем обесвечивания красителей, образовавшихся при цветном проявлении, и последующей обработки сохранившихся в пробельных местах цветных компонент диазосоединениями [184] или гетероциклическими гидразонами [185].

**Проявители, образующие азокрасители.** 2-(*o*-Этоксифенил)метилсульфонгидразид (ХСVI) превращается в условиях совместного окисления с пиразолиновой цветной компонентой в желтый азокраситель [186]:

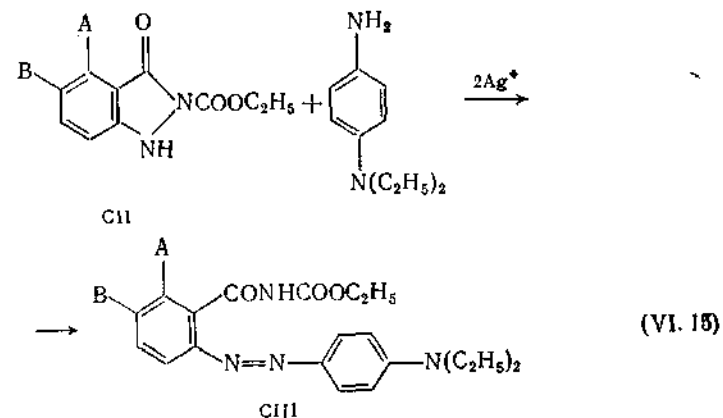


Реакция с  $\alpha$ -нафтолом приводит к пурпурному азокрасителю.

Азокрасители образуются также при совместном окислении гетероциклических гидразонов с фенолами или аминами [187]:



**Цветные компоненты, образующие азокрасители.** 2-Этоксикарбонилпирозолиноны-3 (CII) реагируют с окисленной формой 4-диэтиламиноанилинов с образованием азокрасителей [188]:



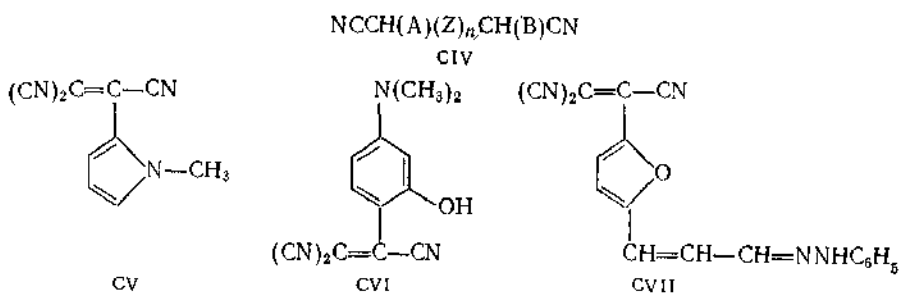
При этом цвет может регулироваться характером заместителей A и B. Так, красители CIII (где A = B = H; A = метил или бутилкарбамоил, B = H; A = H, B = сульфамойл) окрашены соответственно в оранжевый, желтый и пурпурный цвет. Подобным

же образом в условиях совместного окисления происходит раскрытие изоксазолинового кольца с образованием желтого красителя [189].

Интересно, что бесцветные соли тетразолия восстанавливаются в растворах цианистого калия серебряными изображениями в соответствующие формазаны [190].

### КРАСИТЕЛИ, СОДЕРЖАЩИЕ ЦИАНОАЛКЕНОВЫЕ ЗАМЕСТИТЕЛИ

Полициановые проявляющие вещества CIV (где А и В — электроакцепторные группы, Z — арилен,  $n = 0$  или 1) [191] в условиях совместного окисления взаимодействуют с соединениями типа *N*-метилпиррол, *m*-диметиламинофенол и фенилгидразон β-2-фурил-акролеина, с образованием красителей CV, CVI, CVII, которые имеют соответственно желтую, пурпурную и голубую окраску:



### ЛИТЕРАТУРА

1. R. W. G. Hunt, *The Reproduction of Colour*. Founlain Press, London, 1957; J. R. Thirtle, D. M. Zwick, *Encyclopedia Chem. Technol.*, **5**, 836 (1964); E. C. Gehret, *Brit. J. Phot.*, **111**, 480 (1964); J. H. Coote, *Phot. J.*, **105**, № 3, 83 (1965); A. Meyer, *J. Phot. Sci.*, **13**, 90 (1965); A. Adams, *Polacolor Film*. Morgan, New York, 1963; R. M. Schaffert, *Elektrophotography*. Focal Press, London, 1965; J. Kosar, *Light-Sensitive*. Wiley (Interscience), New York, 1965. — 2. T. Young, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, **92**, 12 (1802). — 3. J. C. Maxwell, *Proc. Roy. Inst. Gt. Brit.*, **3**, 370 (1858—1862). — 4. R. M. Evans, *J. Phot. Sci.*, **9**, 243 (1961). — 5. L. Ducos du Hauron, *Phot. News*, **13**, 319 (1869). — 6. R. Fischer, *Brit. J. Phot.*, **60**, 595 (1913); англ. пат. 2562. — 7. E. R. Davies, *Phot. J.*, **76**, 248 (1936). — 8. P. W. Vittum, A. Weissberger, *J. Phot. Sci.*, **2**, 81 (1954); **6**, 157 (1958); A. Baucsbereger. В кн.: К. Муз, Т. Джэймс. Теория фотографического процесса. Пер. с англ. Под ред. А. Л. Каргужанского и В. Н. Синцова. Л., «Химия», 1973, с. 402. — 9a. J. R. Thirtle, D. M. Zwick, *Encyclopedia Chem. Technol.*, **5**, 821 (1964). — 9. R. L. Bent, J. C. Desslock, F. C. Duennebier e. a. *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3100 (1951). — 10. H. Larivé, J. P. Sarrut, Eastman Kodak. Пат. США 2811555.

11. A. Weissberger, D. B. Glass, P. W. Vittum, Eastman Kodak. Пат. США 2548574. — 12. A. Weissberger, D. B. Glass, P. W. Vittum, Eastman Kodak. Пат. США 2592363. — 13. DuP. Англ. пат. 691234. — 14. E. L. Martin, DuP. Пат. США 2603656. — 15. W. Pelz, O. Wahl, Agfa. Англ. пат. 811679. — 16. D. W. C. Ramsey,

ICI. Англ. пат. 895422. — 17. A. Weissberger, D. B. Glass, P. W. Vittum, Eastman Kodak. Англ. пат. 653284. — 18. M. S. Raasch, DuP. Пат. США 2603659. — 19. J. Jaeken, A. E. Van Dormael, Gevaert Photo-Producten. Англ. пат. 691815. — 20. J. F. Willems, Gevaert Photo-Producten. Англ. пат. 783887.

21. Gevaert Photo-Producten. Бельг. пат. 557556. — 22. D. H. O. John, May and Baker. Англ. пат. 658010. — 23. M. S. Raasch, DuP. Пат. США 2612500. — 24. K. O. Ganguin, D. W. C. Ramsey, ICI. Пат. США 803783; B. Anderson, D. W. C. Ramsey, ICI. Англ. пат. 1069061. — 25. Kodak. Бельг. пат. 681873. — 26. R. L. Bent, G. H. Brown, M. C. Glessman e. a. *Phot. Sci. Eng.*, **8**, 125 (1964). — 27. A. Weissberger, D. B. Glass, Kodak. Англ. пат. 651909. — 28. W. Pelz, L. Burgardt, O. Wahl, Agfa. Пат. ФРГ 1002627. — 29. O. Wahl, R. Mersch, W. Puschel, Agfa. Англ. пат. 795476. — 30. M. S. Raasch, DuP. Пат. США 2707681.

31. D. G. Saunders, *J. Chem. Soc.*, 3232 (1956). — 32. G. Schaum, K. H. Menzel, Agfa. Пат. ФРГ 1158837. — 33. K. H. Menzel, H. G. Hanke, G. Wolfrum, R. Putter, Agfa. Пат. ФРГ 1158837. — 34. W. M. Bush, J. R. Thirtle, Eastman Kodak. Пат. США 2920961; R. F. Coles, G. Пат. США 3285747; A. Weissberger, W. M. Bush, I. F. Salminen, Kodak. Англ. пат. 843497; F. C. McCrossen, I. F. Salminen, Kodak. Пат. США 2688544; S. Kimura, H. One, K. Sano, Fuji Photo Film. Англ. пат. 1008177. — 35. S. Kimura, M. Yoshida, M. Tsuda, Fuji Photo Film. Англ. пат. 1045633; J. Ciernik, J. Aufart, Чехосл. пат. 113825—113827; C. A., **64**, 2208 (1966); D. Bellone, A. Guzzi, Ferrania. Бельг. пат. 656605; C. W. Greenhalgh, ICI. Англ. пат. 858482. — 36. D. M. McQueen, D. W. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4930 (1951). — 37. D. W. Woodward, DuP. Пат. США 2567750. — 38. B. Gaspar, G. B. Linden, B. Gaspar. Пат. США 2778813; L. M. Minsk, F. C. Duennebier, Kodak. Англ. пат. 754628. — 39. D. W. Woodward, DuP. Пат. США 2473403. — 40. DuP. Англ. пат. 995363.

41. J. Nograd, H. Ulrich, W. Pelz e. a. Agfa. Пат. ФРГ 1123913. — 42. K. J. Bannert, E. G. Gazzard, ICI. Англ. пат. 839896. — 43. J. L. R. Williams, Eastman Kodak. Пат. США 2739956; G. D. Jones, G. Пат. США 2561205; J. C. Firestone, DuP. Пат. США 2976294. — 44. Fuji Photo Film. Бельг. пат. 656456, 656875, 668303; W. Schindler, H. Pietrzok, E. M. Marx. Пат. ГДР 46633. — 45. R. V. Young, A. Weissberger, Eastman Kodak. Пат. США 2596755. — 46. S. Kimura, M. Yoshida, *Sci. Publ. Fuji Photo Film Co., Ltd.*, **13**, 82 (1965). — 47. N. Kunimine, *J. Soc. Sci. Phot. Japan*, **14**, 88 (1952); F. C. McCrossen, S. M. Parmeter, A. Weissberger, Eastman Kodak. Пат. США 2652329. — 48. G. Бельг. пат. 616867. — 49. B. H. Tavernier, M. L. Desmit, A. H. de Cat, Gevaert Photo-Producten. Англ. пат. 848558. — 50. H. Pietrzok, R. Mittag, VEB Filmfabrik. Пат. ФРГ 1187479; H. Pietrzok. Пат. ГДР 10538.

51. A. H. de Cat, R. K. van Poucke, Gevaert Photo-Producten. Англ. пат. 808276; J. Jaeken, A. H. de Cat, R. J. Thiers, Gevaert Photo-Producten. Англ. пат. 873124; Gevaert Photo-Producten. Англ. пат. 990627, 1039965, 1062203; CIBA. Фр. пат. 1366547—1366548. — 52. W. F. Hoffstadt, A. P. Attavilla, G. Англ. пат. 934017. — 53. W. F. Hoffstadt, G. Англ. пат. 894068. — 54. H. Pietrzok, B. Klimaczewski. Пат. ГДР 30850. — 55. W. C. Craig, G. Пат. США 2500187. — 56. A. H. de Cat, B. H. Tavernier, Gevaert Photo-Producten. Англ. пат. 856158. — 57. G. H. Brown, J. Figueras, R. J. Gledhill e. a. *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2919 (1957). — 58. J. Jaeken, R. L. Jansseune, Gevaert Photo-Producten. Англ. пат. 857028. — 59. N. S. Corby, N. H. Haddock, ICI. Англ. пат. 805505. — 60. N. S. Corby, ICI. Англ. пат. 819827.

61. F. C. McCrossen, P. W. Vittum, A. Weissberger, Eastman Kodak. Англ. пат. 800108. — 62. D. J. Fry, D. P. Ayers, Ilford. Англ. пат. 784422. — 63. J. Jaeken, Gevaert Photo-Producten. Англ. пат. 873125; M. H. Verbrugge, A. H. de Cat, R. A. Roosen, Gevaert Photo-Producten. Англ. пат. 1075084. — 64. A. Weissberger, C. J. Kibler, Kodak. Англ. пат. 980507. — 65. H. Pietrzok, R. Mittag, VEB Filmfab-

rik. Пат. ФРГ 1187479; *H. Pieltzok, R. Groger*, VEB Filmfabrik. Пат. ФРГ 1049231; *D. E. Tucker*, G. Пат. США 3077403. — 66. *P. L. J. R. Merckx*, Gevaert Photo-Producten. Англ. пат. 663550. — 67. *L. Burgardt, W. Pelz, O. Wahl*, G. Пат. США 3034891. — 68. Ferrania. Англ. пат. 1071180. — 69. *H. Pieltzok*. Пат. ГДР 11521. — 70. *P. J. M. Bruylants, P. L. J. R. Merckx*, Gevaert Photo-Producten. Пат. США 2527476.

71. *M. Kusakabe, I. Yakame*. Rept. Gov. Chem. Ind. Res. Inst. Tokyo, 50, 172 (1955); *C. A.*, 49, 155781 (1955). — 72. Ciba. Англ. пат. 1019117. — 73. Ciba. Англ. пат. 1042832. — 74. *O. Boes, H. Schiller*, Adox Fotowerke. Пат. ФРГ 1077060. — 75. *A. H. de Cat, R. K. van Poucke*, Gevaert Photo-Producten. Англ. пат. 817286. — 76. *J. J. Jennen*, Gevaert Photo-Producten. Англ. пат. 636988, 681915. — 77. *N. Kunimine*. J. Soc. Sci. Phot. Japan, 14, 37 (1951); *C. A.*, 47, 3155 (1953). — 78. *N. Kunimine*. J. Soc. Sci. Phot. Japan, 17, 121 (1955). — 79. *C. A. Magguilli, R. E. Payne*, Eastman Kodak. Англ. пат. 1059994. — 80. *C. M. Spath*, Kodak. Англ. пат. 886723; Fuji Photo Film. Белг. пат. 682384; *R. J. Tuite*, Eastman Kodak. Англ. пат. 1059146.

81. *G. Feniak, A. Loria, W. A. Reckhow*, Eastman Kodak. Пат. США 2933391. — 82. *R. Magagnoli*, Ferrania. Белг. пат. 667399. — 83. Iford. Neth. Appl. 65/08337. — 84. *H. A. van den Eynde, R. J. Pollet, A. H. de Cat*, Gevaert-Agfa. Англ. пат. 1069533. — 85. *D. Bellone, R. Magagnoli*, Ferrania. Пат. ФРГ 1150577. — 86. *D. J. Fry, B. R. D. Whitear*, Iford. Англ. пат. 813866. — 87. *R. H. Wiley, P. Wiley*, Pyrazolones, Pyrazolidones and Derivates (Interscience), New York. — 88. *A. Loria, E. T. Pesch*, Eastman Kodak. Пат. США 2721798, 2772161; *S. P. Popeck, H. Schulze*, G. Пат. США 2829975; *J. A. Sprung, R. M. Lindquist*, G. Пат. США 2902366; *A. Weissberger, A. Loria, I. F. Salminen*, Eastman Kodak. Англ. пат. 904852; Iford. Neth. Appl. 64/06891-2; 65/02125; *B. Graham*, Eastman Kodak. Пат. США 2710871. — 89. DuP. Пат. США 2476986; 2575182; *I. F. Salminen*, Eastman Kodak. Пат. США 2706685. — 90. Eastman Kodak. Белг. пат. 698354.

91. *B. Graham, A. Weissberger*, Eastman Kodak. Пат. США 2691659. — 92. *D. Bellone, R. Magagnoli*, Ferrania. Пат. ФРГ 1147483. — 93. *C. W. Greenhalgh*, ICI. Англ. пат. 737692. — 94. *N. H. Haddock, C. Morris*, ICI. Англ. пат. 737700. — 95. *C. W. Greenhalgh*, Iford. Англ. пат. 890305. — 96. Agfa. Англ. пат. 892886. — 97. *K. H. Menzel*, Agfa. Пат. ФРГ 1231553. — 98. *K. H. Menzel, E. Boeckly*, Agfa. Англ. пат. 1039880. — 99. *D. Bellone, U. Chittolini, A. Guzzi*, Ferrania. Пат. ФРГ 1190337. — 100. *G. H. Brown, B. Graham, P. W. Vittum, A. Weissberger*. J. Am. Chem. Soc., 73, 919 (1951); *H. Ono, Y. Tanizaki, I. Tanaka*. J. Soc. Sci. Phot. Japan, 21, 115 (1958); *W. F. Smith*. J. Phys. Chem., 68, 1501 (1964).

101. *A. Weissberger, P. W. Vittum, C. O. Edens*, Eastman Kodak. Пат. США 2511231. — 102. *A. Loria, A. Weissberger, P. W. Vittum*, Eastman Kodak. Пат. США 2600788. — 103. *I. F. Salminen, C. R. Barr, A. Loria*, Eastman Kodak. Пат. США 2895826. — 103a. *G. H. Brown, B. Graham, P. W. Vittum, A. Weissberger*. J. Am. Chem. Soc., 73, 919 (1951). — 104. Gevaert Photo-Producten. Англ. пат. 1076544. — 105. *M. J. Monbaliu, A. H. de Cat, R. K. van Poucke*, Gevaert Photo-Producten. Англ. пат. 1007847, 1066334. — 106. *C. W. Greenhalgh, K. C. Stone*, Iford. Англ. пат. 956261. — 107. *A. Klein*, Adox Fotowerke. Пат. ФРГ 1103761. — 108. Gevaert Photo-Producten. Белг. пат. 654110. — 109. Gevaert Photo-Producten. Англ. пат. 1028619. — 110. *P. J. S. Pauwels*. J. Am. Chem. Soc., 89, 580 (1967).

111. *J. J. Jennen*, Gevaert Photo-Producten. Англ. пат. 663190. — 112. *J. J. Jennen*. Ind. Chim. Belge, 16, 472 (1951). — 113. *J. J. Jennen, H. P. Eeredkens*, Gevaert Photo-Producten. Англ. пат. 720284. — 114. *G. Koepke, W. Pelz, H. Schellenberger*, Agfa. Пат. ФРГ 1130287; Ferrania. Белг. пат. 695491. — 115. *Б. Д. Чернокалюский, А. Т. Гройсберг, Я. А. Левин* и др. «Труды НИКФИ», 37, 39 (1960). — 116. *W. Ried*, Adox Fotowerke. Пат. ФРГ 1150872. — 117. *K. H. Menzel, O. Wahl*,

*W. Pelz*, Agfa. Пат. ФРГ 1070030. — 118. *K. Loeffler, K. H. Menzel*, Agfa. Белг. пат. 621241. — 119. *K. H. Menzel, H. Utrich*, Agfa. Пат. ФРГ 1127220. — 120. *K. H. Menzel, R. Putter*, Agfa. Англ. пат. 1047612.

121. *K. H. Menzel, R. Putter, G. Wolfrum*, Agfa. Пат. ФРГ 1111505. — 122. *A. B. Jennings*, DuP. Пат. США 2551134. — 123. *D. J. Fry, L. F. A. Mason, B. R. D. Whitear*, Iford. Англ. пат. 782545. — 124. *C. R. Barr, G. H. Brown, J. R. Thirtle, A. Weissberger*. Phol. Sci. Eng., 5, 195 (1961); *A. P. Lurie, G. H. Brown, J. R. Thirtle, A. Weissberger*. J. Am. Chem. Soc., 83, 5015 (1961). — 125. *T. Hoshino*, Fuji Photo Film. Japan Appl. 6826/51. — 126. *R. Magagnoli, E. Coraluppi*, Ferrania. Фр. пат. 1457172. — 127. *H. T. Thompson, G. Пат. США 2498466*. — 128. *I. F. Salminen, A. Weissberger*, Eastman Kodak. Пат. США 2728660. — 129. *I. F. Salminen, C. R. Barr*, Eastman Kodak. Пат. США 2772162. — 130. Gevaert Photo-Producten. Англ. пат. 975773.

131. *J. Jaeken*, Gevaert Photo-Producten. Пат. ФРГ 1109523. — 132. *I. F. Salminen, C. R. Barr, A. Loria*, Eastman Kodak. Пат. США 2895826. — 133. *W. Schulte, H. Meckl*, Agfa. Пат. ФРГ 1137311. — 134. *W. C. Craig*, G. Англ. пат. 636996. — 135. *I. F. Salminen, J. A. van Allan*, Eastman Kodak. Пат. США 2976146. — 136. *D. Bellone, R. Magagnoli*, Ferrania. Пат. ФРГ 1149250. — 137. Gevaert Photo-Producten. Англ. пат. 831731, 975928, 983648; *E. B. Rauch, C. R. Hance, G. Пат. США 3079259*. — 138. Gevaert-Agfa. Neth. Appl. 14341/66. — 139. *D. Bellone, U. Chittolini*, Ferrania. Фр. пат. 1463064. — 140. *R. F. Coles, G. Пат. США 3005709*.

141. *G. W. Kitchingman*, ICI. Англ. пат. 727093. — 142. *P. W. Vittum, A. Weissberger*, Eastman Kodak. Пат. ФРГ 1096196; Fuji Photo Film. Англ. пат. 1062190, 1085437. — 143. *R. Magagnoli*, Ferrania. Фр. пат. 1470880. — 144. *R. Magagnoli*, Ferrania. Фр. пат. 1463231. — 145. Fuji Photo Film. Japan Appl. 11303/67. — 146. *F. C. McCrossen, P. W. Vittum, A. Weissberger*, Eastman Kodak. Англ. пат. 736922; *A. Loria, I. F. Salminen, A. Weissberger*, Eastman Kodak. Англ. пат. 944490; *A. Loria, W. A. Reckhow, I. F. Salminen*, Eastman Kodak. Пат. США 3006759; Gevaert-Agfa. Neth. Appl. 10577/66; Fuji Photo Film. Англ. пат. 1052488. — 147. *A. H. de Cat, H. R. van den Eynde*, Gevaert Photo-Producten. Англ. пат. 939030; *R. K. van Poucke, A. H. de Cat, M. H. Verbrugghe*, Gevaert Photo-Producten. Пат. ФРГ 1109522. — 148. *E. MacDonald*, ICI. Англ. пат. 747628. — 149. *A. Loria*, Eastman Kodak. Англ. пат. 1040710. — 150. *A. Loria*, Eastman Kodak. Англ. пат. 1077874, 1084480; Белг. пат. 653722.

151. *R. F. Porter*, Eastman Kodak. Англ. пат. 1092506. — 152. *A. Loria, I. F. Salminen*, Eastman Kodak. Англ. пат. 977554; пат. США 3253924. — 153. *H. W. J. Cressman, J. R. Thirtle*, Eastman Kodak. Фр. пат. 1478188. — 154. *G. W. Sawley*, Eastman Kodak. Пат. США 2706683. — 155. *C. R. Barr, J. Williams, K. E. Whitmore*, Eastman Kodak. Пат. США 3227554. — 156. *J. A. Carter, H. M. Wagner, M. V. Mijovic*, Kodak. Англ. пат. 945542. — 157. *K. E. Whitmore, P. M. Mader*, Kodak. Англ. пат. 904364; *A. Loria, J. Williams, C. R. Barr*, Eastman Kodak. Англ. пат. 1038331. — 158. *W. Puschel*, Agfa. Англ. пат. 914145; Ferrania. Англ. пат. 979654. — 159. *I. F. Salminen*, Eastman Kodak. Пат. США 2742832. — 160. *B. Graham, P. W. Vittum, A. Weissberger*, Eastman Kodak. Пат. США 2657134; *B. Graham*, Kodak. Англ. пат. 737012; 739913; *J. Williams*, Eastman Kodak. Пат. США 2860974; *L. E. Beavers*, Eastman Kodak. Пат. США 2983608; *H. Pieltzok, S. Traue, S. Schmidt*, VEB Filmfabrik. Англ. пат. 1067397; *A. Guzzi, B. Mariani, E. Tisselli*, Ferrania. Фр. пат. 1473581; Fuji Photo Film. Белг. пат. 664221; Iford. Neth. Appl. 13276/64.

161. *D. G. Saunders, E. B. Knott*, Eastman Kodak. Пат. США 3005712. — 162. *K. O. Ganguin, E. MacDonald*, ICI. Англ. пат. 673091; *R. B. Collins, R. R. Robinson, D. J. Fry*, Iford. Англ. пат. 674356, 675797. — 163. *B. Graham*, Eastman Kodak. Пат. США 2725291; Agfa. Англ. пат. 800262. — 164. Agfa. Англ. пат. 866203. — 165. *N. Heimbach, H. Morreal, Jr., G. Англ. пат. 646367; D. B. Glass*,



*P. W. Vittum, A. Weissberger*, Eastman Kodak. Пат. США 2521908; *B. Graham, J. Williams*, Eastman Kodak. Пат. США 2706684; *K. E. Whitmore*, Eastman Kodak. Пат. США 2808329; *K. E. Whitmore, E. T. Pesch*, Eastman Kodak. Пат. США 2860975; *R. J. Gledhill, J. Williams*, Eastman Kodak. Пат. США 3034892; Fuji Photo Film. Англ. пат. 1055617, 1070768. — 166. *D. Bellone, A. Guzzi*, Ferrania. Пат. ФРГ 1132799. — 167. *Agfa*. Англ. пат. 765280. — 168. *DuP*. Англ. пат. 665657; *Agfa*. Англ. пат. 739202. — 169. *Agfa*. Англ. пат. 822125. — 170. *J. Jaeken, R. A. Spriet, H. V. Van Goethem, M. A. Ramaix*, Gevaert Photo-Producten. Англ. пат. 993749.

171. *Gevaert Photo-Producten*. Англ. пат. 975930, 975939. — 172. *K. O. Ganquin, E. Mac Donald, J. Phot. Sci.*, 14, 260 (1966). — 173. *W. A. Schmidt, V. Tulagin, J. A. Sprung* e. a. *Ind. Eng. Chem.*, 45, 1726 (1953). — 174. *R. C. Gunther, G.* Пат. США 2555127, 2611785. — 175. *W. F. Hoffstadt, G.* Пат. США 2921851. — 176. *A. C. Starke, Jr., G.* Пат. США 2569906. — 177. *B. Gaspar*, Minnesota Mining & Manufacturing. Пат. США 3245795. — 178. *Н. В. Александров*. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 2, 191, 432 (1957). — 179. *W. A. Schmidt, R. F. Coles, G.* Пат. США 2886436. — 180. *G.* Пат. США 2701766.

181. *R. F. Coles, V. Tulagin, G.* Пат. США 2871120. — 182. *V. Tulagin, W. A. Schmidt, G.* Пат. США 2542597; *V. Tulagin, R. F. Coles, G.* Пат. США 2591642. — 183. *V. Tulagin, R. F. Coles, G.* Пат. США 2717831. — 184. *S. Hünig, H. v. Babo*. Бельг. пат. 514851. — 185. *J. Jaeken, M. A. de Ramaix*, Gevaert Photo-Producten. Пат. США 3293032. — 186. *J. A. Sprung, W. A. Schmidt, G.* Пат. США 2708625. — 187. *S. Hünig, C. Schleussner* Fotowerke. Пат. ФРГ 963297, 1000689. — 188. *J. M. Woolley, ICI*. Англ. пат. 722281, 729505; *E. Mac Donald, R. Mirza, J. M. Woolley, ICI*. Англ. пат. 875470. — 189. *J. M. Woolley, ICI*. Англ. пат. 778089. — 190. *E. Mac Donald, Iford*. Англ. пат. 908299.

191. *T. L. S. Cairns, DuP*. Англ. пат. 875604. — 192. *G. H. Brown, A. Weissberger, J. Am. Chem. Soc.*, 79, 2919 (1957). — 193. *G. H. Brown, A. Weissberger, J. Am. Chem. Soc.*, 78, 919 (1951).

## ГЛАВА VII

## ФОТОХИМИЯ КРАСИТЕЛЕЙ

Г. Майер

Государственный исследовательский институт геохимии, Бамберг, ФРГ

После акта поглощения света молекулы органических красителей претерпевают ряд физических и химических превращений. Эти процессы являются результатом перехода органических молекул под действием световой энергии в возбужденное состояние, которое более реакционноспособно, чем основное.

Точнее говоря, возбужденное состояние возникает в результате перехода электрона из наиболее заселенного низшего колебательного энергетического уровня основного состояния на более высокий энергетический уровень. Так как перешедший электрон стремится возвратиться обратно в основное состояние, в течение короткого времени происходит сбрасывание энергии возбуждения. В определенных случаях эта энергия рассеивается в виде тепла в результате безызлучательных переходов между энергетическими уровнями. Энергия возбуждения может также высвободиться в виде кванта света, при этом наблюдается явление флуоресценции или фосфоресценции. Кроме этого, энергия возбуждения может превратиться в химическую, приводя к диссоциации, внутримолекулярной перегруппировке, окислительно-восстановительным процессам с соседними молекулами или другим реакциям. Поглощенная энергия может также передаваться другой молекуле, которая в результате такого процесса переноса становится возбужденной и претерпевает затем фотофизические и фотохимические превращения. В процессе переноса молекулы, возбужденные светом, выступают в качестве фотосенсибилизаторов или фотокатализаторов, которые смешают спектральную чувствительность фотохимической и фотофизической реакции в более длинноволновую часть спектра.

Следует подчеркнуть, что многие важные фотореакции были бы невозможны без сенсибилизирующего эффекта органических красителей. Например, без этого эффекта были бы немыслимы успехи современной фотографии, так как галогенид серебра чувствителен только к синему и ультрафиолетовому свету. Сенсибилизирующее действие красителей делает галогенидосеребряные эмульсии способными «видеть» подобно человеческому глазу. Сенсибилизация

не ограничивается спектральным сдвигом фотореакций: сенсбилизирующие соединения иницируют фотопроецессы, которые не могут протекать в их отсутствие, или изменяют направление несенсбилизируемых реакций. В качестве примеров можно упомянуть фотосинтез в растениях, процесс зрительного восприятия, биологически важный фотодинамический и фототропный эффект, а также сенсбилизованное красителем разрушение волокна.

В связи с этим работы по фотохимии органических красителей представляют большой интерес и занимают значительную часть фундаментальной и особенно органической фотохимии, которая за последнее десятилетие стала областью интенсивных исследований. Применение новых аналитических методов, квантовой химии и электронной спектроскопии значительно расширило понимание фотореакций, в которых решающую роль играют красители. Следует также отметить, что многие исследования, посвященные фотохимическим реакциям красителей, приводят к фундаментальным выводам. Благодаря работам в этой области была раскрыта связь между строением и цветом, решен вопрос об ассоциации красителей, сделано открытие электронной полупроводимости органических соединений, которое привело к созданию органических кинескопов для телевидения.

В настоящей главе рассматриваются общие закономерности протекания фотохимических процессов с участием красителей и других органических соединений, обсуждаются фотохимические реакции красителей в растворе и процессы фотовыцветания окрашенных тканей и других субстратов. Заключительный раздел посвящен явлению спектральной сенсбилизации и специальным фотореакциям красителей.

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОТОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

### ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ ФОТОХИМИИ

1. Согласно закону Гротгуса — Дреппера (1817 г., 1843 г.), фотохимическое превращение может вызвать только свет, поглощаемый системой. Этот принцип фотохимического активирования, кажущийся самоочевидным, должен быть точно соблюден при изучении фотохимических реакций. Кроме обеспечения необходимого условия совпадения длины волны источника света и области поглощения системы следует также принимать меры для исключения сильной абсорбции светового потока стеклянными сосудами, фильтром и т. д.

2. В соответствии с законом Штарка, Эйнштейна и Боденштейна (1908—1913 гг.) в первичном акте фотохимической реакции

каждый поглощенный квант света вызывает активацию только одной молекулы.

Этот принцип явился следствием применения концепции кванта энергии для фотохимических реакций. Следует, однако, подчеркнуть, что данный закон справедлив только для первичного фотохимического акта, а не всего фотохимического процесса в целом, так как за первичной реакцией часто следует целый ряд других. Измеренный квантовый выход (или полный квантовый выход)  $\phi$  фотохимической реакции, который определяется как число прореагировавших молекул реагента (или образовавшихся молекул продукта) на один квант поглощенного света, может колебаться в пределах от  $\phi = 10^6$  до  $\phi < 10^{-5}$ .

Принцип Эйнштейна может быть уточнен с учетом того, что возбужденные молекулы способны дезактивироваться или разрушаться путем излучательных, безизлучательных и первичных химических процессов. Для одноквантового процесса сумма квантовых выходов различных первичных фотохимических процессов

$$\phi_i = \frac{\text{число молекул, прореагировавших в определенном первичном процессе}}{\text{число поглощенных квантов}} \quad (\text{VII. 1})$$

должна быть равна единице [1]. Для исследования механизма фотореакций необходимо знание квантовых выходов  $\phi_i$  различных первичных процессов, которые происходят непосредственно после поглощения кванта света. Например, если квантовый выход безизлучательных переходов красителя в основное состояние  $\phi_n = 1$ , то это свидетельствует о прочности красителя к свету. Детальное исследование квантовых выходов позволяет найти объяснение механизма фотореакций и предсказать их направление.

3. Правило Варбурга (1920 г.) гласит, что решающим фактором в фотохимических реакциях является именно число поглощенных фотонов, а не их энергия. Следует, однако, отметить, что для систем с несколькими поглощающими образцами и, как особый случай, для некоторых определенных молекул с несколькими активными возбужденными состояниями направление фотохимических реакций может зависеть также и от энергии (длины волны) поглощенных фотонов.

4. Успехи современной органической фотохимии привели к еще одному важному закону, который был сформулирован Турро [2] и который гласит: «Отправными точками большинства органических фотохимических процессов являются низшие синглетные и триплетные состояния, которые могут с определенной вероятностью заселяться при поглощении молекулой кванта света». Значение этого закона для объяснения фотохимического поведения красителей будет показано в следующих разделах.

## ОСНОВЫ КИНЕТИКИ ФОТОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

## Законы поглощения света

**Энергетические взаимоотношения.** В соответствии с одноквантовой теорией фото процессов энергия поглощенного (излученного) света равна разности энергий двух молекулярных состояний  $E_i, E_j$  и описывается уравнением

$$\Delta E = E_i - E_j = h\nu \quad (\text{VII. 2})$$

где  $h$  — постоянная Планка,  $h = 6,625 \cdot 10^{-34}$  Дж·с ( $6,625 \cdot 10^{-27}$  эрг·с);  $\nu$  — частота света,  $\text{с}^{-1}$ .

Энергию любого перехода можно определить, зная длину волны ( $\lambda = c/\nu$ ) или волновое число ( $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ ) соответствующей полосы поглощения (или испускания). Энергия, эквивалентная энергии  $N = 6,02 \cdot 10^{23}$  фотонов ( $N$  — число Авогадро)

$$E_E = N h \nu \quad (\text{VII. 3})$$

равна 1 эйнштейн и зависит от длины волны. Энергия в кДж/моль (ккал/моль) рассчитывается для любого перехода по уравнениям:

$$\left. \begin{array}{l} \lambda \text{ в } \text{Å} \quad E = \frac{11,9 \cdot 10^5}{\lambda}, \text{ кДж/моль} \quad \left( E = \frac{2,86 \cdot 10^5}{\lambda}, \text{ ккал/моль} \right) \\ \tilde{\nu} \text{ в } \text{см}^{-1} \quad E = 11,9 \cdot 10^{-3} \tilde{\nu}, \text{ кДж/моль} \quad \left( E = 2,86 \cdot 10^{-3} \tilde{\nu}, \text{ ккал/моль} \right) \\ \tilde{\nu} \text{ в } \text{мкм}^{-1} \quad E = 11,9 \tilde{\nu}, \text{ кДж/моль} \quad \left( E = 11,9 \tilde{\nu}, \text{ ккал/моль} \right) \end{array} \right\} \quad (\text{VII. 4})$$

С точки зрения фотохимии наибольший интерес представляет спектральная область между длинами волн 200 и 700 нм (волновые числа  $5,0$ — $1,43$   $\text{мкм}^{-1}$  или  $5 \cdot 10^4$ — $1,43 \cdot 10^4$   $\text{см}^{-1}$ ), что соответствует диапазону энергий от  $E_{200} = 598,3$  кДж/моль (143 ккал/моль) до  $E_{700} = 170,7$  кДж/моль (40,8 ккал/моль). Ультрафиолетовое излучение солнца с длиной волны ниже 270 нм поглощается озоном и воздухом и не достигает земной поверхности. В связи с этим фотохимические реакции на окрашенных материалах обычно вызываются видимым светом ( $\lambda = 400$ — $700$  нм) и ультрафиолетовыми лучами ( $\lambda = 350$ — $390$  нм, самый крайний нижний предел около 270 нм). Так как энергия разрыва химических углерод-углеродных и углерод-кислородных связей обычно составляет от 334,7 до 368,2 кДж/моль (80—88 ккал/моль), их распад может происходить только под действием ультрафиолетового излучения, энергия которого превышает указанные значения ( $\lambda \leq 325$  нм). Фотохимическое расщепление под действием видимого света, например  $\lambda = 600$  нм,  $E_{600} = 188,3$  кДж/моль (45 ккал/моль) имеет место только для более слабых ковалентных связей. Следует отметить, что в случае фотохимических реакций красителей поглощение видимых и ближних ультрафиолетовых лучей света приводит обычно к химически устойчивому возбужденному состоянию молекул красителя.

**Закон Бугера — Ламберта — Бера.** Обычно образец поглощает только часть падающего на него света интенсивностью  $I_0$  (измеренной в квантах в секунду). Общая интенсивность падающего света включает в себя интенсивности света, прошедшего через образец  $I$ , поглощенного им  $I_1$ , рассеянного  $I_2$  и отраженного  $I_3$ :

$$I_0 = I + I_1 + I_2 + I_3 \quad (\text{VII. 5})$$

Так как доля отраженного и рассеянного света относительно мала, поглощенная часть может быть представлена как

$$I_1 = I_0 - I \quad (\text{VII. 6})$$

$I$  можно выразить уравнением (VII. 7), вывод которого дается в работах [3—5]:

$$I = I_0 \exp(-\alpha C l) = I_0 \cdot 10^{-\alpha (\lg e) C l} = I_0 \cdot 10^{-\epsilon C l} \quad (\text{VII. 7})$$

где  $C$  — концентрация, в моль/л;  $\alpha$  — мольный коэффициент поглощения ( $\alpha = 2,303\epsilon$ );  $\epsilon$  — мольный коэффициент экстинкции ( $\epsilon = 0,43\alpha$ ),  $l$  — длина спектральной кюветы, в см.

Для использования в практике закон Бугера — Ламберта — Бера выражается в виде

$$D = \lg(I_0/I) = \epsilon C l \quad (\text{VII. 8})$$

Величина  $D$  называется оптической плотностью. Мольный коэффициент экстинкции  $\epsilon$  измеряется в л/(моль·см) или  $\text{см}^2/\text{ммоль}$ , в случае красителей может достигать порядка  $10^5$ .

Для систем, имеющих небольшую оптическую плотность, можно упростить выражение для интенсивности поглощенного света

$$I_1 = I_0 \{1 - \exp(-\alpha [D] l)\} \quad (\text{VII. 9})$$

где  $[D]$  — концентрация красителя.

Разложив экспоненциальный член уравнения (VII. 9) в ряд

$$\exp(-\alpha [D] l) = 1 - \alpha [D] l + \frac{(\alpha [D] l)^2}{1 \cdot 2} - \frac{(\alpha [D] l)^3}{1 \cdot 2 \cdot 3} + \dots \quad (\text{VII. 10})$$

и подставив уравнение (VII. 10) в уравнение (VII. 9), получаем

$$I_1 = I_0 \left( \alpha [D] l - \frac{(\alpha [D] l)^2}{2} + \frac{(\alpha [D] l)^3}{6} - \dots \right) \quad (\text{VII. 11})$$

Если произведение  $\alpha l$  мало, уравнение (VII. 11) упрощается:

$$I_1 = I_0 (\alpha [D] l) \quad \text{или} \quad I_1 = I_0 (2,3\epsilon [D] l) \quad (\text{VII. 12})$$

Выразив  $I_1$  в эйнштейн/(л·с) и  $I'_0$  в эйнштейн/( $\text{см}^2 \cdot \text{с}$ ), получаем уравнение для интенсивности света, поглощенного системой:

$$I_1 = 2300\epsilon [D] I'_0 \quad (\text{VII. 13})$$

**Определение квантового выхода.** Уравнения (VII.6) и (VII.7) приемлемы для расчета квантового выхода ряда фотохимических

реакций красителей. Из определения квантового выхода фотореакции

$$\phi = \frac{\text{число прореагировавших молекул}}{\text{число поглощенных молей кванта}} \quad (\text{VII. 14})$$

следует, что скорость любого фотопроцесса (а также скорость флуоресценции и фосфоресценции) равна произведению интенсивности поглощенного света  $I_1$  на квантовый выход  $\phi$  рассматриваемой фотореакции

$$\pm \frac{d[D]}{dt} = I_1 \phi \quad (\text{VII. 15})$$

где  $t$  — время, в с; а  $I_1$  имеет размерность эйнштейн/(л·с). Например, для фотообесцвечивания красителя путем разложения или фотовосстановления, подставляя уравнения (VII. 6) и (VII. 7) в (VII. 15), получаем

$$-\frac{d[D]}{dt} = (I_0 - I) \phi = I_0 (1 - \exp(-\alpha [D] I)) \phi \quad (\text{VII. 16})$$

Если  $I_0$  — интенсивность возбуждающего света выражена не в эйнштейн/(л·с), а имеет размерность  $I'_0$  эйнштейн/(см<sup>2</sup>·с), то

$$-\frac{d[D]}{dt} = \frac{10^3 I'_0 \phi}{l} (1 - \exp(-\alpha [D] I)) \phi \quad (\text{VII. 17})$$

При рассмотрении механизма обесцвечивания красителя необходимо учитывать, что первый порядок реакции наблюдается в том случае, если в процессе облучения каждая молекула красителя взаимодействует с одинаковой вероятностью либо с фотонами, либо с любой реакционноспособной частицей. Таким условиям отвечают реакции, протекающие в растворах, мелкодисперсных системах или монослоях [6, 7]. В случае таких моно- или псевдомолекулярных фотореакций скорость обесцвечивания красителя пропорциональна интенсивности поглощенного света согласно уравнению (VII. 15), так что доля разложившихся или обесцветившихся молекул за определенный промежуток времени не зависит от первоначальной концентрации красителя. Поэтому скорость обесцвечивания уменьшается во времени по экспоненциальному закону, а зависимость концентрации красителя (выраженной, например, в % от первоначальной концентрации) от времени имеет экспоненциальный вид. При построении той же зависимости в координатах логарифм концентрации красителя — время получается прямая линия.

Интегрирование уравнения (VII. 16) приводит к выражению:

$$-I_0 \phi t = \frac{1}{\alpha l} \ln \{ \exp(\alpha [D] I) - 1 \} + C \quad (\text{VII. 18})$$

Определяя значение  $C$  из начальных условий  $[D] = [D_0]$  при  $t = 0$ , приходим к уравнению

$$\ln \{ \exp(\alpha [D] I) - 1 \} = -\alpha I_0 \phi t + \ln \{ \exp(\alpha [D_0] I) - 1 \} \quad (\text{VII. 19})$$

из которого следует, что для фотореакции первого порядка характерна линейная зависимость между  $\ln \{ \exp(\alpha [D] I) - 1 \}$  или  $\lg \{ (I_0/I) - 1 \}$  и временем [6—9]. Заменяя натуральные логарифмы в уравнении (VII. 19) десятичными и учитывая, что  $\varepsilon = \alpha/2,3$ , а  $\exp\{\alpha [D] I\} = I_0/I$ , получаем:

$$\lg \left( \frac{I_0}{I} - 1 \right)_t = -\varepsilon I_0 \phi t + \lg \left( \frac{I_0}{I} - 1 \right)_{t=0} \quad (\text{VII. 20})$$

Как видно из уравнения (VII. 20), квантовый выход может быть рассчитан из значения тангенса угла наклона ( $\text{tg } \theta = \varepsilon I_0 \phi$  или  $\text{tg } \theta = 1000 \varepsilon I'_0 \phi$ ) прямолинейной зависимости  $\lg \{ (I_0/I) - 1 \}$  от времени.

Этим методом был определен квантовый выход фотовосстановления Метиленового синего ( $10^{-6} M$ ) аллилтиомочевинной ( $2,0 \cdot 10^{-3} M$ , рН 7,2), который оказался равен  $10^{-3,9}$ , а также квантовые выходы фотовосстановления Тионина анетолом ( $2 \cdot 10^{-4} M$ ), значения которых лежат в пределах  $\phi = 0,1 \div 0,27$  [8].

### Скорости фотохимических реакций

**Общие закономерности.** Кинетическое исследование фотохимических процессов позволяет получить важную информацию о механизмах фотореакций. В общем, скорость любой темновой реакции между  $n_A$ ,  $n_B$ , ... молекулами типа А, В, ... описывается уравнением

$$-\frac{d[A]}{dt} = k [A]^{n_A} [B]^{n_B} \dots \quad (\text{VII. 21})$$

Величина  $k$ , называемая константой скорости реакции, является характерной для данного процесса. Она имеет размерность (время)<sup>-1</sup> (концентрация)<sup>1-n</sup>. Показатели степени  $n_A$ ,  $n_B$  определяют порядок реакции, который может быть нулевым, первым или вторым по реагенту А, если  $n = 0, 1, 2$ . Молекулярность реакции, которая определяется числом молекул, участвующих в образовании активированного комплекса, обычно равна общему порядку  $n = n_A + n_B + \dots$ . Если  $n_A = 1$ ,  $n_B = 1$ , то реакция бимолекулярна и имеет второй порядок.

При обсуждении общей скорости темновых и фотохимических реакций следует принимать во внимание существенные различия между этими процессами. В темновых процессах энергия, необходимая для активации и образования переходных состояний, доставляется за счет кинетической энергии реагентов. Скорость реакции зависит от числа столкновений между молекулами и в

любой момент времени пропорциональна концентрации реагирующих частиц. В фотохимических процессах решающей для протекания реакции является энергия облучения, поглощаемая реагентами. Вследствие этого, число образовавшихся или прореагировавших в определенный интервал времени молекул должно зависеть от числа поглощенных за тот же период времени квантов света.

Общая скорость фотореакции определяется уравнением, предложенным Плотниковым [10]

$$-\frac{d[D]}{dt} = k_c I_1 \quad (\text{VII. 22})$$

в котором скорость фотохимического превращения молекул  $-d[D]/dt$  и интенсивность поглощенного света  $I_1$  связаны между собой специфическим фактором общей скорости фотохимического процесса  $k_c$ . В отличие от константы скорости реакции в уравнении (VII. 21) в этот фактор входят концентрации реагентов, коэффициенты экстинкции и другие составляющие.

Общий порядок фотохимической реакции может быть нулевым, первым и вторым, при этом в процессе облучения может наблюдаться переход от первого порядка ко второму. Различия между фотохимически и термически активированными молекулами могут приводить к несовпадению порядка темновых и фотохимических реакций. При обсуждении скоростей фотохимических процессов следует также обратить внимание на то, что в случае систем, которые не позволяют обеспечить равномерного поглощения света по всему реакционному объему, возможны различия между локальными и общими (полученными в результате измерения) скоростями реакции.

**Общий порядок фотохимической реакции.** Процесс выцветания красителя на окрашенных материалах приближенно описывается кинетическим уравнением первого или нулевого порядка [6, 7]. Однако часто реакция выцветания имеет и дробный порядок. Это можно объяснить следующим образом. Подставляя уравнение (VII. 16) в уравнение (VII. 22) и выражая интенсивность возбуждающего света в эйнштейн/(см<sup>2</sup>·с), получаем:

$$-\frac{d[D]}{dt} = k_c \frac{10^3 I'_0}{l} (1 - \exp(-\alpha [D] l)) \quad (\text{VII. 23})$$

Обозначая концентрацию в начальный момент реакции как  $[D]_0$ , а изменение концентрации за время  $t$  как  $x = [D]_0 - [D]$ , получаем:

$$-\frac{d([D]_0 - x)}{dt} = k_c \frac{10^3 I'_0}{l} [1 - \exp(-\alpha ([D]_0 - x) l)] \quad (\text{VII. 24})$$

После интегрирования приходим к уравнению

$$\alpha \cdot 10^3 I'_0 k_c = \alpha l x + \ln \frac{1 - \exp(-\alpha [D]_0 l)}{1 - \exp(-\alpha ([D]_0 - x) l)} / t \quad (\text{VII. 25})$$

с помощью которого можно рассчитать изменения  $x$  и  $[D]$  в течение времени облучения. Скорости реакции первого и нулевого порядка являются крайними случаями решения уравнения (VII. 25).

**Реакция нулевого порядка.** Этот порядок может наблюдаться в тех случаях, когда поглощение света велико (толстые соли или высокие значения коэффициентов поглощения), т. е.  $\exp(-\alpha x l) \rightarrow 0$ . При этом условии  $x = (10^3 I'_0 / l) k_c t = [D]_0 - [D]$  и

$$[D] = [D]_0 - \left( \frac{10^3 I'_0}{l} k_c \right) t \quad \text{или} \quad [D] = [D]_0 - k_{c,0} t \quad (\text{VII. 26})$$

При построении зависимости концентрации непрореагировавшего красителя (или оптической плотности  $D = \varepsilon C l$ , которая пропорциональна  $C$ ) от времени, получается прямая линия с тангенсом угла наклона равным константе скорости нулевого порядка

$$k_{c,0} = 10^3 I'_0 k_c / l$$

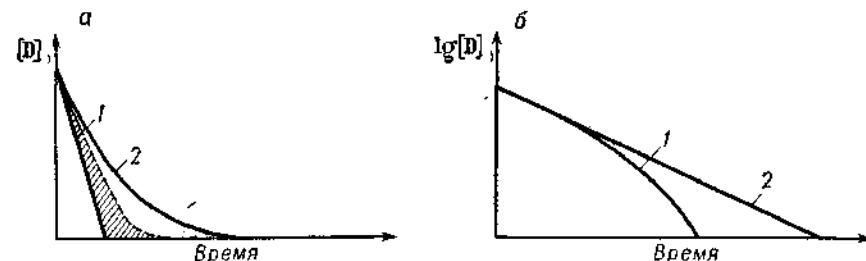


Рис. VII. 1. Кривые скорости выцветания:

1 — реакции нулевого порядка; 2 — реакции первого порядка.

В этом случае скорость выцветания и количество красителя, прореагировавшего за определенный промежуток времени, постоянны.

**Реакция первого порядка.** Кинетический закон первого порядка часто соблюдается для фотохимических реакций красителей в растворе и монослоях, в которых каждая молекула облучается и атакуется другими реакционноспособными соединениями с одной и той же вероятностью. Из-за малой величины  $\alpha l$  экспоненциальный член  $\exp(-\alpha [D]_0 l)$  уравнения (VII. 25) приближается согласно уравнениям (VII. 10) — (VII. 12) к  $(1 - \alpha [D]_0 l)$ , так что

$$\ln \frac{[D]_0}{[D]_0 - x} = (10^3 I'_0 \alpha k_c) t \quad \text{или} \quad \ln \frac{[D]_0}{[D]} = k'_{c,1} t \quad (\text{VII. 27})$$

Зависимость  $\lg [D]$  или  $\lg D$  от времени представляет собой прямую линию с тангенсом угла наклона равным константе скорости первого или псевдопервого порядка  $k_{c,1} = 1000 I'_0 \varepsilon k_c$ .

$$\lg [D] = \lg [D]_0 - k_{c,1} t \quad (\text{VII. 28})$$

Скорость реакции первого порядка уменьшается во времени по экспоненциальному закону, а доля красителя, разложившегося за определенный период времени, не зависит от концентрации.

Из рис. VII. 1 видно, что порядок любого фотохимического процесса можно определить из характера зависимости  $\lg [D]$  или  $[D]$  от времени облучения.

Реакция второго порядка. В некоторых случаях зависимость  $1/[D]$  или  $1/D$  от времени экспозиции имеет линейный характер. Это является подтверждением второго порядка фотореакции по красителю, так как кинетическое уравнение второго порядка имеет вид:

$$\frac{1}{[D]} - \frac{1}{[D_0]} = k_{c, II} t \quad \text{или} \quad \frac{1}{D} - \frac{1}{D_0} = \frac{k_{c, II}}{eI} t \quad (\text{VII. 29})$$

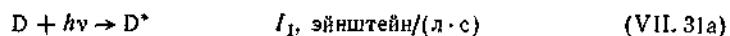
### Принцип стационарного состояния

Для теоретической оценки законов изменения скорости реакции делается предположение, что фотореакционноспособные интермедиаты находятся в стационарном состоянии. Считается, что эти интермедиаты — радикалы, возбужденные молекулы и другого типа реакционноспособные частицы — образуются с большой скоростью в неизменно малой, но постоянной концентрации. Следствием принципа стационарного состояния является равенство скоростей образования промежуточных форм и их исчезновения [1, 11, 12]. Поэтому в условиях неизменности возбуждающего светового потока стационарная концентрация  $[D^*]$  любых реакционных частиц постоянна:

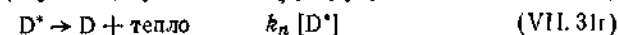
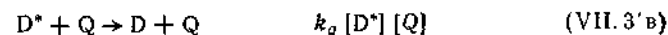
$$\frac{d[D^*]}{dt} = 0 \quad (\text{VII. 30})$$

Это допущение наряду со специальной кинетической схемой и знанием различных специфических констант скоростей реакций, приводящих к образованию и исчезновению реакционных промежуточных частиц, дает возможность определить кинетический закон, описывающий процесс в целом. Следует отметить, что во многих случаях скорость образования реакционных частиц равна скорости (интенсивности) поглощения света, умноженной на квантовый выход, в соответствии с уравнениями (VII. 1) и (VII. 9).

Рассмотрим этот принцип на примере бимолекулярной дезактивации некоего возбужденного состояния  $D^*$ , которое обычно происходит в результате излучательного или безызлучательного процесса. Если  $I_f$  — интенсивность флуоресценции (в эйнштейн/с),  $-d[D]/dt$  — скорость любого процесса фоторазложения красителя (в моль/с), а  $Q$  — какой-либо тушитель, то можно представить следующую схему:



или  $D^* \rightarrow$  продукты превращения



Для образования и исчезновения  $D^*$  имеем

$$\frac{d[D^*]}{dt} = I_1 - k_f [D^*] - k_q [D^*] [Q] - k_n [D^*] \quad (\text{VII. 31д})$$

В соответствии с принципом стационарного состояния  $d[D^*]/dt = 0$  и

$$I_1 = k_f [D^*] + k_q [D^*] [Q] + k_n [D^*] \quad (\text{VII. 31е})$$

Так как квантовый выход  $\phi = I_f/I_1$  [уравнение (VII. 14)], то для концентраций тушителя равной 0 или  $[Q]$  можно прийти соответственно к двум уравнениям:

$$\phi_0 = \frac{k_f [D^*]}{I_1} = \frac{k_f}{k_f + k_n} \quad \text{и} \quad \phi_Q = \frac{k_f [D^*]}{I_1} = \frac{k_f}{k_f + k_n + k_q [Q]} \quad (\text{VII. 31ж})$$

Из уравнения (VII. 31ж) можно вывести соотношение Штерна — Фольмера [13, 14]:

$$\frac{\phi_0}{\phi_Q} = \frac{k_f + k_n + k_q [Q]}{k_f + k_n} = 1 + \frac{k_q}{k_f + k_n} [Q] = 1 + K [Q] \quad (\text{VII. 32})$$

Зависимость отношения  $\phi_0/\phi_Q$  от концентрации молекул тушителя имеет прямолинейный характер с тангенсом угла наклона, равным константе  $K = k_q \tau$  (константа тушения Штерна — Фольмера).

### Время жизни возбужденных состояний

Время жизни возбужденного состояния или реакционноспособных частиц является одним из основных факторов, определяющих течение фотореакции. Для состояний с относительно большим временем жизни вероятность их фотохимического превращения превышает вероятность процесса дезактивации в основное состояние путем безызлучательных переходов или излучения света. Обычно естественное время жизни возбужденного состояния или реакционных частиц  $\tau$  (в секундах) определяется как время, за которое концентрация возбужденных молекул падает до  $1/e$  от первоначальной.

В случае излучательной и безызлучательной дезактивации возбужденной молекулы  $D^*$  ( $D^* \rightarrow D + h\nu$  и  $D^* \rightarrow D + \text{тепло}$ , со скоростями  $k_f [D^*]$  и  $k_n [D^*]$ ) можно написать уравнение:

$$-\frac{d[D^*]}{dt} = (k_f + k_n) [D^*] \quad (\text{VII. 33a})$$

Интегрируя в пределах от  $[D^*]_0$  при  $t = 0$  до  $[D^*]_t$  при времени равном  $t$  получаем

$$\ln \frac{[D^*]_t}{[D^*]_0} = -(k_f + k_n)t \quad (\text{VII. 336})$$

Записывая уравнение (VII.336) при  $t = \tau$ , когда  $[D^*]_t \rightarrow 1/e [D^*]_0$  приходим к выражению:

$$\tau = \frac{1}{k_f + k_n} \quad (\text{VII. 34})$$

Из уравнения (VII.34) видно, что время жизни  $\tau$  представляет собой величину, обратную сумме констант скоростей первого и псевдопервого порядка различных процессов дезактивации. Только в особом случае, когда дезактивация не включает какой-либо безызлучательный процесс, измеряемое время жизни возбужденного состояния  $\tau$  равно его естественному времени жизни  $\tau_0$ .

Значение  $\tau_0$  можно рассчитать, используя приближение [1, 4]:

$$\frac{1}{\tau_0} \approx 10^4 \nu_{\text{макс}} \quad (\text{VII. 35})$$

## ВОЗБУЖДЕННЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ И ФОТОХИМИЯ

### Электронные переходы

**Образование низшего возбужденного состояния.** При поглощении кванта света происходит перемещение электрона, и молекула переходит с нижнего энергетического уровня на более высокий. Вследствие связи квантованного электронного перехода с квантованными вращательными и колебательными уровнями поглощенная энергия перераспределяется. Величина кванта, необходимая для перемещения электронов с занятой орбитали на более высокую, превышает величину кванта колебательного или вращательного перехода. Поэтому переходы в молекуле можно описать, используя простую диаграмму энергетических уровней (рис. VII. 2), на которой принято обозначать только колебательные без указания каких-либо вращательных уровней. С помощью таких диаграмм можно хорошо описать внутримолекулярные переходы, так как более высокие колебательные и вращательные уровни электронного состояния очень быстро дезактивируются в результате внутрисистемной конверсии на низшие уровни.

В этой связи следует указать, что поглощение кванта света соответствующей энергии может вызвать также переход электрона на более высокие орбитали. Однако в таких возбужденных состояниях с высокой энергией молекулы после чрезвычайно быстрой потери избытка колебательной энергии испытывают внутреннюю конверсию на возбужденный колебательный уровень более низкого

электронного состояния. Это происходит благодаря пересечению потенциальных поверхностей различных электронных состояний. В конечном итоге, обычно спустя  $10^{-12}$  с после поглощения света, возбужденная молекула достигает низшего колебательного уровня первого возбужденного состояния.

Короткоживущие высшие возбужденные состояния могут участвовать только в некоторых очень быстрых фотохимических процессах (фотодиссоциация и др.). Основным реакционноспособным состоянием в фотореакциях является самый нижний колебательный уровень низшего возбужденного состояния, который имеет относительно большое время жизни. Дезактивация верхних возбужденных состояний происходит значительно быстрее, чем низшего возбужденного состояния. Это можно объяснить с помощью принципа Франка—Кондона [4, 15, 16]. Для органических молекул с жесткими циклическими структурами, а также для соединений, содержащих длинные сопряженные цепи, безызлучательные переходы  $S_1 \rightarrow S_0$  и  $T_1 \rightarrow S_0$  запрещены и мало вероятны.

**Дезактивация низшего возбужденного состояния.** Прежде чем обсуждать возможность участия возбужденной молекулы в химической реакции, целесообразно рассмотреть, какими путями эта молекула, находящаяся в первом возбужденном состоянии, может терять свою энергию.

**Безызлучательные переходы.** Эти переходы могут происходить как внутри-, так и межмолекулярно. Особый случай таких переходов представляет рассматриваемая выше внутренняя конверсия, которая является внутримолекулярным безызлучательным переходом между состояниями одной и той же мультиплетности. Сюда же относится интеркомбинационная конверсия, которая включает внутримолекулярный переход между синглетными и триплетными состояниями. Эти переходы происходят изонергетическим путем вследствие пересечения потенциальных поверхностей различных состояний. Такое пересечение можно иллюстрировать с помощью диаграммы потенциальной энергии двухатомной молекулы (рис. VII. 3). Эта диаграмма аппроксимирует многомерную поверхность, которая точно отображает потенциальную

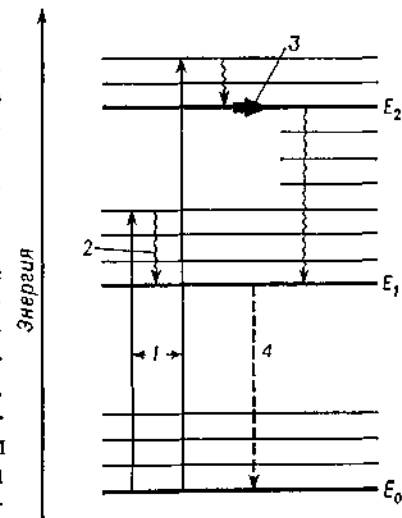


Рис. VII. 2. Диаграмма энергетических уровней с наиболее важными переходами:

1 — поглощение; 2 — внутрисистемная конверсия; 3 — внутренняя конверсия (изонергетический переход); 4 — излучательный переход (флуоресценция).

энергию многоатомной молекулы как функцию от ядерной конфигурации молекулы.

Кроме указанных внутримолекулярных переходов, в фотохимических реакциях большое значение могут приобретать межмолекулярные безызлучательные энергетические переходы. В этих процессах энергия возбужденного состояния передается другой молекуле, например, при каталитическом выцветании.

**Образование триплетных состояний.** Необходимо отметить, что возбуждение обычно не приводит к изменению антипараллельной ориентации спинов электронов. Результирующий спиновый угловой момент  $S$  остается равным нулю, и число вариантов (мультиплетность), при которых спиновый момент может вступать в комбинацию с орбитальным магнитным моментом электрона, составляет  $2S + 1 = 1$ . Поэтому основное и возбужденное состояния обычно являются синглетными. Изменение направления спинового магнитного момента одного из электронов электронной пары в основном и возбужденном состоянии приводит к параллельным спином.

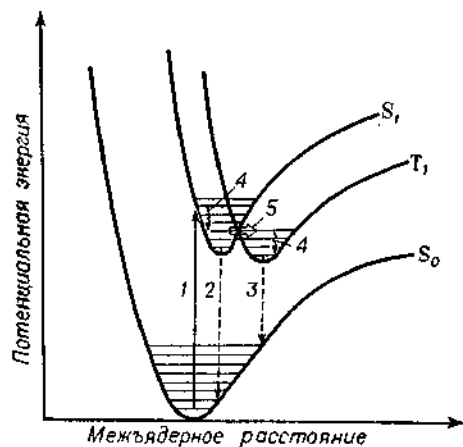


Рис. VII.3. Диаграмма потенциальной энергии двухатомной молекулы:

$S_0$  — основное состояние;  $S_1$  — синглетное состояние;  $T_1$  — триплетное состояние; 1 — возбуждение; 2 — флуоресценция; 3 — фосфоресценция; 4 — внутренняя конверсия колебательных состояний  $S_1$ ,  $T_1$ ; 5 — изоэнергетическая интеркомбинационная конверсия.

уровни называют триплетными. Переходы между синглетным и триплетным состояниями запрещены по спину. Поэтому вероятность заселения триплетных уровней путем непосредственного синглет-триплетного возбуждения мала, а полосы, соответствующие синглет-триплетному поглощению имеют низкий коэффициент экстинкции. Вследствие этого скорости перехода из триплетных состояний также низки и такие состояния характеризуются большим естественным временем жизни  $\tau_0$  [уравнение (VII.35)].

Важное значение для фотохимических реакций имеет легкость заселения долгоживущих триплетных состояний путем интеркомбинационной конверсии, т. е. в результате косвенного процесса возбуждения из соответствующего синглетного состояния. Как будет показано далее, большое влияние на фотохимическую активность возбужденной молекулы оказывает порядок константы ско-

рости интеркомбинационной конверсии из низшего возбужденного синглетного состояния в триплетное.

**Излучательные переходы.** В результате излучательных переходов молекула, возвращаясь в основное состояние, выделяет квант света. При дезактивации возбужденного синглетного состояния ( $S_1 \rightarrow S_0$ ) наблюдается флуоресценция, а излучательный триплет-синглетный переход ( $T_1 \rightarrow S_0$ ) приводит к фосфоресценции. Синглет и триплет различаются естественным временем жизни. Если для синглетного состояния  $\tau_0$  составляет  $10^{-9}$ — $10^{-6}$  с, то для триплетного оно значительно выше и равно  $10^{-3}$ — $10$  с. В связи с этим фосфоресценция наблюдается более длительное время, чем флуоресценция. Так как триплетные уровни обладают более низкой энергией, чем соответствующие синглетные, спектр фосфоресценции ( $T_1 \rightarrow S_0$ ) расположен в более длинноволновой области по сравнению со спектром флуоресценции. Это явление можно использовать для расчета энергии триплетных состояний. Следует отметить, что флуоресцентное излучение, соответствующее  $S_1 \rightarrow S_0$ -переходу, может происходить в течение более длительного времени, чем естественное время жизни синглета. Такая замедленная флуоресценция является результатом промежуточного образования триплетного состояния, за которым следует внутри- или межмолекулярный перенос энергии, приводящий к низшему возбужденному синглетному состоянию. Кроме этой замедленной флуоресценции E (или Эозин)-типа и P-типа [18, 19] могут иметь место рекомбинационная замедленная флуоресценция или фосфоресценция [20—22]. Эти излучения возникают в результате рекомбинации первоначально возбужденных молекул и наблюдаются в твердой фазе.

Следует отметить, что такие излучательные процессы имеют большое значение для понимания механизмов фотохимических реакций. Например, уже в ранних работах по фотохимии указывалось на то, что возбужденные молекулы способны существовать в долгоживущем промежуточном состоянии [23, 24]. Триплетная природа этого состояния была доказана в работах Льюиса, Каша, Эванса, Теренина и др. [25—35], посвященных триплет-триплетному переносу энергии в матрице ЕРА\* при  $-180^\circ\text{C}$ , фотомагнетизму Флуоресцеина, спектрам ЭПР и т. д.

Триплетные состояния образуются также путем интеркомбинационной конверсии и в жидких растворах с неожиданно высоким выходом [36—42]. Например, в случае эфирных растворов хлорофилла *a* и *b* выход триплетов составляет 0,64 и 0,88 соответственно [41]. Более того, исследование замедленной флуоресценции свидетельствуют о триплет-триплетной аннигиляции и большой

\* ЕРА — смесь эфира, изопентана и спирта, застывающая при низких температурах. — Прим. редактора.



эффективности триплет-триплетного переноса. В случае молекул с низкими выходами триплетов триплет-триплетный перенос энергии является одним из важнейших путей проведения фотохимических реакций [39—41, 43—45]. Такие процессы вероятно могут иметь место при выцветании красителей.

Из изложенного выше становится понятным, что при возбуждении органические молекулы могут быть переведены в долгоживущее состояние, которое существует в течение времени, достаточно длительного для начала любой фотохимической реакции. Продолжительность времени жизни возбужденного состояния является определяющим фактором, так как временная шкала фотохимических реакций лимитирована скоростью быстрого излучательного или безызлучательного перехода в основное состояние. Возбужденная молекула, находящаяся в синглетном или триплетном состоянии, не может участвовать ни в каком фотохимическом процессе, если время, необходимое для первичной фотохимической реакции, превышает время жизни этих возбужденных состояний.

Например, высокая светопрочность нефлуоресцирующих красителей по сравнению с флуоресцирующими часто можно объяснить чрезвычайно быстрым безызлучательным переходом  $S_1 \rightarrow S_0$ , который происходит за гораздо более короткое время, чем самопроизвольная флуоресценция, протекающая обычно за  $10^{-8}$  с. Однако, с другой стороны, флуоресценция может быть слабой из-за высокой скорости интеркомбинационной конверсии в реакционноспособное триплетное состояние. В этом случае нефлуоресцирующий краситель может иметь низкую светопрочность.

### Электронно-возбужденные состояния

Для начала фотохимической реакции необходимо образование электронно-возбужденного состояния молекулы. Следует подчеркнуть, что возбужденная молекула существенно отличается от молекулы в основном состоянии запасом энергии, временем жизни и распределением электронов, что придает ей специфические химические свойства [46].

**Молекулярные орбитали, принимающие участие в фотохимических процессах.** В фотохимии рассматриваются одноэлектронные переходы между различными орбиталями. В связи с этим следует вспомнить о том, что под понятиями атомных и молекулярных орбиталей подразумевают пространство, в котором электроны могут находиться с наибольшей вероятностью. Различают связывающие, разрыхляющие и несвязывающие молекулярные орбитали, которые имеют соответственно более низкую, более высокую или равную по величине энергию по сравнению с атомными орбиталями. Связывающие орбитали характеризуются высокой электронной плотностью между соседними атомами. Для последующего обсуждения фотохимических реакций необходимо рассмотреть несколько типов

орбиталей, которые различаются между собой пространственным распределением электронной плотности:

связывающие  $\sigma$ -орбитали, в которых атомные орбитали перекрываются вдоль оси связи;

разрыхляющие  $\sigma^*$ -орбитали, которые имеют узловую плоскость, расположенную перпендикулярно направлению связи (эти орбитали разрыхляющие вследствие отталкивания между атомами);

связывающие  $\pi$ -орбитали, которые образуются в кратных связях в результате перекрывания  $p$  (или  $d$ )-орбиталей ( $\pi$ -орбитали антисимметричны относительно узла в плоскости молекулы; в случае сопряженных двойных связей электронный заряд делокализуется по всем сопряженным атомам);

разрыхляющие  $\pi^*$ -орбитали имеют дополнительную узловую плоскость, расположенную перпендикулярно к направлению связи (силы отталкивания невелики);

несвязывающие  $n$ -орбитали, которые заняты свободной парой электронов гетероатомов — O, N (эти орбитали имеют ту же форму и энергию, что и атомные орбитали, например  $n$ -орбиталь карбонильной группы является  $2p_y$ -орбиталью атома кислорода, а  $n$ -орбиталь в пиридине локализована у  $sp^2$ -гибризованного атома азота).

Для сопряженных систем, в которых свободная пара электронов гетероатома находится в сопряжении с  $\pi$ -электронами кольца, несвязывающая  $n$ -орбиталь гетероатома отсутствует. Такие орбитали, характерные, например, для пиррола, фурана или анилина, могут быть описаны как  $l$ -орбитали (орбитали свободной пары электронов).

**Возбужденные состояния, участвующие в фотохимических процессах.** Классификация возбужденных состояний в фотохимии основана на рассмотрении орбиталей, участвующих в одноэлектронных переходах [1, 47]. Например, переход электрона с занятой  $\pi$ -орбитали на  $\pi^*$ -орбиталь обозначается как  $\pi - \pi^*$ -переход, который в случае поглощения может быть обозначен  $\pi^* \leftarrow \pi$ , а для эмиссии  $\pi^* \rightarrow \pi$ . Образующееся состояние с одним электроном (и дыркой) на  $\pi$ -орбитали и одним электроном на разрыхляющей  $\pi^*$ -орбитали называется  $\pi, \pi^*$ -состоянием.

Так как для осуществления  $\sigma - \sigma^*$ - и  $n - \sigma^*$ -переходов необходима высокая энергия ( $\lambda \leq 200$  нм),  $\sigma, \sigma^*$ - и  $n, \sigma^*$ -состояния не играют большой роли в фотохимических реакциях красителей. Наиболее важны следующие состояния и переходы.

Состояния  $\pi, \pi^*$  возникают в результате  $\pi - \pi^*$ -переходов в олефиновых, ароматических и других  $\pi$ -электронных системах. Для  $\pi$ -электронных систем, содержащих развитую сопряженную цепь, различие между энергией основного и  $\pi, \pi^*$ -состояния относительно мало, так что  $\pi - \pi^*$ -переходы наблюдаются в ближней ультрафиолетовой и видимой области.  $\pi - \pi^*$ -переходы характеризуются

интенсивным поглощением с  $\epsilon_{\text{макс}} > 10^3$  и моментом перехода, параллельным плоскости молекулы. Согласно уравнению (VII.35)  $\pi, \pi^*$ -состояния имеют естественное время жизни от  $10^{-9}$  до  $10^{-7}$  с.

Так как  $\pi, \pi^*$ -состояние характеризуется значительным разделением электронного заряда и большой полярностью, полярные растворители понижают его энергию в большей степени, чем основного состояния. В связи с этим  $\pi - \pi^*$ -полосы поглощения при переходе от неполярного к полярному растворителю испытывают bathochromное смещение. Введение электронодонорных групп в  $\pi$ -электронную систему понижает энергию  $\pi, \pi^*$ -состояния и сдвигает  $\pi - \pi^*$ -переход в более длинноволновую область спектра. Этот эффект объясняет различную фотохимическую активность замещенных красителей, например в антрахиноновом ряду.

Состояния  $n, \pi^*$  возникают в результате  $n - \pi^*$ -переходов, при которых несвязывающие  $n$ -электроны, чаще всего атомов азота, кислорода или серы, переходят на разрыхляющую  $\pi^*$ -орбиталь. Состояния  $n, \pi^*$  наблюдаются, например, для групп  $C=O$ ,  $=N-$  или  $-NO_2$ . Так как относительная энергия  $n$ -электронов несколько выше, чем у  $\pi$ -электронов,  $n - \pi^*$ -переходы часто расположены в длинноволновой части полос, соответствующих  $\pi - \pi^*$ -переходу. Вероятность перехода  $n - \pi^*$ , момент перехода которого перпендикулярен плоскости молекулы, ниже, чем у  $\pi - \pi^*$ -перехода, при этом  $\epsilon_{\text{макс}} < 10^3$ , а естественное время жизни  $\tau_0 > 10^{-6}$  с. В кислой среде и в полярных растворителях происходит сдвиг  $n - \pi^*$ -полосы в коротковолновую область. Это объясняется образованием водородной связи между гетероатомом и растворителем в основном состоянии.

ПЗ-состояния, являющиеся результатом внутримолекулярного переноса заряда, могут наблюдаться в  $\pi$ -электронных системах R, содержащих одновременно как электронодонорные D (например, группы  $NH_2$ , OH), так и электроноакцепторные заместители A (например, группы CO,  $NO_2$ ). ПЗ-переход можно обозначить как  $D^+R^-A$ ,  $DR^+A^-$ ,  $D^+RA$  и  $DR^+A$  [46, 48]. Они характеризуются интенсивной полосой поглощения ( $\epsilon_{\text{макс}} > 10^4$ ), расположенной в значительно более длинноволновой области по сравнению с полосами поглощения соответствующих соединений, содержащих только один из заместителей — D или A. Изменение полярности растворителя (например, от углеводорода к спирту) приводит к большему bathochromному эффекту, чем в случае  $\pi - \pi^*$ -переходов. Это объясняется очень сильным снижением энергии. ПЗ-состояния, которое имеет большой постоянный дипольный момент. Следует принять во внимание, что появление длинноволновой полосы поглощения при введении заместителей в молекулу может свидетельствовать об образовании низколежащего ПЗ-состояния с иной реакционной способностью, чем в случае  $n, \pi^*$ - или  $\pi, \pi^*$ -состояний.

Кроме того, электронно-возбужденные состояния должны быть подразделены в соответствии с результирующим спиновым момен-

том неспаренных электронов на синглетные и триплетные. Вследствие различной реакционной способности синглетов и триплетов необходимо обсудить шесть типов возбужденных состояний в фотохимических реакциях красителей. Эти состояния различаются энергией, временем жизни и распределением электронной плотности. Во многих случаях избыточная энергия возбужденного состояния может являться единственной причиной специфичности фотохимической реакции. Однако существенную роль играет также значительное изменение связи между атомами, которое приводит к различному поведению основного и возбужденного состояний. Например, перемещение одного из  $n$ -электронов кислородного атома карбонильной группы в  $\pi^*$ -состояние приводит к увеличению электрофильного характера карбонильного кислорода по сравнению с невозбужденной группой  $C=O$ . Кроме того, особую роль в фотохимических реакциях приобретают триплетные состояния благодаря их большому времени жизни.

Как было показано на стр. 376 переходы между различными состояниями могут осуществляться путем внутренней и интеркомбинационной конверсии. Вероятность переходов увеличивается с уменьшением разности энергий электронных уровней. Поэтому взаимное расположение различных состояний в значительной степени влияет на реакционную способность возбужденной молекулы. Кроме этого, как было упомянуто выше, интеркомбинационный переход между синглетными и триплетными состояниями может происходить с большой скоростью. Для осуществления таких процессов необходимым условием является наличие спин-орбитального взаимодействия, которое приводит к смешению синглетных и триплетных состояний. Константа скорости интеркомбинационной конверсии может быть аппроксимирована выражением:

$$k_{ST} \propto \frac{\xi}{|E_S - E_T|} \quad (\text{VII.36})$$

Спин-орбитальное взаимодействие может возрасти в результате внутренних или внешних перестроек [49], например под действием парамагнитных частиц [50, 51], таких, как  $O_2$ , NO, или под влиянием тяжелого атома [характеризуемого членом  $\xi$  в уравнении (VII.36)], находящимся в самой молекуле или в соседней с ней [15, 52—57]. Кроме этого, небольшие различия в энергиях низшего возбужденного синглетного  $E_S$  и соответствующего триплетного состояния  $E_T$ , приводит к усилению спин-орбитального взаимодействия и повышает вероятность интеркомбинационной конверсии, которая характеризуется величиной  $k_{ST}$ .

Так как величина синглет-триплетного расщепления зависит от пространственного перекрытия участвующих в переходе орбиталей  $\psi_1$ ,  $\psi_2$  [59, 60], разница между энергиями синглета и триплета

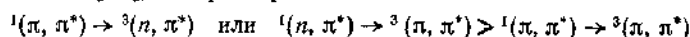
для  $n, \pi^*$ -состояний больше, чем в случае мало перекрывающихся  $n, \pi^*$ -состояний. Согласно уравнению

$$\Delta E(S_1 \rightarrow T_1) = \int \psi_2 \psi_1 \frac{[e^2]}{r_{12}} d\tau \quad (\text{VII. 37})$$

синглет-триплетное расщепление для родственных орбитальных возбуждений (например,  $\pi - \pi^*$ ) уменьшается с увеличением  $r_{12}$ , т. е. с увеличением пространства, имеющегося в распоряжении электронов, и соответственно с возрастанием размера молекул. Согласно уравнению (VII. 37) разность энергий  $\Delta E(S_1 \rightarrow T_1)$  между нижшим возбужденным ( $n, \pi^*$ ) синглетным и триплетным состоянием в случае нафталина [61] составляет 125,5 кДж/моль (30 ккал/моль),  $\tilde{\nu} = 13300 \text{ см}^{-1}$ , в то время как для соответствующих ( $n\pi^*$ )-состояний бензофенона она равна 20,9 кДж/моль (5 ккал/моль),  $\tilde{\nu} \approx 2000 \text{ см}^{-1}$  [62].

Величина  $\Delta E(S_1 \rightarrow T_1)$  в случае самого низкого по энергии  $n - \pi^*$ -перехода азароматических соединений (например, пиридина), почти в два раза больше, чем синглет-триплетное расщепление для  $n_0 - \pi^*$ -переходов молекул, содержащих карбонильные группы [59]. Для полиметинов синглет-триплетное расщепление соответствует волновому числу порядка  $10\,000 \text{ см}^{-1}$  и энергия его уменьшается с увеличением числа метиновых групп. В случае цианиновых красителей, имеющих длинную полиметиновую цепь (например, пинацианол), величина энергии синглет-триплетного расщепления низшего  $\pi - \pi^*$ -перехода уменьшается до 16,74 кДж/моль (4 ккал/моль),  $\tilde{\nu} \approx 2150 \text{ см}^{-1}$ .

Безызлучательные переходы подчиняются правилам симметрии:  $S_1 \rightarrow T_1$ -переходы происходят с большей скоростью по сравнению с соответствующими безызлучательными переходами в основное состояние. Более того, переходы между синглетными и триплетными состояниями одной и той же электронной конфигурации менее вероятны, чем аналогичные переходы между различными конфигурациями [63], например



Следует однако отметить, что для карбонильных соединений интеркомбинационные переходы очень быстры, так как  $n$ -орбиталь локализована на «тяжелом» атоме кислорода.

Итак, в фотохимических превращениях органических красителей основную роль играют следующие состояния.

${}^1(\pi, \pi^*)$ - и  ${}^3(\pi, \pi^*)$ -состояния. В то время как естественное время жизни  ${}^1(\pi, \pi^*)$  состояния равно  $10^{-9} - 10^{-7}$  с, а квантовый выход флуоресценции  $\phi_f \approx 0,5 - 0,05$ , естественное время жизни  ${}^3(\pi, \pi^*)$ -состояния составляет около 0,1—10 с с  $\phi_p \approx 0,5 - 0,05$ . Синглет-триплетное расщепление, величина которого в случае простых органических молекул обычно велика, для молекул красителей может достигать небольших значений вследствие большой де-

локализации орбиталей. Поэтому в соответствии с уравнением (VII. 36), для молекул красителей возможны большие по величине константы скорости интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние. Кроме этого, дополнительные  $n, \pi^*$ -состояния, как, например, в производных антрахинона, могут благоприятствовать интеркомбинационным переходам, и квантовый выход триплетов в этом случае почти равен единице.

${}^1(n, \pi^*)$ - и  ${}^3(n, \pi^*)$ -состояния. Значение естественного времени жизни  ${}^1(n, \pi^*)$ -состояния относительно велико ( $\tau_f > 10^{-6}$  с) из-за низкой вероятности перехода в это состояние. Более того, в результате слабого пространственного перекрывания  $n$ - и  $\pi$ -орбиталей различие между энергиями  ${}^1(n, \pi^*)$ - и  ${}^3(n, \pi^*)$ -состояний мало. Это приводит обычно к высокой скорости интеркомбинационной конверсии и низкому значению квантового выхода флуоресценции ( $\phi_f < 0,01$ ). Квантовый выход фосфоресценции, за который ответственно  ${}^3(n, \pi^*)$ -состояние, обладающее большим естественным временем жизни  $\tau_p \approx 10^{-3}$  с, равен  $\phi_p \approx 0,5 - 0,05$ . Состояние  ${}^3(n, \pi^*)$  очень реакционноспособно, что связано не только с его большим временем жизни, но и [по аналогии с  ${}^1(n, \pi^*)$ -состоянием] со значительной локализацией неспаренных электронов. Такие триплеты реагируют подобно свободным радикалам. Поэтому в случае красителей, самое нижнее состояние которых  ${}^3(n, \pi^*)$ , может осуществляться иной путь фотохимической реакции по сравнению с аналогичными красителями с  ${}^3(\pi, \pi^*)$ -состоянием. Так как на взаимное расположение  $n, \pi^*$ - и  $\pi, \pi^*$ -состояний оказывает влияние среда и характер заместителей, фотохимическое поведение молекулы может в корне меняться при небольших изменениях ее строения и природы растворителей. В связи с этим следует также принять во внимание, что включение  $n, \pi^*$ -состояния между  ${}^1(\pi, \pi^*)$  и  ${}^3(\pi, \pi^*)$  делает вероятным синглет-триплетный переход из  ${}^1(\pi, \pi^*)$  в  ${}^3(\pi, \pi^*)$ .

${}^1(\text{ПЗ})$ - и  ${}^3(\text{ПЗ})$ -состояния. Состояния с переносом заряда должны учитываться в том случае, если  $\pi$ -электронная система содержит одновременно сильные электронодонорные и электроакцепторные группы. Интенсивная полоса поглощения таких систем располагается в более длинноволновой области, чем у соответствующих соединений, содержащих только донорную или акцепторную группу. Различие между энергиями  ${}^1(\text{ПЗ})$ - и  ${}^3(\text{ПЗ})$ -состояний такое же, как и в случае  $n, \pi^*$ -состояний. В противоположность гипсохромному эффекту  $n, \pi^*$ -состояний при переходе от неполярных к полярным растворителям ПЗ-переходы при увеличении полярности растворителя сдвигаются в длинноволновую область. Этот эффект дает возможность воздействовать на направление фотохимической реакции путем изменения характера растворителя и достижения таким образом значительного отличия в реакционной способности ПЗ- и  $n, \pi^*$ -состояний. Например, реакция переноса водорода карбонильных соединений, идущая за счет реакционных электрофильных  $n, \pi^*$ -состояний, может быть подавлена,

если самым низким триплетом становится ПЗ-состояние, которое характеризуется противоположным распределением электронов на карбонильной группе [48].

**Диаграммы энергетических уровней.** Для обсуждения активности соединения в фотореакциях необходимо иметь подробную информацию об энергии, времени жизни различных состояний и путях их возникновения. Как было показано выше, необходимые данные могут быть получены: из спектров поглощения, например, время жизни  $\tau_0$  из уравнения (VII. 35), энергия синглетного со-

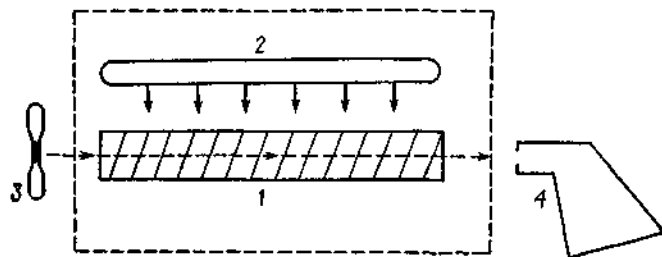


Рис. VII. 4. Принципиальная схема установки флеш-фотолиза:

1 — реакционный сосуд; 2 — импульсная лампа; 3 — источник зондирующего пучка света; 4 — спектрограф.

стояния из 0—0-полосы, данные о реакционных  $n, \pi^*$ ,  $\pi, \pi^*$ - или ПЗ-состояниях при изучении влияния растворителя на положение полосы поглощения; из спектров флуоресценции и фосфоресценции (например, энергии триплетных состояний); из поляризованных спектров люминесценции [64—67] или путем измерения квантового выхода флуоресценции (например, квантовый выход триплета при использовании для некоторых соединений приближенного соотношения  $\phi_T \approx 1 - \phi_f$  [68]).

Важнейшим инструментальным методом непосредственного обнаружения триплетных состояний в растворе является импульсная спектроскопия (или флеш-фотолиз). В этом методе (рис. VII. 4), впервые использованном Норришем и Портером [69—71], под действием интенсивной вспышки большая часть молекул возбуждается на высшие синглетные уровни, а затем путем интеркомбинационной конверсии переходят в низшее триплетное состояние. Так как триплет-триплетные переходы имеют высокую интенсивность, то при отсутствии нежелательных продуктов фотолиза можно измерить спектр триплета, используя зондирующий пучок света низкой интенсивности, спустя  $10^{-5}$  с после фотолитической вспышки. Измерение падения оптической плотности  $D$  триплет-триплетного поглощения во времени позволяет провести кинетические исследования исчезновения триплета (например, рассчитать время жизни триплетного состояния [72]), а также изучить влияние concentra-

ции тушителей [Q]. Абсолютные константы скорости в случае реакций первого порядка можно определить из зависимости  $\lg D$  — время [см. уравнение (VII. 28)]. В случае реакции исчезновения второго порядка математическая обработка зависимостей  $1/D$  от времени дает значение относительных констант скорости  $k/k_e$  (см. уравнение (VII. 29)). В жидких растворах триплетные состояния обычно дезактивируются безызлучательным путем (например, без фосфоресцентной эмиссии) в результате процесса тушения псевдопервого порядка [46, 73] и бимолекулярного, контролируемого диф-

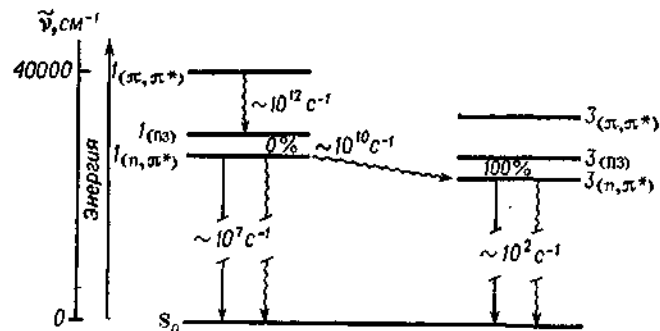


Рис. VII. 5. Диаграмма энергетических уровней на примере раствора *n*-аминобензофена в циклогексане.

фузией, процесса тушения под влиянием примесей. Уравнение общей скорости тушения триплетных состояний имеет вид:

$$-\frac{d[T_1]}{dt} = k_1 [T_1] + k_q [T_1] [Q] \quad (\text{VII. 38})$$

Константа скорости контролируемой диффузией реакции  $k_q = 8RT/3000\eta$  ( $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ), где  $R$  — газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура,  $\eta$  — вязкость (в П). Значение  $k_q$  для широкого интервала  $\eta$  равно  $10^9$ — $10^{10}$  л/(моль · с). Подставляя значение  $k_q$  в выражение константы скорости второго порядка  $k/k_e$ , найденной с помощью метода импульсной спектроскопии, можно определить молярный коэффициент экстинкции триплет-триплетных переходов. Кроме этого, одновременное измерение исчезновения  $S_0$  дает возможность оценить концентрацию триплетов.

С помощью лазера было определено время жизни триплетного состояния безметаллового фталоцианина, которое при комнатной температуре составляет около  $10^{-6}$  с [77].

Более детальное обсуждение методов получения всех данных, необходимых для построения диаграммы состояний, выходит за рамки этой главы. Дополнительные сведения можно получить в работах [2, 4, 76, 78—83]. Некоторые специальные проблемы будут обсуждены в последующих разделах. На рис. VII. 5 в качестве

примера дается только окончательная диаграмма энергетических уровней.

В диаграммах состояний энергия низшего колебательного уровня электронно-возбужденного состояния изображается горизонтальной линией по отношению к энергии самого нижнего колебательного уровня основного состояния. Энергия основного состояния принимается за нуль. Синглетные и триплетные состояния изображаются отдельно по возможности с указанием известных значений констант скорости [или времени жизни, уравнение (VII. 34)] излучательных и безызлучательных переходов, а также относительной заселенности различных состояний. Такие данные позволяют предсказать, из какого состояния может начаться фотохимическая реакция, или объяснить, почему данные обстоятельства благоприятствуют течению фотореакции. В фотохимическом исследовании огромную важность представляет получение подобных данных в наиболее полном виде и для всех интересующих соединений. В связи с этим целью многих работ по фотохимии красителей в растворе является комплексное исследование энергии, времени жизни и заселенности электронно-возбужденных состояний с помощью различных упомянутых выше методов.

## ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КРАСИТЕЛЕЙ В РАСТВОРЕ

### ФОТОВЫЦВЕТЕНИЕ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Поиск путей предотвращения разрушающего воздействия света на красители и окрашенные субстраты требует полного понимания фотохимического поведения самих красителей. Со времени первых количественных исследований фотовыцветания окрашенных материалов, проведенных свыше 150 лет назад Бенкрофтом, получены новые данные, касающиеся условий выцветания и влияния на этот процесс природы субстрата, химической структуры красителя и т. д. [6, 85—90]. Однако следует учесть, что сложность процесса выцветания и многообразие переменных факторов, действующих на него, создают ряд трудностей при выявлении детального механизма фотохимических реакций красителей. Успешное изучение различных фотореакций возможно только при упрощении условий их проведения. В связи с этим большая часть наших знаний о фотохимическом поведении красителей и окрашенных материалов является результатом изучения фотореакций простых модельных систем.

В качестве моделей сложных красителей выбираются более простые молекулы, например, модельными соединениями в случае кубовых красителей являются бензофенон и простые производные антрахинона [91—95]. Такие соединения растворяются в модельных органических растворителях, химические свойства которых пытаются приблизить к свойствам волокон. Применение модель-

ных субстратов позволяет уменьшить трудности, связанные с изучением реакций в твердой фазе. Нет сомнений, что в некоторых случаях поведение красителей в модельных органических растворителях и в субстратах, используемых в практике, различно. Например, в исследованиях [96—98] не было выявлено никакого подобию между фотохимическим поведением аминантрахинонов в этилацетатных растворах и в пленках на основе ацетата целлюлозы. В связи с этим возник вопрос о правомерности использования этилового спирта в качестве моделей целлюлозы в фотохимических системах, содержащих кубовые красители [99].

Тем не менее наши знания в области фотохимии красителей значительно возросли благодаря изучению их фотохимических превращений в растворе. Например, были получены важные данные о механизме выцветания окрашенных тканей, а также выявлена связь между строением красителей и их активностью в процессах фотодеструкции субстратов.

Остер с сотрудниками [100—103] впервые показал, что химически активным состоянием во многих фотохимических реакциях красителей является долгоживущее триплетное состояние. В настоящее время реальность этого вывода не вызывает никаких сомнений, так как сделавший эпоху метод импульсной спектроскопии Норриша и Портера позволил получить прямое доказательство образования триплетов красителей в растворе путем наблюдения триплет-триплетных поглощений. Из данных, полученных при изучении органических молекул в обычных жидких растворах с помощью флеш-фотолиза, Портер и Виндзор [75, 104, 105] в 1954 г. постулировали, что образование триплетного состояния — это «явление общего характера для большинства соединений». В дальнейшем было доказано, что решающий фактор многих фотохимических органических реакций в растворе — это образование триплетных состояний с временем жизни около 0,1 мс. Триплеты можно обнаружить для ароматических углеводородов [72], хлорофилла [106, 107], Флуоресцеина [108—110], Эозина [111], Люмифлавина [112] и Ретена [113]. Через триплетные состояния протекают и другие фотохимические реакции, например, фотовосстановление Рибофлавина или фотопревращения кетонов и хинонов в растворах [80, 114—120].

Вероятно, эти закономерности могут быть перенесены на более сложные системы, например красители на субстратах, и открыты пути для разработки методов повышения светопрочности красителей и подавления фотодеструкции волокон. Так, фотовыцветание Рибофлавина в водных растворах в отсутствие кислорода воздуха замедляется под действием иодистого калия в результате эффективного тушения промежуточных триплетных состояний красителя [119]. В некоторых случаях скорость фотовыцветания можно уменьшить путем образования комплексов с переносом заряда между красителем и специально добавляемым соединением [120]. С

другой стороны, если известен тип реакционного состояния, ответственного за фотореакцию, процесс фотодеструктивного воздействия красителя на волокно можно остановить путем введения в молекулу красителя заместителей, изменяющих, например, относительное расположение уровней  $^3(\pi, \pi^*)$  и  $^3(n, \pi^*)$  [121].

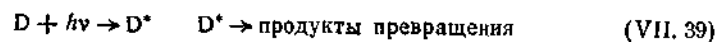
Следует отметить, что до интенсивных исследований, начатых в 50-х годах Остером с сотрудниками, работы по фотохимии красителей в растворе носили случайный характер [85, 122]. Работы Остера до сих пор помогают объяснить механизмы основных фотореакций красителей. Они привели к открытию сенсibilизируемых красителями процессов фотополимеризации [127—130], лежащих в основе создания рельефных изображений [103], а также представляют большой интерес для биологии.

### ТИПЫ ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Существуют различные фотохимические реакции, способные приводить к разложению красителя (см., например, обзоры по этому вопросу [87, 131]). Так как молекулы красителей обычно находятся в контакте с другими соединениями, следует рассматривать не только процесс фотообесцвечивания самого красителя, но и прежде всего возможность протекания реакций с другими веществами, присутствующими в системе. Такие химические реакции могут включать восстановление, окисление, процессы возникновения свободных радикалов и т. д. Реакция может начинаться с первых  $n, \pi^*$  или  $\pi, \pi^*$  возбужденных синглетных и триплетных состояний. В связи с этим интересно отметить, что уже в 1819 г. Бенкрофт [84] пришел к заключению, что фотовыцветание является следствием процессов окисления или восстановления. В настоящее время при рассмотрении фотовыцветания следует учитывать не только поглощение света красителем, но и фотовозбуждение других присутствующих в системе соединений, которое может привести к фоторазложению красителей. В связи с этим необходимо обсудить следующие типы фотореакций.

#### Внутримолекулярная фотореакция

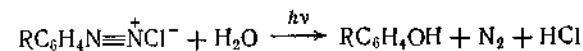
В этой реакции, схема которой может быть представлена уравнением



не происходит взаимодействия красителя с каким-либо другим веществом. Фоторазложение в результате неустойчивости возбужденных молекул не является общим процессом разрушения кра-

сителей, адсорбированных на волокнах и других субстратах. Однако по этому механизму идет фоторазложение diaзосоединений, лежащее в основе процессов получения изображения — diaзотипии [131—139, 139a]\*.

При поглощении солями diaзония кванта света наблюдается исчезновение желтой окраски, характерной для светочувствительного diaзосоединения, и выделение азота. При этом образуются бесцветные продукты разложения, строение которых в случае применения растворов солей diaзония было изучено в работе [140]. Уменьшение концентрации diaзосоединения происходит в соответствии с кинетическим законом первого порядка, и процесс разложения может быть описан уравнениями (VII. 15) и (VII. 20). Квантовый выход не зависит от концентрации diaзосоединения и изменяется от 0,2 до 1 [141]. В присутствии воды облучение приводит к образованию фенолов по уравнению:



В некоторых diaзотипных материалах образовавшийся фенол используется в качестве азокomпоненты для получения изображения с другими или тем же diaзосоединением (негативный процесс). В большинстве применяемых на практике diaзотипных материалов проявление изображения основано на взаимодействии неразложившегося diaзосоединения с фенольными азокomпонентами (позитивный процесс).

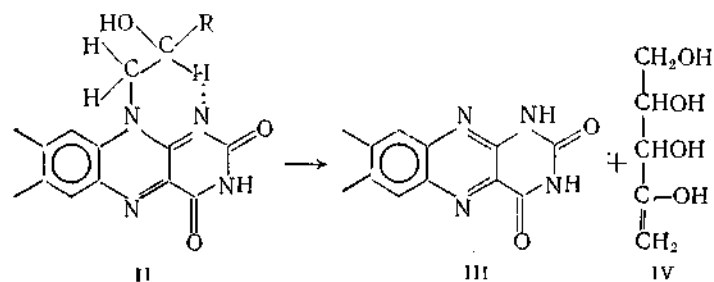
Другим примером внутримолекулярных реакций, имеющих общий характер, может служить фотохимическая *цис-транс*-изомеризация. Характерной особенностью этой молекулярной перегруппировки, протекающей через триплетное состояние, является разрыв  $\pi$ -связи в молекуле и поворот вокруг  $\sigma$ -связи без какого-либо нарушения электронного распределения. К таким реакциям относятся *цис-транс*-изомеризация Индиго, азосоединений [134, 142—145] или цианиновых красителей при низких температурах [146]. Превращение *цис*-конфигурации в *транс*-форму под действием видимого света имеет большое значение в природе. Зрительный пурпур или родопсин представляет собой соединение 11-*цис*-ретинина (альдегида витамина А) с белком (опсином). При действии света на хромофорную систему 11-*цис*-ретинина он превращается в полностью *транс*-ретинин. За этим первичным процессом следует серия реакций, приводящих к отделению хромофора

\* См. также Динабург М. С. Светочувствительные diaзосоединения и их применение. Изд. «Химия», М.—Л., 1964; Юрре Т. А., Шабуров В. В., Ельцов А. В. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1974, т. 19, № 4, с. 412 — *Прим. редактора*.





соответствии с работой [188] реакция разрыва может быть рассмотрена как случай фотоэлиминирования [1], который характерен для альдегидов и кетонов, содержащих водородный атом в  $\gamma$ -положении, а также для амидов (расщепление Норриша). Эта реакция может также протекать через интермедиат с шестичленным кольцом II, дальнейшее превращение которого приводит к образованию енола (1-деоксирибулозы) IV и люмихрома III:



Замещение двух водородных атомов в 2'-положении боковой цепи дейтерием заметно уменьшает скорость фотолиза. Это согласуется с рассматриваемым механизмом.

С помощью тушителей (KI) и метода флеш-фотолиза можно показать, что фотообесцвечивание Рибофлавина и мононуклеотида флавина в отсутствие кислорода протекает через долгоживущее низшее триплетное возбужденное состояние [80, 119, 188—190]. Частичное тушение флуоресценции под действием KI и фенола происходит в значительно меньшей степени, чем замедление скорости обесцвечивания в анаэробных условиях. С другой стороны, Сонг и Метцлер [188] обнаружили, что уменьшение скоростей фотообесцвечивания и флуоресценции в случае спиртовых растворов имеет сходный порядок. На основании этого они пришли к выводу, что в определенных условиях активным состоянием при фотолизе Рибофлавина может быть также синглет, т. е. возможны два пути фотообесцвечивания с участием синглетного (в этиловом спирте) и триплетного (в воде) состояний. Для уточнения механизма реакции необходимы дальнейшие исследования.

Очевидно, к аналогичному типу реакции относится обратимое фотообесцвечивание Метиленового синего в фосфатных и боратных буферных растворах в отсутствие восстановителей. По всей вероятности третичные аминогруппы в этом случае выступают в роли электронодонорных остатков подобно рибитильной группе [191—193].

К внутримолекулярным фотореакциям относятся также обратимые изменения цвета красителей, называемые фотохромными. Считают [194], что для фотохромных переходов под действием све-

та характерно образование устойчивых с точки зрения квантовой механики, но термодинамически нестабильных состояний. Этот процесс, описываемый уравнением (VII.40), представлен схематически на рис. VII.6.



Часто обратимый процесс сопровождается необратимой реакцией образования термодинамически устойчивого продукта Y.

Вследствие медленной скорости обратного перехода фотохромные красители имеют низкую светопрочность. С другой стороны, в случае быстрой реакции перехода от X к D существует возможность повышения светопрочности. Такой эффект может иметь место прежде всего для соединений, в которых скорость дезактивации возбужденного синглетного или триплетного состояний путем быстрого перехода в фототропные формы настолько высока, что начало любой другой фотохимической реакции из возбужденного состояния невозможно (см. стр. 378). Первый обзор по фотохромии был написан еще Марквальдом [195]. Уже тогда было установлено, что фотохромные превращения в растворе и твердом

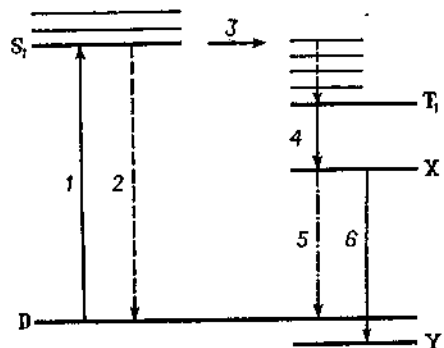


Рис. VII.6. Упрощенная диаграмма энергетических уровней, иллюстрирующая фотохромные переходы:

1 — возбуждение в  $S_1$ ; 2 — излучательная и (или) безизлучательная дезактивация; 3 — интеркомбинационная конверсия  $S_1 \rightarrow T_1$ ; 4 — переход в фотохромные формы X; 5 — переход из X в D; 6 — необратимый переход в Y.

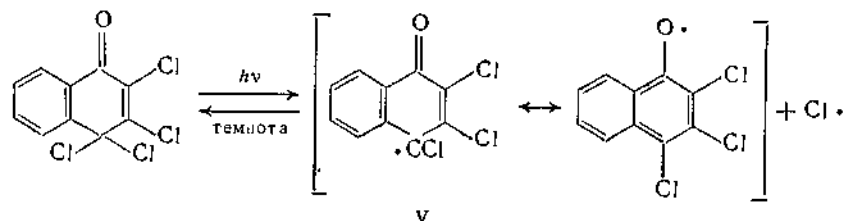
состоянии могут протекать по различным механизмам. Обратимое изменение цвета может происходить в результате таутомерных переходов, раскрытия кольца, *цис-транс*-изомеризации или образования свободных радикалов, стереоизомерных превращений, образования агрегатов и других реакций (см. обзоры [94, 194, 196, 197]\*).

В качестве примера можно привести фотохромные превращения тетрахлор-1-оксодигидронафталина (V) в твердых растворах при низких температурах [198] или метанольных растворов хлорофилла [199—201], которые включают процесс образования

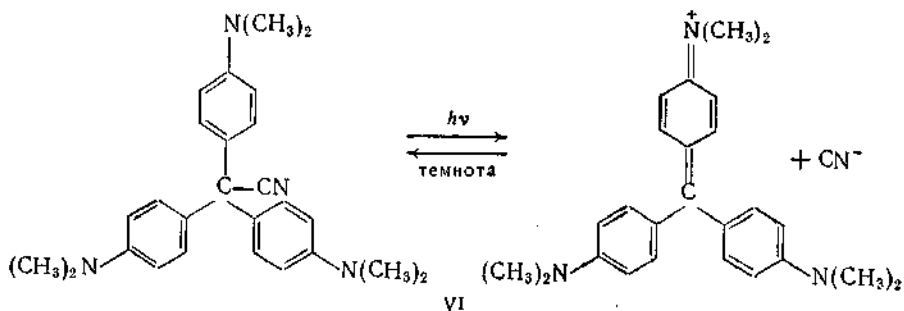
\* См. также Герулайтис Ю. Н., Королев А. И., ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1966, т. 11, № 1, с. 78; Барачевский В. А., Гальберштам М. А., Герасименко Ю. Е., Герулайтис Ю. Н. Там же, 1974, т. 19, № 1, с. 85; Барачевский В. А. Там же, 1974, т. 19, № 4, с. 423. — Прим. редактора.



свободных радикалов:

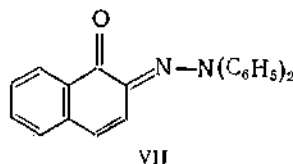


Ниже представлены фотохромные переходы трифенилметановых красителей, идущие в спиртовых средах [202]:



Квантовый выход этих фотореакций близок к единице [203—205], что свидетельствует об отсутствии каких-либо излучательных или безызлучательных процессов между D и X [уравнение (VII. 40)]. Фотохромная реакция водных растворов лейкосульфита Парафуксина может быть использована в качестве дозиметра УФ-части солнечного света [194].

Фотоизомеризация 1,2-нафтохинон-2-дифенилгидразона (VII) по формальным признакам подобна фотохимическому превращению фитохрома:

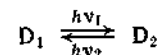


При поглощении в полярных (этиловый спирт) или неполярных растворителях наблюдается переход одной изомерной формы с  $\lambda_{\text{макс}} = 480$  нм в другую с  $\lambda_{\text{макс}} = 550$  нм [206]. В темноте фоторавновесие сдвигается в обратную сторону, достигая обычной темновой равновесной концентрации с 98%  $D_{480}$  в этиловом спирте и 84%  $D_{480}$  в смеси метилциклогексанона с изогексаном. При облучении в области максимума полосы поглощения форма  $D_{550}$  превра-

щается в  $D_{480}$ , т. е. имеет место процесс, аналогичный превращению фитохрома (P).



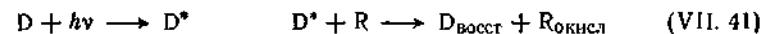
Такое обратимое изменение цвета, происходящее под действием облучения в полосе поглощения фотохромных форм, называется вторичной фотохромией [194, 207]. Это явление иногда может приводить к повышению светостойкости красителей на тканях [208], так как обратимая фотореакция



исключает другие необратимые фотохимические процессы. Исследования подобных явлений представляют практический интерес с точки зрения применения фототропных красителей для быстродействующих фотохимических элементов памяти со стиранием изображения [209], а также для автоматических светофильтров переменной плотности [101].

### Фотовосстановление

**Общие закономерности.** Фотовосстановление возбужденных молекул красителя под действием определенных соединений, присутствующих в системе в качестве растворителя или растворенного вещества, является довольно часто наблюдаемым процессом. Окисление таких соединений сопровождается одновременным восстановлением и фотообесцвечиванием красителя. Подобные процессы схематически могут быть представлены уравнением:

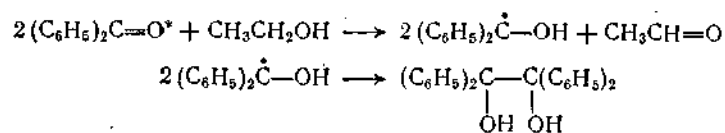


Реакция, приводящая к фотовосстановлению, включает перенос электрона или атома водорода от восстановителя (электронодонорный агент) к красителю:



Как для переноса атома водорода (который может рассматриваться как перенос электрона с последующим присоединением протона), так и для переноса электрона необходим электрофильный центр в молекуле, подвергающейся восстановлению. Классический пример фотовосстановления в соответствии с последним из представленных уравнений — это реакция образования бензопинакона при облучении спиртового раствора бензофенона. В результате

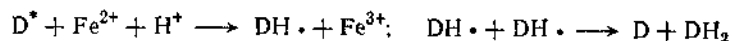
фотовосстановления образуются кетильные радикалы, которые димеризуются в конечный продукт [210, 211]:



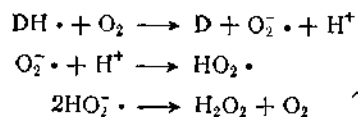
Для фотообесцвечивания красителя обычно требуется два атома водорода (или два электрона и два протона), присоединение которых происходит по двойной связи сопряженной системы красителя:



Наряду с этим в биохимии хорошо известны процессы восстановления, протекающие в одну двухэлектронную стадию, хотя эти реакции экспериментально нелегко идентифицировать. Фотовосстановление красителей, например Рибофлавина [80, 189], протекает в две одноэлектронные стадии. В таких реакциях в результате одноэлектронного переноса образуется семихинон  $\text{DH}\cdot$ , который путем диспропорционирования превращается в лейкоформу красителя. Например, при применении одноэлектронного восстановителя, такого как  $\text{Fe}^{2+}$ , общая схема превращений может быть представлена следующим образом



В некоторых случаях процесс восстановления красителя может стать обратимым под действием перекиси водорода или кислорода воздуха:



Так как в результате таких явлений квантовый выход фотовосстановительного обесцвечивания резко падает, участие кислорода в реакции легко выявить с помощью кинетических исследований [8, 212].

Для ряда комбинаций красителей с восстановителями обратная реакция окисления фотовосстановленной формы красителя может быть настолько быстрой, что процесс фотообесцвечивания вообще не наблюдается. Примером может служить смесь Тионина и ионов двухвалентного железа. В этом случае при облучении светом устанавливается равновесие между процессом фотовосстановления красителя ионами  $\text{Fe}^{2+}$  и быстрой темновой реакцией окисления ионами  $\text{Fe}^{3+}$  [127, 213]. Скорость фотообесцвечивания можно повысить путем связывания ионов трехвалентного железа ионами фтора в комплексный анион  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  [214—216].

**Термодинамический контроль реакции.** Течение окислительно-восстановительной реакции, идущей в темноте или под действием света, зависит от изменения свободной энергии процесса  $\Delta G$  и свободной энергии активации  $\Delta G^\ddagger$ . Согласно этим параметрам реакции можно подразделить на два типа [217].

В случае термодинамически невыгодных реакций разность свободных энергий должна покрываться энергией поглощенного света. Как было показано на стр. 366, энергия видимого света эквивалентна 167,4—251,0 кДж/моль (40—60 ккал/моль) и таким образом поставленное условие выполнимо. Однако следует отметить, что скорость обратной реакции при малой величине свободной энергии активации  $\Delta G^\ddagger$  может быть достаточно большой. Это может исказить и даже предотвратить фотовосстановление.

В противном случае, когда  $\Delta G < 0$ , реакция протекает самопроизвольно. Малая скорость реакции может объясняться высокими значениями свободной энергии активации  $\Delta G^\ddagger$ . Поглощенная красителем световая энергия понижает  $\Delta G^\ddagger$  и таким образом играет роль катализатора процесса.

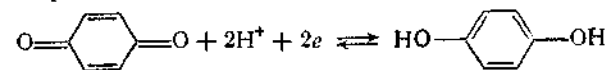
Методы оценки значений  $\Delta G^\ddagger$  окислительно-восстановительных реакций описаны в работах [80, 218]. Значение  $\Delta G$  можно рассчитать по потенциалу реагирующей системы в точке полуэквивалентности. Если  $E_D$  — редокс-потенциал красителя, а  $E_R$  — соответствующий потенциал восстановителя, то в общем случае изменение свободной энергии реакции можно представить уравнением:

$$\Delta G = 2F(E_R - E_D) \quad (\text{VII. 42})$$

где  $F$  — число Фарадея.

Из уравнения видно, что  $\Delta G < 0$ , если  $E_D > E_R$ , и  $\Delta G > 0$ , если  $E_D < E_R$ .

Значения потенциала в точке полуэквивалентности различных неорганических и органических систем, которые сведены в таблицы [219], зависят от кислотности среды и отношения концентраций окисленной и восстановленной форм. Например, для равновесия хинон-гидрохинон



величина потенциала определяется уравнением:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln [\text{H}^+] + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{хинон}]}{[\text{гидрохинон}]} \quad (\text{VII. 43})$$

$$E = E^0 + 0,0512 \lg [\text{H}^+] + 0,02956 \lg \frac{[\text{хинон}]}{[\text{гидрохинон}]} \quad (\text{VII. 44})$$

Здесь  $E^0$  представляет собой стандартный потенциал, если активность каждой компоненты равна единице. При постоянном отношении окисленной и восстановленной форм (например,  $[\text{хинон}] = [\text{гидрохинон}]$ ) редокс-потенциал уменьшается с повышением pH.

Это означает, что для того, чтобы решить  $\Delta G > 0$  или  $\Delta G < 0$ , систему краситель — восстановитель (или окислитель) необходимо рассматривать при определенном значении pH. На рис. VII.7 на примере некоторых красителей и восстановителей приведены зависимости редокс-потенциалов от pH. Из рисунка видно, что красители должны восстанавливаться водородом в присутствии подходящего катализатора, так как  $E_{H_2/H^+} < E_D$ . Метиленовый синий и Тионин имеют высокие значения редокс-потенциалов, и поэтому восстановление начинается или ускоряется в присутствии слабых восстановителей, которые имеют  $E_R < E_D$ . Такой случай относится к реакциям второго типа, например восстановление Метиленового синего аскорбиновой кислотой при pH ниже 4 [220]. Энергия поглощенного света должна уменьшать  $\Delta G^\ddagger$ . В нейтральных растворах реакция второго типа переходит в реакцию первого типа вследствие более высокого значения редокс-потенциала аскорбиновой кислоты ( $E_R > E_D$ ). Однако при поглощении видимого света редокс-потенциал красителя возрастает и становится большим, чем редокс-потенциал аскорбиновой кислоты. В результате этого происходит быстрое фотовосстановление красителя. Условие  $\Delta G > 0$  должно приводить к медленной обратной реакции. Прежде всего окисление лейкоформы Метиленового синего наблюдается в присутствии кислорода воздуха. Этот процесс происходит за короткое время и может быть ускорен под действием ближнего УФ-облучения, поглощаемого лейкоформой красителя.

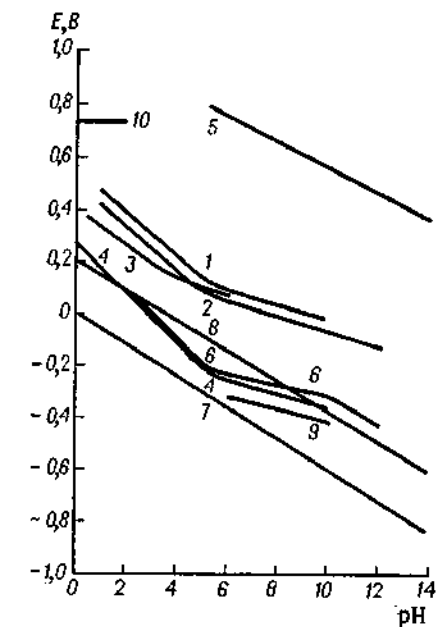


Рис. VII.7. Зависимость значения редокс-потенциала в точке полуживленности от pH:

1 — Тионин; 2 — Метиленовый синий; 3 — аскорбиновая кислота; 4 — Сафранин; 5 — кислород; 6 — Рибофлавин; 7 —  $(H_2-N^+)$ ; 8 — этиловый спирт; 9 —  $(НАДН-НАД^+)$ ; 10 —  $(Fe^{2+}-Fe^{3+})$ .

Остером [127] было установлено общее правило, которое гласит, что с энергетической точки зрения реакция фотовосстановления ( $\Delta G > 0$ ) под действием видимого света возможна в том случае, если редокс-потенциал красителя лежит не более чем на 1 эВ ниже, чем редокс-потенциал восстановителя.

Важность этого правила можно наглядно иллюстрировать на примере системы Тионин — ионы двухвалентного железа, которая

относится к реакциям первого типа. Ионы  $Fe^{2+}$  имеют более высокий редокс-потенциал, чем Тионин. При pH 1  $\Delta G = 2F(0,75 - 0,5) = 47,7$  кДж (11,4 ккал) в расчете на моль  $Fe^{2+}$  и, следовательно, ионы двухвалентного железа не способны обесцвечивать Тионин в темноте. Однако при поглощении видимого света редокс-потенциал красителя становится выше редокс-потенциала системы  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ . Как было указано, реакция фотовосстановления может нарушаться темновым процессом, т. е. реакцией окисления семихинона и лейкотионина под действием  $Fe^{3+}$ , как следствие того, что  $\Delta G > 0$ , а  $\Delta G^\ddagger$  мало.

Несмотря на то что  $\Delta G < 0$ , Тионин не способен восстанавливаться сульфитом в кислой среде во всем интервале pH вследствие высокого значения  $\Delta G^\ddagger$ . Однако фотовосстановление имеет место [217]. Рибофлавин восстанавливается под действием восстановленной формы никотинадениндинуклеотида (НАДН) в темноте и еще лучше при облучении [177, 221, 222]. Вследствие быстрой обратной реакции ( $\Delta G^\ddagger$  мало,  $\Delta G > 0$ ) аскорбиновая кислота не восстанавливает Рибофлавин в анаэробных условиях [223]. Однако в присутствии кислорода воздуха аскорбиновая кислота окисляется, очевидно, в результате выраженной способности фотовосстановленной формы Рибофлавина к окислению кислородом [224]. В этой реакции краситель действует как сенсibilизатор окисления аскорбиновой кислоты. Фотовосстановление Рибофлавина спиртами, понами двухвалентного железа изучалось в работах [80, 178, 181, 225—227]. В качестве восстановителя использовалась также этилендиаминтетрауксусная кислота [228, 229]. Реакция фотовосстановления Профлавина аллилтиомочевинной описана в работах [116, 230].

Метиленовый синий, Тионин и Сафранин фотовосстанавливаются в присутствии хлористого олова в кислой среде ( $\Delta G < 0$ ) [127]. Окрашенная форма красителей регенерируется при добавлении перекиси водорода и даже в отсутствие кислорода при облучении ближним УФ-светом, который поглощается восстановленными формами красителей.

Фотовосстановление Метиленового синего легко протекает также под действием этилендиаминтетрауксусной кислоты [101], которая расходуется в процессе реакции. Эозин [100] и акридиновые красители [115] хорошо восстанавливаются под действием света аллилтиомочевинной.

Интересно отметить, что действие света может в некоторых случаях значительно увеличить редокс-потенциал красителей, если в качестве субстрата использовать высокомолекулярное соединение. Например, Акрифлавин и Бенгальский розовый, не подвергающиеся фотовосстановлению аскорбиновой кислотой вследствие очень низкого значения их редокс-потенциала ( $\Delta G > 0$ ), фотообесцвечиваются в среде определенных полимеров [124, 125, 231].

Бенгальский розовый в несвязанном состоянии фотовосстанавливается только хлористым хромом — сильным восстановителем.

Трифенилметановые красители.— Кристаллический фиолетовый, Этиловый фиолетовый и отчасти Малахитовый зеленый, которые вообще не подвергаются фотовосстановлению, можно восстановить аскорбиновой кислотой при облучении в полимерных субстратах [232]. В противоположность свободным красителям квантовый выход фотовосстановления в этих случаях повышается с увеличением концентрации красителя. Эти наблюдения, по-видимому, очень интересны в связи с тем, что в растениях хлорофилл существует в связанном состоянии. Указанные различия в поведении красителей в растворах и связанном виде следует учитывать при изучении свойств хлорофилла. Например, хлорофилл, растворенный во влажном пиридине, обратимо фотовосстанавливается с образованием промежуточного продукта розового цвета, который, возможно, образуется также в бактериях и морских водорослях (реакция Красновского [233]) [122, 234]. При связывании водорастворимого производного хлорофиллина *a* [235] в полимере наблюдается значительное ускорение фотовосстановления [234].

**Значение процессов фотовосстановления.** Из приведенных примеров видно, что знание редокс-потенциалов красителей и восстановителей в различных условиях, т. е.  $\Delta G$ , и оценка  $\Delta G^\ddagger$  имеют большое значение для описания реакционной способности фотовосстанавливаемых систем. Необходимо учитывать также, что краситель в восстановленном состоянии может выступать в роли сильного восстановителя. Такая повышенная восстановительная способность может быть объяснена из уравнения (VII. 45) как результат уменьшения отношения [окислитель]/[восстановитель] и таким образом понижения редокс-потенциала

$$E = E_0 + 0,0512 \lg [H^+] + 0,02956 \lg \frac{[\text{окислитель}]}{[\text{восстановитель}]} \quad (\text{VII. 45})$$

Поэтому восстановленная форма красителя стремится к отдаче электронов другим соединениям и к обратному переходу в окисленное состояние, которое может быть вновь восстановлено. Примером такой реакции является разложение перекиси водорода под действием лейкотионина.

Образование свободных радикалов при фотовосстановлении красителя может иметь большое значение для процессов полимеризации [128]. Так, полимеризацию водорастворимого винильного мономера можно провести в присутствии Бенгальского розового и мягкого восстановителя при облучении видимым светом [125, 236]. Образование короткоживущих радикалов можно обнаружить при флеш-фотолизе. Например, для водных растворов Эозина Цвиккер и Гроссвайнер [237] зарегистрировали соответствующие моноанион-радикал и дианион. Такие же короткоживущие промежуточные частицы радикального характера могут быть обнаружены при фо-

товосстановлении Эозина этиловым спиртом [111, 238] или фенолом [239], а также при фотореакции между Эозином и аминокислотами или протеинами [240]. Радикалы, возникающие в результате переноса электрона или водорода от растворителя или растворенного вещества к красителю, найдены при изучении фотовосстановления Акридина в этиловом спирте [241], Уранина в щелочных спиртовых растворах [242], Флуоресцеина [243] под действием аллилтиомочевины или *n*-фенилендиамина [108, 244], а также Люмифлавина, Рибофлавина и его фосфата [80, 119, 189, 245, 246], Сафранина Т [247].

Фотовосстановление красителя под действием внешних восстановителей может привести к изменению характера реакций фоторазложения красителя. Например, в присутствии находящихся в растворе восстановителей типа метионина, этилендиаминтетрауксусной или аскорбиновой кислот при фотообесцвечивании Рибофлавина в анаэробных условиях происходит окисление этих добавок, а не рибитильной группы. Другими словами, этилендиаминтетрауксусная или аскорбиновая кислота оказывает защитное действие на рибитильный остаток [80, 179].

В большинстве работ по фотовосстановлению красителей применялись относительно простые восстановители. Например, первичные и вторичные спирты, кетоны и карбоновые кислоты, которые содержат рядом с карбонильным остатком метильную, метиленовую или метиновую группы; простые и сложные эфиры, амины, неорганические ионы и т. д. Все эти соединения доноры электронов или водородных атомов. Исходя из аналогии в структуре следует ожидать, что тем же путем могут реагировать целлюлоза и кератин шерсти. Чаще всего отщепление водородных атомов происходит от реакционноспособных метильных, метиленовых и метиновых групп восстановителя. Такие же группы могут присутствовать и в волокнистых материалах. Данные флеш-фотолиза водных растворов Эозина, содержащих тирозин или триптофан, свидетельствуют об образовании семихиона Эозина с одной стороны и тирозильных и индолильных радикалов с другой [240]. Это согласуется с механизмом переноса атома водорода.

**Триплеты как переходное состояние.** В ряде экспериментов однозначно доказано, что реакционноспособным состоянием красителей в процессе их фотовосстановления является триплет [100, 231]. Эти исследования базировались на данных работ [36, 248], в которых было показано, что иодистый калий в концентрациях, достаточных для тушения фосфоресценции красителя в глицериновом растворе, ингибирует процесс фотообесцвечивания красителя, почти не оказывая тушащего действия на флуоресценцию. При исследовании фотовосстановления водного раствора Эозина аллилтиомочевинной в качестве восстановителя и *n*-фенилендиамина или иодистого калия в качестве тушителей, было найдено, что время жизни триплетов составляет  $9,2 \cdot 10^{-5}$  с, а константа тушения

фотообесцвечивания, рассчитанная по зависимости Штерна — Фольмера [уравнение (VII. 32)], отличается от константы тушения флуоресценции. Показано, что иодистый калий почти в сто раз более эффективный тушитель триплетов Эозина, чем *n*-фенилендиамин, а тушение им триплетного состояния почти в сто раз эффективнее, чем тушение синглета [100]. Измерению квантовых выходов образования триплетов были впервые посвящены работы Остера с сотрудниками, которые показали, что в случае Метиленового синего  $\phi_T = 0,21$  [101]. С помощью исследования процесса тушения доказано, что через триплетное состояние протекает также восстановительное фотообесцвечивание Рибофлавина [80, 119, 182].

Прямое подтверждение образования долгоживущего триплета было получено с помощью метода флеш-фотолиза [188]. Импульсная спектроскопия применялась также при изучении фотовосстановления Акридина [241, 249] и Эозина в этиловом спирте [111, 240], Тионина в присутствии аллилтиомочевины [250] и в других работах [80, 91, 108, 216, 237—239, 244, 247, 251—253].

**Кинетические исследования.** Так как фотовосстановление красителя зависит от ряда факторов, полный квантовый выход процесса изменяется в широком интервале. Так, для системы Тионин — хлористое олово он близок к единице [127], в то время как для хлорофиллина с аскорбиновой кислотой  $\phi = 0,01—0,001$  [248]. Другие примеры, взятые из обзора [254]: акридиновые красители — аллилтиомочевина,  $\phi \leq 0,01$  [101]; Флуоресцин — аллилтиомочевина,  $\phi = 0,01—0,1$  [231]; Тионин — анетол,  $\phi = 0,1—0,27$  [8]; Метиленовый синий — аллилтиомочевина,  $\phi = 0,01$  [9]; Метиленовый синий — этилендиаминтетрауксусная кислота,  $\phi \leq 0,01$  [9]; Эозин — аллилтиомочевина,  $\phi \leq 0,092$  [100, 255]; трифенилметановые красители, адсорбированные на полимерах,  $\phi = 0,001—0,1$  [232]; Эозин — этилендиаминтетрауксусная кислота,  $\phi = 0,01$  [255]; Профлавин — аллилтиомочевина,  $\phi \leq 0,01$  [116, 230].

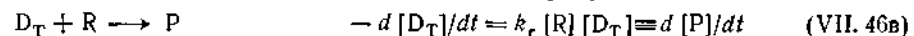
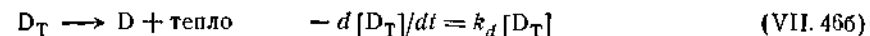
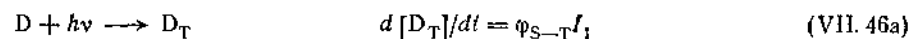
Фотовосстановление красителя в растворе в присутствии восстановителей обычно является реакцией псевдопервого порядка, т. е. в соответствии с уравнениями (VII. 15)—(VII. 20) величина  $\ln \{ \exp(\alpha [D]t) - 1 \}$  или  $\lg(D-1)$  линейно зависит от времени. Это соотношение выполняется в том случае, если концентрация красителя не слишком велика, а концентрация восстановителя не очень низка. Например, при фотовосстановлении Метиленового синего этилендиаминтетрауксусной кислотой, когда концентрация восстановителя больше  $1,0 \cdot 10^{-4} M$ , а концентрация красителя меньше  $10^{-5} M$  [9], квантовый выход легко рассчитывается из наклона прямолинейной зависимости  $\lg(D-1)$  от времени с помощью уравнения (VII. 20). В соответствии с псевдопервым порядком таких фотопроцессов  $\phi$  [уравнение (VII. 20)] и  $k_{e,1}$  [уравнение (VII. 28)] зависят от концентрации восстановителя (рис. VII. 8).

Переход от реакции фотообесцвечивания первого порядка к реакции второго порядка по красителю может наблюдаться при

уменьшении концентрации восстановителя. Это обнаруживается по нарушению линейной зависимости  $\lg(D-1)$  — время и подчинению процесса уравнению (VII. 29). Переход от одного механизма к другому впервые наблюдался Коицуми с сотрудниками [255] при фотовосстановлении Эозина аллилтиомочевинной, а также Метиленового синего аллилтиомочевинной и этилендиаминтетрауксусной кислотой [8]. По второму порядку идет также фотообесцвечивание тиазиновых красителей в отсутствие какого-либо восстановителя. В такой фотореакции основной процесс — перенос электрона между молекулами красителя в триплетном и основном состоянии (D — D-механизм [191, 193, 256, 257]). При относительно высокой концентрации восстановителя обычно наблюдается перенос электрона или водорода от восстановителя к красителю — D — R-механизм за счет снижения D — D-механизма.

Кроме сведений о полном квантовом выходе  $\phi$  и механизме обесцвечивания кинетические исследования позволяют получить важные данные о квантовых выходах и константах скоростей различных первичных процессов [см. уравнение (VII. 1)]. Так может быть измерена фундаментальная величина — вероятность перехода из первого возбужденного синглетного состояния в триплетное, т. е. квантовый выход триплетов  $\phi_{S-T}$ .

1. Простой метод определения  $\phi_{S-T}$  базируется на фотопроцессах, для которых совершенно точно доказано участие триплетных состояний. Например, таким условиям удовлетворяют реакции фотовосстановления красителей в лейкоформы. В соответствии с изложенным на стр. 372 и схемой, представленной на рис. VII. 9, а, имеем:



Используя принцип стационарного состояния, получаем:

$$\phi_{S-T}I_1 = k_d[D_T] + k_r[R][D_T] \text{ и}$$

$$[D_T] = \frac{\phi_{S-T}I_1}{k_d + k_r[R]} \quad (\text{VII. 46r})$$

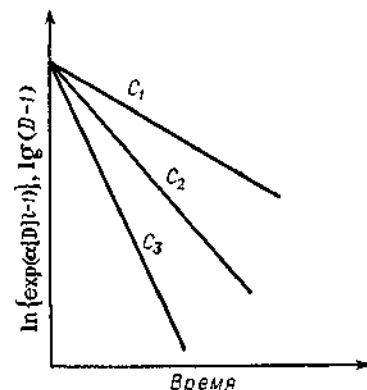


Рис. VII. 8. Зависимость  $\lg(D-1)$  от времени для реакции фотовосстановления при различных концентрациях восстановителя ( $C_1 < C_2 < C_3$ ).

Из уравнений (VII. 46г) и (VII. 46в) следует

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{\varphi_{S-T} k_r [R] I_1}{k_d + k_r [R]} \quad (\text{VII. 46д})$$

Подставляя значение  $d[P]/dt$  из уравнения (VII. 46д) в выражение

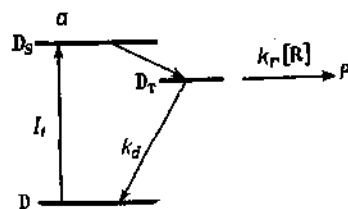
$$\phi = \frac{d[P]/dt}{I_1}$$

получаем

$$\phi = \frac{\varphi_{S-T} k_r [R]}{k_d + k_r [R]} \quad (\text{VII. 46е})$$

Для расчета  $\varphi_{S-T}$  преобразуем уравнение (VII. 46е) в (VII. 46ж)

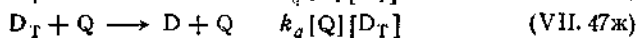
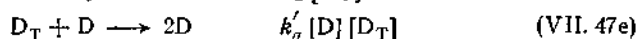
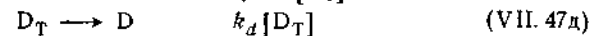
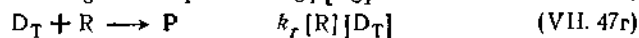
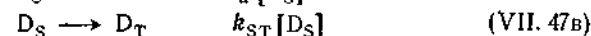
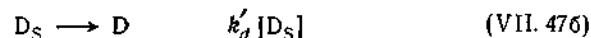
$$\frac{1}{\phi} = \frac{I}{\varphi_{S-T}} + \frac{I}{\varphi_{S-T}} \frac{k_d}{k_r [R]} \quad (\text{VII. 46ж})$$



Построив прямолинейную зависимость  $1/\phi$  от  $1/[R]$ , можно найти величину  $1/\varphi_{S-T}$  как отрезок, отсекаемый на  $1/\phi$  ординате.

2. Более точные значения  $\varphi_{S-T}$  были получены Остером, Коицуми с сотрудниками [9, 100, 231, 255] с учетом различных возможностей дезактивации возбужденного синглетного и триплетного состояния (например, безызлучательных и излучательных переходов, тушения невозбужденными молекулами красителя или каким-либо другим тушителем Q). Количественное исследование влияния концентрации красителя, восстановителя и посторонних молекул позволяет получить важные

константы скорости различных первичных процессов. В соответствии с рис. VII. 9, б справедлива следующая кинетическая схема:



В процессе фотообесцвечивания продукт P образуется со скоростью  $d[P]/dt = k_r [D_T][R]$ , которая соответствует скорости фотообесцвечивания  $-d[D]/dt$ .

Вследствие короткого времени жизни возбужденных частиц по отношению к продукту P можно применить принцип стационарного состояния. Таким образом

$$I_3 = k'_d [D_S] + k_{ST} [D_S]; \quad [D_S] = \frac{I_1}{k'_d + k_{ST}} \quad (\text{VII. 48а})$$

Для скорости образования триплетных состояний можно написать:

$$k_{ST} [D_S] = k_r [R] [D_T] + k_d [D_T] + k'_q [D] [D_T] + k_q [Q] [D_T] \quad (\text{VII. 48б})$$

$$[D_T] = \frac{k_{ST} [D_S]}{k_r [R] + k_d + k'_q [D] + k_q [Q]} \quad (\text{VII. 48в})$$

Подставляя уравнение (VII. 48а) в уравнение (VII. 48б), получаем выражение для скорости обесцвечивания:

$$-\frac{d[D]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_{ST} k_r [R] I_1}{(k'_d + k_{ST})(k_r [R] + k_d + k'_q [D] + k_q [Q])} \quad (\text{VII. 48г})$$

В уравнении (VII. 48г) выражение  $k_{ST}/(k'_d + k_{ST})$  с учетом (VII. 48а) соответствует квантовому выходу интеркомбинационной конверсии  $S \rightarrow T$ :

$$\varphi_{S-T} = \frac{d[D_T]/dt}{I_1} = \frac{k_{ST} [D_S]}{I_1} = \frac{k_{ST}}{k'_d + k_{ST}} \quad (\text{VII. 49})$$

Полный квантовый выход фотопроцесса составляет

$$\phi = \frac{-d[D]/dt}{I_1} = \frac{\varphi_{S-T} k_r [R]}{k_r [R] + k_d + k'_q [D] + k_q [Q]} \quad (\text{VII. 50})$$

Преобразуя уравнение (VII. 50), приходим к выражению

$$\frac{1}{\phi} = \frac{1}{\varphi_{S-T}} + \frac{k_d + k'_q [D]}{\varphi_{S-T} k_r [R]} + \frac{k_q [Q]}{\varphi_{S-T} k_r [R]} \quad (\text{VII. 51})$$

В отсутствие эффекта тушения ( $[Q] = 0$ ) величина  $1/\phi$  должна линейно зависеть от  $1/[R]$ . В этом случае величину  $1/\varphi_{S-T}$  можно найти как отрезок, отсекаемый на оси ординат (соответствующий квантовому выходу при концентрации восстановителя равной бесконечности). При постоянной концентрации R должна наблюдаться прямолинейная зависимость между  $1/\phi$  и  $[D]$ . Линейная зависимость  $1/\phi$  от  $[Q]$  имеет место, если  $[D]$  и  $[R]$  постоянны. Из наклона этих прямых при известном значении  $\varphi_{S-T}$  можно получить величины  $k_d$ ,  $k_r$ ,  $k_q$  и  $k'_q$  [9, 100, 231, 255]. В работах [100, 255] были

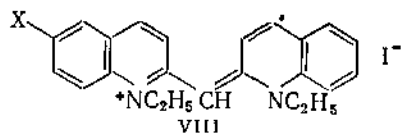
измерены  $\varphi_{S-T}$ , которые в случае восстановления Эозина аллилтиомочевинной составляют 0,092—0,15, а для Эритрозина — 0,020. Величины  $k'_a$  и  $k_r$  имеют соответственно порядок  $10^8$  и  $10^5$ . При фотовосстановлении бензофенона бензиловым спиртом значение  $\varphi_{S-T}$  равно 1 [120, 258]. Для того чтобы получить информацию об эффективности тушения различными соединениями, уравнение (VII. 50) должно быть преобразовано в выражение Штерна — Фольмера, соответствующее уравнению (VII. 32). Вместо квантовых выходов  $\phi_0$ ,  $\phi_Q$  (т. е. с тушителем и без него) могут быть использованы скорости обесцвечивания  $R_0$  и  $R_Q$ . Вследствие пропорциональности между скоростью выцветания для данной первоначальной концентрации красителя и начальным наклоном кривых выцветания [зависимость  $D$  от времени, уравнение (VII. 22)] из полученных кривых можно рассчитывать  $R_0$  и  $R_Q$

$$\frac{R_0}{R_Q} = 1 + \frac{k_q}{k_r[R] + k_d + k'_a[D]} [Q] \quad (\text{VII. 52})$$

Путем сравнения констант тушения  $K_q = k_q/(k_r[R] + k_d + k'_a[D])$  можно оценить эффективность различных соединений в процессе тушения триплетных состояний. Например,  $K_q$  для иодистого калия больше, чем  $K_q$  в случае  $n$ -фенилендиамина. Сильным тушителем триплетов является также кислород [259].

3. Кроме определения  $\varphi_{S-T}$  из данных исследования процесса фотовосстановления применялись другие методы. Один из них — химическая спектроскопия, в которой расчет энергии триплетов основан на использовании сенсibilизируемой триплетами *цис-транс*-изомеризации пиперилена (1,3-пентадиена) [260, 261]. Применялись также методы, в основе которых лежат измерения выходов и времени жизни излучательных процессов [см. уравнение (VII. 49) и работы 55, 262—268], измерения малых изменений оптической плотности под действием перекрестного облучения [269], а также методы флеш-фотолиза [41, 55, 270—273].

В таблице приведены значения  $\varphi_{S-T}$  для некоторых соединений. Из этих данных видно, что образование триплетов для многих красителей проходит с большим квантовым выходом, величина которого зависит от внутримолекулярного влияния тяжелых атомов [уравнения (VII. 36), (VII. 49)]. На  $\varphi_{S-T}$  влияет молекулярная масса (цианины VIII) и количество тяжелых заместителей (ксантеновые красители)



Наличие связи между квантовым выходом флуоресценции и интеркомбинационной конверсией из низшего возбужденного синг-

## Квантовый выход триплетов

Соединение	Растворитель	$\varphi_{S-T}$	$\varphi_f$	Литература
Хлорофилл <i>a</i>	Диэтиловый эфир	0,64	0,32	41
	3-метилпентан	<0,10	<0,01	41
Хлорофилл <i>b</i>	Диэтиловый эфир	0,88	0,12	41
	3-метилпентан	0,17	<0,01	41
Флуоресцеин	Вода	0,05	0,92	270
	»	0,02	—	100
Дибромфлуоресцеин	»	0,49	—	270
	»	0,71	0,19	270
Эозин	»	0,15	—	255
	Глицерин	0,06	—	274
Эритрозин	Этиловый спирт	0,02	—	274
	Вода	1,07	0,02	270
Метиленовый синий	*	0,94	—	272
	Вода	0,21	—	101
Антрахинон	»	0,24	—	9
	—	0,90	—	261
Акридин	—	0,76	—	275
	*	0,02	0,12	272
1,1'-Диэтил-2,2'-цианинидид **	*	0,08	0,10	272
1,1'-Диэтил-6-бром-2,2'-цианинидид	*	0,25	0,11	272
1,1'-Диэтил-6-иод-2,2'-цианинидид	*	0,25	0,11	272
1-Нитронафталин	—	0,63	—	276

\* Испытания проводились на поливинилacetатных пленках.

\*\* Структура 2,2'-цианининовых красителей представлена формулой VIII, где X=H, Br, I.

летного состояния в триплетное позволяет использовать влияние внутримолекулярного тяжелого атома для определения значения  $\varphi_{S-T}$ . Для молекул, содержащих различные тяжелые атомы, флуоресценция тушится за счет возрастания заселенности триплетных уровней [271]. Соотношение Портера и Бауэрса [41]

$$\varphi_f + \varphi_{S-T} \approx 1 \quad (\text{VII. 53})$$

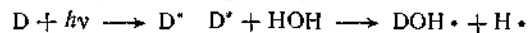
найденное для хлорофиллов и ксантеновых красителей в полярных растворителях, показывает, что безызлучательный переход из возбужденного синглетного в основное состояние часто может быть весьма незначителен. Это наблюдается и для полиаценов и других соединений [55, 68, 261, 277, 278]. Однако в неполярных растворителях, в которых молекулы хлорофилла димеризованы, наблюдаются низкие значения  $\varphi_f$  и  $\varphi_{S-T}$  [280]. Аналогичные результаты получены для других соединений [273, 279]. Это явление может играть важную роль в объяснении влияния окружающей среды и состояния агрегации на фотохимическое поведение хлорофиллов в хлоропласте [199, 281—285]. Следует указать, что возникновение



агрегатов может влиять на образование триплетов различными путями. Так же, как для хлорофиллов в случае аминокислот, пуринов и нуклеозидов [286], образование агрегатов приводит к снижению степени заселенности триплетных уровней. Наоборот, для цианиновых красителей в определенных условиях агрегация молекул может способствовать увеличению квантового выхода триплетов. Этот эффект, который может быть предсказан на основе механизмов, постулированных Форстером и Шайде [14, 287, 288], был продемонстрирован Вестом с сотрудниками [289]. Проводя исследования фосфоресценции в концентрированных растворах, они рассматривали полученные данные в связи с возможными изменениями квантового выхода фотохимических реакций по мере увеличения концентрации красителя [254]. Некоторые величины  $\phi_{S-T}$  для цианинов приведены в таблице. Значения  $\phi_{S-T}$  и  $\phi_f$  не очень высоки. В связи с этим при обсуждении механизмов спектральной сенсibilизации фотографических процессов, идущих через триплеты (например, триплет-триплетная аннигиляция [290]), не должны игнорироваться относительно большие квантовые выходы безызлучательных переходов  $S_1 - S_0$ .

### Фотоокисление

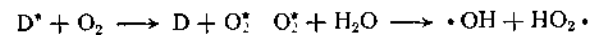
**Механизм.** Процесс фотообесцвечивания красителей путем окисления был впервые открыт в 30-х годах Вайгертом, Гиббертом и др. [291—294]. Возможность фотоокисления красителя была доказана идентификацией продуктов распада красителей на хлопке [292, 293, 295, 296]. Например, продуктом фотораспада Индиго оказался изатин [289]. Необходимость в кислороде для протекания фотоокисления [297] и возможность одного и того же красителя в растворе фотоокисляться и фотовосстанавливаться были продемонстрированы в работе [298]. Однако кислород не рассматривался как непосредственный окислитель возбужденных молекул красителей [298—300]. Например, в случае водных растворов Хилсон и Райдиал [298] постулировали расщепление воды на атомы водорода и гидроксильные радикалы. Предполагалось, что возбужденная молекула красителя реагирует с водой по схеме



а свободные атомы водорода взаимодействуют с кислородом, образуя  $\text{HO}_2 \cdot$  радикалы. Считали, что перекисные радикалы превращаются затем в перекись водорода, способную окислить краситель как в темновой реакции, так и в процессе облучения. Например, в соответствии с таким механизмом азокрасители должны были бы подвергаться фоторазложению с образованием бесцветных азокиссоединений.

Блюм и Спилмен [299], изучавшие фотоокислительное обесцвечивание ксантеновых красителей кислородом, предполагали, что

радикалы  $\cdot\text{OH}$  и  $\text{HO}_2 \cdot$ , под действием которых происходит разложение красителя, образуются в результате следующих реакций:

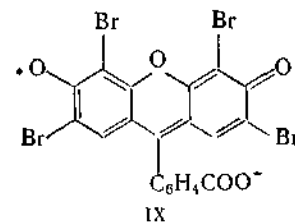


В соответствии с такой схемой образование перекиси водорода не должно быть непосредственно связано с разложением красителя.

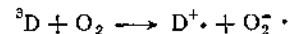
Важнейшие промежуточные частицы. Данные исследований с применением флеш-фотолиза дают убедительное доказательство в пользу того, что фотоокисление красителей связано с образованием семихинонных форм, возникающих в результате электронного переноса между возбужденной молекулой красителя и окислителем [244]. Это означает, что фотоокисление как процесс, обратный реакции фотовосстановления, можно представить простыми уравнениями:



Нижнее триплетное состояние, очевидно, является важнейшей промежуточной стадией, через которую идет окисление красителей подходящими окислителями [108—110]. Так, окисление Эозина [108] и Эритрозина [108] под действием ферроцианида калия протекает через соответствующие семихиноны типа IX



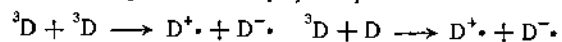
Действие окислителей на триплетные состояния красителей свидетельствует о возможности прямой реакции между кислородом и триплетным состоянием. Вайс, Имамур и другие [301—304] представляют это следующей схемой:



Переход от  $D-O \cdot$  к  $D-D \cdot$  механизму. При рассмотрении последней реакции может сложиться впечатление, что окисление красителей идет только по одному пути с участием кислорода и семихинона [108]. Однако, как показали исследования Имамура с сотрудниками [301, 302, 305], воздействие кислорода на краситель в триплетном состоянии, вероятно, происходит тогда, когда концентрация кислорода превышает концентрацию красителя. Так как для насыщенных воздушных растворов  $[\text{O}_2] \approx 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ , это имеет место при  $[D] \leq 10^{-5} \text{ M}$ . Если отношение  $[D]/[\text{O}_2] < 0,2$ , скорость фотообесцвечивания ксантеновых красителей пропорциональна

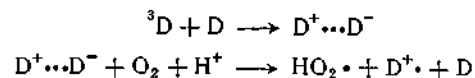


поглощению света. Это можно видеть из линейной зависимости  $\ln \{ \exp(\alpha [D]t) - 1 \}$  от времени [реакция обесцвечивания первого порядка, описываемая уравнением (VII. 19)]. При более высоких значениях  $[D]/[O_2]$  наблюдается нарушение такого простого соотношения и увеличение скорости. Повышение концентрации красителя до  $10^{-4}$  M сопровождается увеличением скорости расхода кислорода, которая затем достигает постоянного значения. При высоких концентрациях красителя отношение израсходованного кислорода к обесцвеченному красителю больше, чем при низких концентрациях. Количество образовавшейся перекиси водорода может иметь тот же порядок, что и количество обесцвеченного красителя. В случае низких значений отношения  $[D]/[O_2]$  образование перекиси водорода не наблюдается. На основании этих данных Коицуми с сотрудниками [266] сделали вывод о существовании перехода от D—O-механизма при низких концентрациях красителя к D—D-механизму при более высоких концентрациях. Последний включает перенос электрона между триплетным и основным состоянием красителя. Возможность такого электронного переноса с образованием полувосстановленной и полуокисленной форм красителя была показана Линдквистом [108, 244] с помощью флеш-фотолиза. Например, появление полувосстановленной формы с  $\lambda_{\text{макс}} = 405$  нм и полуокисленной формы Эозина с  $\lambda_{\text{макс}} = 462$  нм свидетельствует о реакции электронного перераспределения

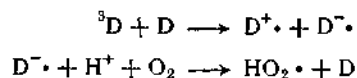


и рекомбинации этих радикальных частиц, время жизни которых больше, чем время жизни триплетного состояния.

Коицуми предложил следующие стадии фотоокислительного обесцвечивания:

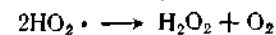


и с другой стороны

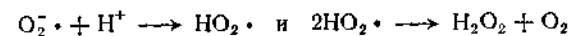


Образование перекиси водорода. Время жизни окислительно-восстановительного переходного комплекса  $D^{\cdot+} \dots D^-$ , а также процесс образования свободных радикалов  $D^{\cdot+}$  и  $D^{\cdot-}$  зависит от условий эксперимента и природы красителя. В связи с этим квантовые выходы фотообесцвечивания могут иногда сильно отличаться. Однако предложенный механизм объясняет, что образование перекиси водорода не должно быть причиной фотообесцвечивания красителя. Во-первых, имеется возможность превращения в бесцветную форму при реакции с кислородом или путем димеризации. Во-вторых, благодаря образованию  $HO_2^{\cdot}$ , который может

восстановить  $D^{\cdot+}$  в первоначальную форму красителя, перекись водорода получается независимым путем по реакции [306]:



При рассмотрении D—O- и D—D-механизмов фотоокислительного обесцвечивания следует принять во внимание, что перекись водорода может образоваться из полувосстановленной формы кислорода [300] по схеме:



Причем радикал  $O_2^{\cdot-}$  возникает в начальной стадии D—O-механизма. Возможность этого подтверждается в работах [108, 110], в которых доказана способность кислорода выступать в качестве тушителя как в физических [уравнение (VII. 55a)], так и в химических [уравнение (VII. 55b)] процессах:



Константа скорости реакции  ${}^3D + O_2$ , приводящей к комплексу  $D^{\cdot+} \dots O_2^{\cdot-}$ , равна  $(2,5-3,1) \cdot 10^8$  л/(моль·с) [307]. Образование перекиси водорода при участии  $O_2^{\cdot-}$  отмечено в случае возбуждения красителей (Акрифлавина, Эозина, кубовых красителей) и белых пигментов (окиси цинка, сульфида цинка) соответственно в присутствии кислорода и воды [308].

Образование комплексов  $[D \dots O_2]$ . Кроме образования полуокисленного радикала красителя и полувосстановленной молекулы, необходимо рассмотреть образование метастабильных фотоперекисей как промежуточных комплексов в процессе фотоокисления красителей, время жизни которых  $\tau < 10^{-5}$  с. Предположение об образовании метастабильной фотоперекиси из триплета и кислорода  $[D \dots O_2]$  было высказано Шенком [309—312]. Ее возникновение рассматривалось на основе кинетических и других данных как результат столкновения [313], образования комплекса с переносом заряда [314] или радикального комплекса [315, 316]. Образование комплекса между Тионином и кислородом [Тионин  $H^+O_2$ ] при фотоокислении было отмечено в работе [317].

Таким образом, в процессе фотоокисления красителей может образоваться несколько промежуточных частиц: полуокисленные радикалы красителя, метастабильные фотоперекиси,  $O_2^{\cdot}$  и т. д. Вследствие этого изменения структуры красителя и условий эксперимента могут привести к заметным различиям в протекании окислительного фотообесцвечивания. Однако, по-видимому, нет никакого сомнения в том, что реакционноспособное состояние красителя при фотоокислении — триплетное. Кроме этого, важно иметь в виду, что окисленная форма красителя сама может окислять

другие соединения путем переноса активированного кислорода из промежуточной перекиси или удаления электронов с возвратом красителя в исходное состояние.

**Квантовые выходы и классификация красителей.** Обычно значение квантового выхода фотоокисления красителей очень мало. Например,  $\phi$  обесцвечивания Акрифлавина составляет  $4 \cdot 10^{-4}$  [127]. Для цианиновых красителей  $\phi$  находится в пределах от  $10^{-2}$  до  $10^{-3}$  [318, 319], для Тионина он равен  $8 \cdot 10^{-4}$  [317], а в случае Эозина  $\phi$  составляет около  $3 \cdot 10^{-4}$  [305].

При обсуждении процессов фотообесцвечивания можно видеть, что молекулы красителей, находящиеся в триплетном состоянии, обычно фотовосстанавливаются в присутствии восстановителей и фотоокисляются под действием окислителей. Однако реакционная способность красителей в процессах фотовосстановления и фотоокисления различна. Об этом свидетельствует различие квантовых выходов фотовосстановления красителей и фотосенсибилизируемых красителями реакций окисления. Бурдон и Шнуриджер [254] разделили красители в соответствии с их фотохимической активностью по отношению к окислителям на три класса.

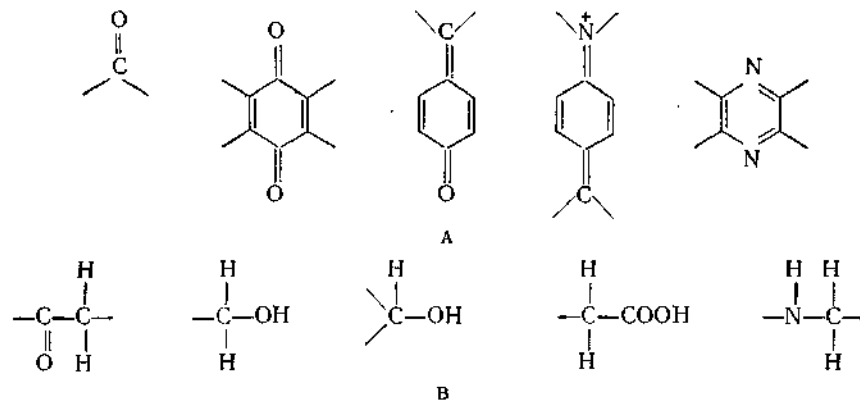
Красители класса I характеризуются более высокой реакционной способностью по отношению к кислороду, чем к восстановителям. К этому классу относятся красители флуоресцентные, восстанавливающиеся и активные как фотосенсибилизаторы — акридиновые, тиазиновые, ксантеновые, а также порфирины и Рибофлавин [320, 321]. Общая особенность этих красителей, по-видимому, заключается в том, что их низшее возбужденное состояние — триплетное  $\pi, \pi^*$ -состояние [121, 254, 322]. Принимая квантовый выход фотосенсиблированного окисления в качестве критерия первичного фотоокисления красителя, можно видеть, что в случае этих красителей реакция с кислородом происходит с большей вероятностью, чем взаимодействие с восстановителями. Например, квантовый выход фотосенсиблированного окисления *n*-толуиленамина в присутствии хлорофиллина составляет 0,2—0,7, но квантовый выход фотовосстановления аскорбиновой кислоты равен 0,01—0,001 [234]. Другие примеры приводятся в обзоре [254].

Красители класса II характеризуются более высокой реакционной способностью по отношению к восстановителям, т. е. донорам водорода. К этому классу принадлежат прежде всего кубовые красители (т. е. производные антрахинона, индантрена и др.), низшее возбужденное состояние которых триплетное  $\pi, \pi^*$ -состояние. Такие красители обладают высокой активностью в процессах фотодеструкции волокна.

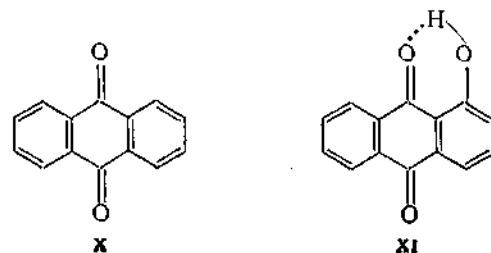
Красители класса III, подобно красителям класса II, принадлежат к кубовым. Однако их самое нижнее возбужденное состояние — триплетное  $\pi, \pi^*$ -состояние. Таким образом, их поведение в фотохимических реакциях аналогично красителям класса I,

т. е. эти красители обладают низкой активностью в процессах деструкции волокна, но заметной активностью в реакциях с кислородом.

Возможность классификации красителей указывает на то, что реакционная способность красителей в процессах фотообесцвечивания определяется прежде всего их химическим строением, а не внешними факторами. Красители, в структуре которых имеется группировка А, реагируют как окислители, т. е. способны фотовосстанавливаться под действием восстановителей. Красители с фрагментом В ведут себя как восстановители и таким образом в присутствии кислорода подвергаются фотоокислению [131]



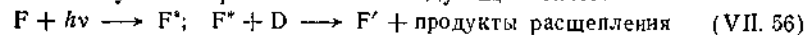
В связи с этим следует подчеркнуть, что изменение характера заместителей или введение дополнительных остатков в молекулу красителя может привести к резкому изменению его фотохимической активности. Это может быть связано с изменением природы низшего возбужденного состояния (например, переход от класса I к классу II) или с образованием короткоживущих внутримолекулярных интермедиатов, которые способны к быстрой безызлучательной дезактивации. В последнем случае может наблюдаться уменьшение активности красителей. Так, антрахинон (X), являющийся сильным окислителем, становится неактивным при введении гидроксильной группы в положение I:



При обсуждении фотоокислительного обесцвечивания красителя следует отметить, что уменьшение степени фоторазложения может происходить не только в отсутствие доступа кислорода. Устойчивость к выцветанию повышается также при добавлении мягких восстановителей, например в случае Акрифлавина добавляют аскорбиновую кислоту [123, 124, 127], или в результате связывания красителя в водорастворимых полимерах, например в нуклеиновой кислоте [124]. Так процесс фотоокисления Бенгальского розового можно остановить добавлением небольшого количества поливинилпирролидона [125].

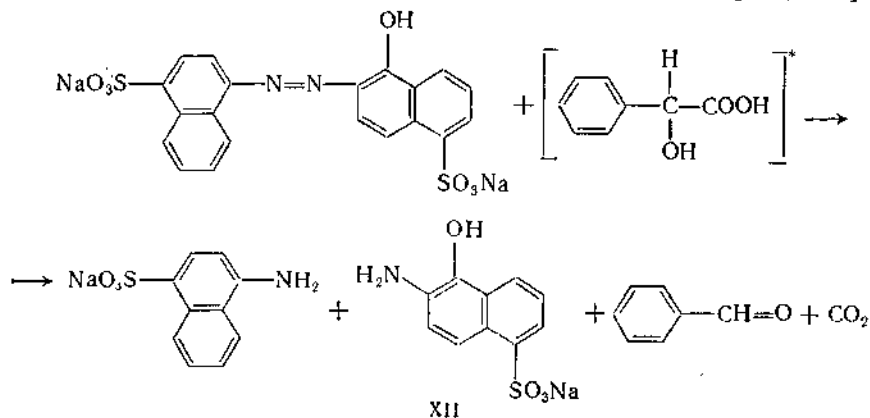
#### Фоторазложение красителей путем возбуждения других соединений

**Сущность реакции.** Фоторазложение красителя может происходить при возбуждении соединений, которые вместе с молекулами красителя образуют единую систему. В таких фотохимических процессах молекулы F, находящиеся в возбужденном состоянии, реагируют с молекулами красителя по следующей схеме



Эти соединения по своей природе могут быть аналогичны веществам, восстанавливающим возбужденные молекулы красителя, т. е. являться донорами водорода типа первичных и вторичных спиртов, кетонов, карбоновых кислот, аминов и т. д. Их активность в реакциях восстановления сильно возрастает при возбуждении, а перенос водородных атомов к молекулам красителя может осуществляться за счет метильной, метиленовой или метиновой групп, активированных соседними карбоксильной, гидроксильной, арил-аминогруппой и другими группами. В таких реакциях спектральная чувствительность процесса фоторазложения красителя определяется спектром поглощения восстановителя, а не спектром красителя.

Ниже приведен пример превращения азокрасителя в соответствующие амины под действием миндальной кислоты [323, 324]:



**Зависимость характера фотохимических реакций от длины волны облучающего света.** Благодаря структурной аналогии волокнистых материалов с простыми соединениями возбуждение волокон УФ-светом может приводить к таким же реакциям. Во многих случаях это является причиной изменения реакционной способности при различных длинах волн облучающего света. Например, при освещении простейших прямых азокрасителей на хлопке видимым светом эффект фотovyцветания незначителен, однако светопрочность красителей значительно уменьшается при действии УФ-лучей ( $\lambda \approx 360$  нм) [325]. 2,2-Дифенил-1-пикрилгидразил, растворенный в кумоле, не фотовосстанавливается при инсоляции видимым светом ( $\lambda = 520$  нм), но этот процесс идет при облучении УФ-светом ( $\lambda = 313$  нм), так как в роли восстановителя может выступать изопропильная группа возбужденного углеводорода [326]. Вполне вероятно, что прочные красители, чувствительные только к УФ-излучению ниже 400 нм, подвергаются фоторазложению при поглощении света волокнистыми материалами [131].

При обсуждении реакций фоторазложения следует принимать во внимание и другие возможные механизмы процессов. Например, Метиленовый синий, который обычно обесцвечивается в присутствии восстановителей при облучении видимым светом, способен фотовосстанавливаться в отсутствие каких-либо агентов в водных растворах под действием излучения в далекой УФ-области ( $\lambda < 250$  нм). Вероятно, более высокое возбужденное синглетное состояние красителя, образующееся под действием далеких УФ-лучей света, может реагировать с водой (в данном случае как с восстановителем) [327]. Фотовосстановление под действием воды наблюдается также в случае Люмифлавина, который при облучении светом с длиной волны ниже 340 нм превращается в семихинон. При освещении видимым светом процесс фотовосстановления не идет [80].

С другой стороны, различия в фотохимическом поведении также могут обуславливаться различной реакционной способностью независимых электронных систем. Остер [328] отметил, что в случае трифенилметановых красителей (например, Малахитового зеленого), которые способны фотовосстанавливаться и флуоресцировать только при связывании в полимерах, возбуждение в области длинноволновой полосы поглощения приводит к иному эффекту по сравнению с возбуждением в коротковолновой полосе. В Метиленовом синем, хлорофилле и других красителях две абсорбционные полосы соответствуют двум последовательным возбужденным синглетным уровням ( $S_1, S_2$ ).

Однако в трифенилметановых красителях, три фенильных остатка которых содержат различные заместители, две полосы поглощения (называемые полосами  $x$  и  $y$ ) относятся к независимым электронным системам с различными свойствами. При возбуждении более длинноволновой дихроичной оси красным светом

длинноволновый пик исчезает; одновременно с этим образуется долгоживущий интермедиат, поглощающий при 380 нм. Возбуждение коротковолновой дихроичной оси синим светом вызывает обратимое уменьшение оптической плотности двух максимумов поглощения с образованием долгоживущих форм. Подобные эффекты были обнаружены для пуринов и пиридинов [330].

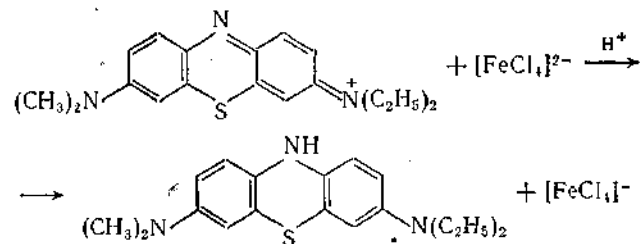
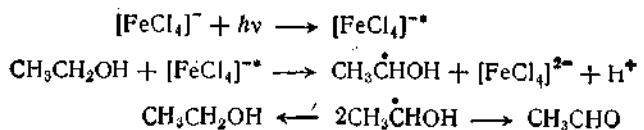
Интересно отметить, что в отличие от ксантеновых и тиацино-вых красителей на образование метастабильных форм (триплетные состояния, время жизни которых  $10^{-4}$  с) не влияет снижение концентрации красителя. Это, вероятно, объясняется реакцией между возбужденной синглетной и невозбужденной молекулами красителя ( $^1D + D_0 \rightarrow ^3D + D_0$ ) [332]. Кроме этого, в случае связанных трифенилметановых красителей наблюдается лишь незначительный эффект тушения кислородом.

Приведенные примеры показывают, что при возбуждении в разных участках спектра систем, содержащих красители, наблюдаемое различие в реакционной способности может быть вызвано несколькими факторами. Возможен также случай, при котором неактивные в определенных условиях красители могут приобрести фотохимическую активность. Например, путем возбуждения Акрифлавина можно вызвать фотовосстановление трифенилметановых красителей в растворах в присутствии восстановителей. Таким образом, Акрифлавин играет роль сенсбилизатора фотовосстановления трифенилметановых красителей [127].

### Фотокаталитические процессы

В фотокаталитических процессах реакция возбужденного фотокатализатора с красителем или каким-нибудь другим веществом в системе приводит в конечном итоге к разложению красителя и регенерации катализатора. Спектральная чувствительность этого фоторазложения красителя совпадает со спектром поглощения фотокатализатора. Обычно в таких процессах возбужденный катализатор на первой фотохимической стадии подвергается фотовосстановлению подходящим восстановителем, а затем вновь окисляется под действием окислителя. Если краситель будет окислителем, то фотокаталитический процесс приведет к необратимому восстановлению красителей. Непрерывная регенерация катализатора осуществляется благодаря реакции повторного окисления.

В качестве примера приведена схема фотокаталитического восстановления Тионина [331] этиловым спиртом в присутствии катализатора  $[\text{FeCl}_4]^-$ :



Превращение Тионина в лейкотионин, а этилового спирта в ацетальдегид происходит без какого-либо изменения аниона  $[\text{FeCl}_4]^-$ . Каталитическим путем может также протекать реакция восстановления азокрасителей миндальной кислотой. Катализатором в этом случае служит натриевая соль 9,10-антрахинон-2-сульфонокислоты [332].

### СВЯЗЬ МЕЖДУ ФОТОАКТИВНОСТЬЮ КРАСИТЕЛЕЙ И ПРИРОДОЙ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ

#### Общие закономерности

Течение процессов фотообесцвечивания красителей и фотодеструкции волокнистых материалов зависит от нескольких структурных факторов: от природы возбужденного состояния, с которого начинается реакция; от положения этого состояния по отношению к другим; от его времени жизни, а также вероятности образования и дезактивации реакционноспособного состояния внутри- и межмолекулярным путем.

Данные импульсной спектроскопии и других исследований показали, что большинство фотохимических реакций красителей протекает через низшее возбужденное триплетное состояние, которое при определенных условиях может образоваться с высоким выходом путем интеркомбинационной конверсии из низшего возбужденного синглетного состояния. Однако направление фотохимических реакций зависит не только от синглетной или триплетной природы низшего возбужденного состояния, но также от его электронного характера —  $n, \pi^*$ ;  $\pi, \pi^*$  или ПЗ. Взаимное расположение этих состояний не остается постоянным даже внутри одного класса красителей. Оно изменяется под действием заместителей и растворителей. Это может привести к заметному отличию в фотохимическом поведении красителей одного класса. На первый взгляд кажется, что цвет красителя как результат перехода в синглетное состояние не имеет отношения к фотореакциям, протекающим через триплет. Однако наличие зависимости между вероятностью образования триплета и синглет-триплетным расщеплением делает возможным связь между цветом красителя и его фотохимическими свойствами. Помимо такой связи на полосы поглощения могут влиять  $n, \pi^*$ - и ПЗ-состояния.

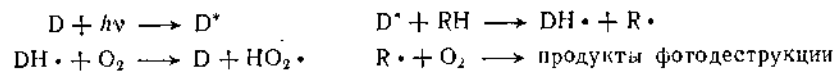
Следует подчеркнуть, что значительные успехи в понимании этих проблем были достигнуты благодаря исследованиям модельных систем. Наиболее важные результаты таких исследований обобщаются ниже.

### Результаты исследования модельных систем

**Кубовые красители.** Метод модельных систем, впервые использованный Боллендом и Купером [93], внес значительный вклад в раскрытие механизмов выцветания кубовых красителей и процесса фотодеструкции волокон под действием этих красителей. До применения метода модельных систем не было возможностей для удовлетворительного объяснения ряда наблюдаемых закономерностей, таких, как необходимость присутствия кислорода [333, 334]; уменьшение активности под влиянием электронодонорных заместителей [88, 335]; большая степень деструкции волокна под действием антрахиноновых красителей, замещенных в 2-положении, по сравнению с 1-замещенными; различная активность незамещенных хинонов (антрахинонов, нафтохинонов, дибензпиренхинонов или пирантрона) [85, 336] и прежде всего более выраженная деструкция волокна под влиянием желтых и оранжевых кубовых красителей (которые, несмотря на это отрицательное качество, имеют хорошие колористические свойства), поглощающих при длинах волн ниже 550 нм, и отсутствие активности по отношению к субстрату у зеленых и синих красителей с поглощением в длинноволновой области ( $\lambda > 550$  нм) [337—340].

В модельных системах для кубовых красителей применяемые в практике красители заменяются кетонами (например, бензофеноном) и хинонами (например, простыми антрахинонами), а текстильные материалы подходящими органическими растворителями (этиловым, изопропиловым спиртом и др.). В процессе изучения таких систем с помощью, например, импульсной спектроскопии [91, 341, 342], измерения квантового выхода [120, 343—346], стало возможным объяснение многих данных по фотовосстановлению кетонов [346]. Полученные результаты позволили также предложить возможный механизм фотодеструкции волокна. В соответствии с этим механизмом в водных щелочных растворах происходит эффективный циклический процесс отрыва атома водорода от молекулы этилового спирта под действием возбужденной молекулы кетона и хинона [93, 345]. Отщепление водорода осуществляется от углеродного атома, расположенного в  $\alpha$ -положении по отношению к гидроксильной группе. Образующийся в процессе фотореакции семихинон-радикал относительно устойчив в условиях облучения в растворе, не содержащем кислорода [91]. Однако под действием кислорода он быстро превращается обратно в исходный хинон. Таким образом при повторном возбуждении возможен новый отрыв водорода от молекулы «субстрата». Другими словами, реакция мо-

жет рассматриваться как фотосенсибилизированное окисление спиртов под действием кислорода в присутствии хинона. Отрыв водородного атома с образованием семихинона может протекать с большей скоростью при условии, если энергии связи между R и H субстрата ниже 418,4 кДж/моль (100 ккал/моль). Например, бензофенон взаимодействует со спиртами или толуолом [ $E = = 313,8$  кДж/моль; (75 ккал/моль)], но не реагирует с бензолом [343, 347]. Общая схема процесса может быть представлена следующим образом:



При рассмотрении этой схемы не следует забывать проблему, которая возникает при сравнении фотосенсибилизированного окисления этилового спирта и фотосенсибилизированного окисления текстильных волокон (см. работу [96—99, 348, 349]). Например, десенсибилизация деструкции целлюлозы антрахиноновыми красителями под действием УФ-облучения [350, 351] находится в противоречии с интенсивным переносом водорода от этилового спирта к аминокантрахинону при освещении далеким, близким ультрафиолетовым и видимым светом. Кроме этого, возникает вопрос, всегда ли может осуществляться необходимый для переноса водорода контакт между реакционноспособной частью молекулы красителя и отрываемым атомом водорода молекулы полимера или текстильного волокна. Из материала, представленного в этом разделе, видно, что фотовыветание красителя может протекать по различным механизмам. Например, в окрашенных материалах, когда отсутствует какая-либо возможность непосредственного отрыва водорода, фотосенсибилизированная деструкция текстильных волокон в сухой, содержащей кислород атмосфере может осуществляться путем атаки волокна радикалами  $O_2 \cdot$  [308, 352], электронно-возбужденной молекулой кислорода [353—355] или молекулой кислорода, находящейся в «горячем» состоянии, т. е. фотодеструкция волокна может протекать аналогично фотореакциям Акрифлавина или Эозина, которые были обсуждены выше. В присутствии паров воды возможна фотодеструкция волокна под действием перекиси водорода [304, 306].

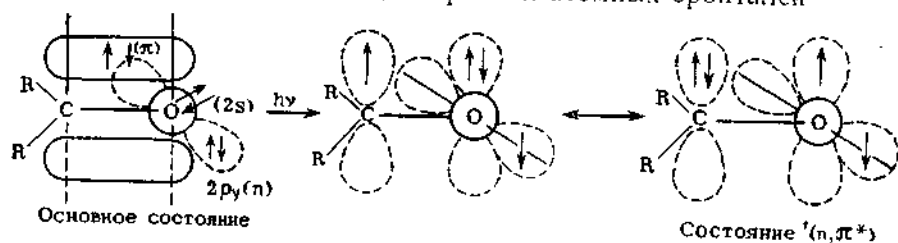
Однако в случае хорошего взаимодействия между красителем и волокном, а также наличия способных к отрыву атомов водорода фотодеструкция волокна может происходить прежде всего по механизму, который осуществляется в модельных системах. Главный вывод, вытекающий при применении модели кетон — спирт к процессу фотодеструкции волокон под действием кубовых красителей, заключается в том, что фотохимическая активность красителя находится в зависимости от природы низнего электронно-возбужденного состояния [358].

Благодаря ряду исследований с применением импульсной спектроскопии, измерением спектров поглощения и флуоресценции оказалось возможным объяснить природу фотохимически активного состояния, через которое протекают сенсibilизируемые хинонами реакции, а также влияние заместителей и растворителя на реакционную способность этого состояния [5, 6, 92, 121, 254, 359—366]. В настоящее время точно установлено, что активным состоянием кетонов и хинонов (антрахиноновых красителей и др.) в процессах отрыва водорода является триплетное  $n, \pi^*$ -состояние. Реакционная способность синглета дурухинона (тетраметил-*n*-бензохинона), очевидно, происходит в результате внутримолекулярной реакции [46, 341]. Активность триплетного  $n, \pi^*$ -состояния карбонильных соединений, возникающего при переходе несвязывающего  $n$ -электрона на разрыхляющую  $\pi^*$ -орбиталь с последующей быстрой интеркомбинационной конверсией, можно выявить путем сравнения основного и  $n, \pi^*$  возбужденного состояний.

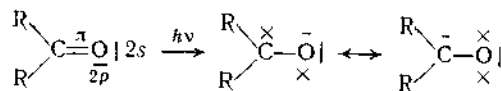
Состояние  $n, \pi^*$  рассматривают как резонансный гибрид двух структур с возбужденным электроном на  $p_x$ -орбитали кислорода и на  $p_x$ -орбитали углерода. Кроме повышения общей электронной плотности  $\pi$ -системы в возбужденном состоянии в результате добавления одного  $p_y$ -электрона, наблюдается также уменьшение или обращение полярности  $C=O$ -группы, характерной для основного состояния вследствие наличия в одной из резонансных структур положительного заряда на кислороде и отрицательного заряда на углероде. Электронный дефицит на кислородном атоме после удаления  $n$ -электрона приводит к возникновению электрофильного центра на карбонильном атоме кислорода [367—369], который, кроме этого, имеет характер свободного радикала [347, 370] благодаря незначительному перекрыванию  $n$ -орбитали с другими молекулярными орбиталями. Поэтому  $n, \pi^*$ -состояние карбонильных производных обладает высокой реакционной способностью в процессах отрыва атома водорода или электрона от других соединений.

Ниже приведена схема процесса  $n - \pi^*$ -возбуждения:

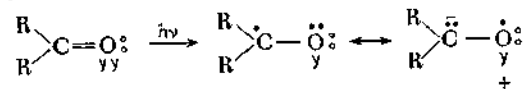
а) изображение с помощью простых атомных орбиталей



б) изображение с использованием валентных связей



в) изображение способом Циммермана [368] ( $\pi$ -электроны — точки,  $\sigma$ -электроны — кружки,  $p_y$ -электроны — буква  $y$ )



В принципе  $^1(n, \pi^*)$ - и  $^3(n, \pi^*)$ -состояния могут обладать близким сродством к атому водорода. Но наиболее благоприятные условия для реакции отрыва водорода создаются в случае долгоживущего триплета по сравнению с синглетом. Кроме того, в силу небольшого различия между энергиями синглета и триплета интеркомбинационная конверсия из  $^1(n, \pi^*)$  в  $^3(n, \pi^*)$  происходит с большой скоростью. Все эти обстоятельства приводят к тому, что для карбонильных соединений реакционноспособным состоянием обычно является  $(n, \pi^*)$ -состояние.

Для ряда антрахиноновых красителей, сходных с бензофеноном,  $n, \pi^*$ -состояние наиболее низкое и поэтому реакционноспособное. Для таких соединений слабый  $n - \pi^*$ -переход ( $\epsilon_{\text{макс}} \approx 20 - 100$ ) в  $^1(n, \pi^*)$ -состояние соответствует самому длинноволновому поглощению, которое расположено за интенсивным  $\pi - \pi^*$ -поглощением. Во многих случаях  $n, \pi^*$ -переходы могут быть обнаружены только с помощью поляризованных спектров люминесценции [64].

Энергия возбуждения, соответствующая  $n - \pi^*$ -переходу, в случае карбонильных соединений включает энергию  $\pi$ -связи группы  $C=O$  молекулы формальдегида [347]  $E_{C=O} - E_{C-O} \approx 335$  кДж/моль (80 ккал/моль) и энергию сопряжения основного  $E_g$  и возбужденного состояния  $E_e$ , которые обуславливаются сопряжением между карбонильной группой и заместителями, т. е.  $h\nu(n \rightarrow \pi^*) = (E_{C=O} - E_{C-O}) + E_g - E_e$  при этом  $E_e > E_g$  [121]. Поэтому длина волны  $n, \pi^*$ -полос поглощения различных карбонильных производных (кетонов, хинонов и т. д.) обычно соответствует ультрафиолетовой и коротковолновой видимой области [371—373]. Следует подчеркнуть, что прямое  $n - \pi^*$ -возбуждение не обязательно. При облучении в интенсивной  $\pi - \pi^*$ -полосе поглощения первоначально образовавшееся  $^1(\pi, \pi)$ -состояние быстро превращается путем внутренней конверсии в  $n, \pi^*$ -состояние (см. стр. 382).

Различная реакционная способность антрахиноновых кубовых красителей и других карбонильных соединений обуславливается следующими факторами:

1. Введение электронодонорных заместителей оказывает незначительное влияние на положение  $n, \pi^*$ -состояний, но может привести к очень сильному понижению энергии  $\pi, \pi^*$ -состояний вследствие сопряжения с ароматическим ядром. Слабые  $n - \pi^*$ -полосы, лежащие в длинноволновой части спектра, обычно перекрываются интенсивными  $\pi - \pi^*$ -полосами.

2. Возможно, что для соединений, содержащих сильные электронодонорные гидроксигруппы или аминогруппы, низшими состояниями могут стать внутримолекулярные ПЗ-состояния [46, 48].

3. Для соединений, которые имеют близкие по энергии  $n, \pi^*$ ,  $\pi, \pi^*$  и ПЗ-состояния, может наблюдаться различное влияние растворителей на взаимное положение этих состояний. Так, в полярных растворителях (например, в спирте) самыми нижними могут быть  ${}^3(n, \pi^*)$ - и ПЗ-состояния. В результате этого в полярных растворителях наблюдается увеличение энергии  $n, \pi$ -состояний и уменьшение энергии  $\pi, \pi^*$  и ПЗ-состояний по сравнению с неполярными растворителями (углеводород).

4. В случае триплетного  $\pi, \pi^*$ -состояния и особенно тогда, когда ПЗ — низшее возбужденное состояние, происходит сдвиг электронов к кислороду карбонильной группы, т. е. эффект, противоположный наблюдаемому при  $n, \pi^*$ -переходе. В то время как для  $n, \pi^*$ -состояния карбонильный кислород в одной из резонансных структур несет положительный заряд, при переходе от  $\pi, \pi^*$  к ПЗ-состоянию на этом атоме происходит повышение отрицательного заряда. Таким образом, активность возбужденных молекул в реакциях отрыва водорода и электрона зависит от природы низшего возбужденного состояния: наиболее активно в этом отношении  $n, \pi$ -состояние, очень небольшой или почти незаметный эффект оказывает  $\pi, \pi^*$ -состояние, в то время как ПЗ-состояние не способно участвовать в подобных реакциях.

Приведенные правила подтверждаются различными экспериментальными данными по влиянию характера заместителей и окружающей среды на реакционную способность карбонильных соединений в процессах фотовосстановления (см. работы Турро, Портера и др. [2, 46, 121, 254, 362, 374]). Например,  $n$ -аминобензофенон может отщеплять водород от циклогексана, но не взаимодействует с изопропиловым спиртом, так как низшее состояние  $n$ -аминобензофенона в циклогексане  ${}^3(n, \pi^*)$ , а в спиртовом растворе — неакционноспособное  ${}^3(\text{ПЗ})$ .

Данная концепция прежде всего позволяет объяснить выраженную активность кубовых красителей в процессах фотодеструкции волокна. Из диаграммы энергетических уровней антрахинона и замещенных антрахиноновых красителей, представленной на рис. VII. 10, видно, что для желтых и оранжевых красителей низшее состояние  ${}^3(n, \pi^*)$ , т. е. эти красители должны обладать выраженной фотоактивностью по отношению к донорам водорода, что согласуется с хорошо известной фотодеструктивной способностью таких кубовых красителей. С другой стороны, для синих и зеленых антрахиноновых красителей, поглощающих в длинноволновой области спектра, самое нижнее состояние  ${}^3(\pi, \pi^*)$ . Таким образом, эти красители не должны проявлять заметной активности в реакциях отрыва водорода. И в этом случае данная концепция позволяет объяснить отсутствие фотосенсибилизированного окисле-

ния спиртов под действием синих и зеленых антрахиноновых красителей и их низкую активность в процессах фотодеструкции волокна.

При обсуждении фотоактивности необходимо также принимать во внимание факторы, влияющие на  $n - \pi^*$  и  $\pi - \pi^*$ -переходы. Например, водородная связь, включающая  $n$ -электроны карбонильного кислорода, или протонизация кислородного атома могут затруднить  $n - \pi^*$ -переход и таким образом уменьшить фотохимиче-

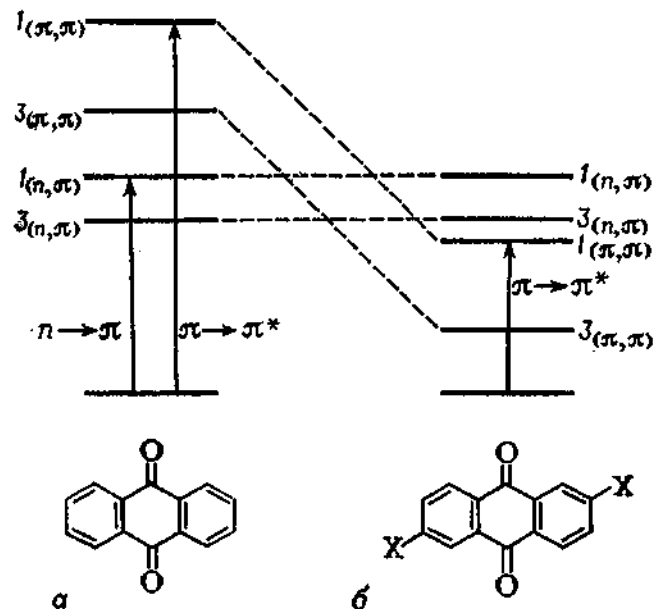


Рис. VII. 10. Положение  ${}^3(n, \pi^*)$ -и  ${}^3(\pi, \pi^*)$ -уровней для молекулы антрахинона в зависимости от электронодонорного характера заместителя X:

a — высокая фотоактивность в процессах отрыва водорода; б — отсутствие фотоактивности в процессах отрыва атома водорода.

скую активность красителя [375]. В связи с этим следует отметить приводимое в работе [85] обсуждение водородной связи между кубовыми красителями и твердыми полимерами (целлюлоза), так как эта связь будет влиять на  $n - \pi^*$ -переход. Более того, нельзя не учитывать тот факт, что красители, которые являются слабыми сенситизаторами, могут реагировать с субстратом, находясь в  ${}^3(\pi, \pi^*)$ -состоянии, главным образом путем фотоокисления красителя в присутствии кислорода (см. красители класса III).

При обсуждении выцветания антрахиноновых красителей и фотодеструкции волокна под их влиянием следует отметить качественную связь между значениями редокс-потенциалов красителей и их фотоактивностью: чем выше этот потенциал, тем больше

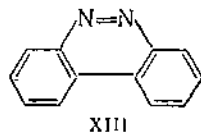


реакционная способность. Однако существуют отклонения, которые вызваны тем, что при электрохимическом восстановлении электроны поступают на свободную  $\pi$ -орбиталь (т. е.  $\pi^*$ -орбиталь), приводя к образованию семихинона. С другой стороны, при  $n \rightarrow \pi^*$ -переходе под действием света возбужденный электрон переходит в первичной стадии с несвязывающей орбитали кислородного атома. Таким образом, свободные энергии обеих реакций не обязательно должны быть равны для всех красителей [347, 361, 376, 377].

**Азокрасители.** Выцветание азокрасителей в растворе относительно мало изучено. Наиболее интересные данные были получены в исследованиях Беека и Геертджеса [323, 324], посвященных фотохимическому поведению водных растворов азокрасителей в присутствии различных растворимых субстратов. Можно показать, что выцветание азокрасителей проходит путем восстановления в результате взаимодействия между возбужденными молекулами субстрата и невозбужденными молекулами красителя. Реакции выцветания протекают по первому порядку, и скорость процесса зависит от концентрации возбужденных молекул субстрата. Кислород может выступать в качестве ингибитора выцветания красителя благодаря повторному окислению восстановленных радикалов красителя. В растворах, свободных от кислорода, конечные продукты восстановления — амины.

Кроме указанных исследований, необходимо упомянуть работы Хилсона и Райдила [298], которые изучали эффект Беккереля. Полученные данные свидетельствуют как о процессах окисления, так и восстановления азокрасителей. Точный механизм выцветания азокрасителей еще не установлен. Это можно видеть из исследований, посвященных процессам изменения цвета азосоединений под действием УФ-излучения [378]. Интересно также выявить зависимость скорости реакции от структурных факторов, что позволило бы повысить светопрочность красителей, применяемых, например, в фотографии [379].

При обсуждении светопрочности азокрасителей большое значение имеют исследования излучательной способности простых модельных соединений азокрасителей, например 9,10-диазафенантрена (XIII) [375]:



Сравнивая полученные данные с результатами изучения *цис-транс*-изомеризации азобензола, можно сделать вывод об очень быстрой безызлучательной дезактивации через  $^3(n, \pi^*)$ -состояние, при условии, если низшими являются смешанные  $^1(n, \pi^*)$ - и  $^3(n, \pi^*)$ -состояния (например, в результате неплоского строения молекул). Никакой фосфоресценции из  $^3(n, \pi^*)$ -состояния наблю-

дать не удалось. В связи с этим естественное время жизни триплетных состояний оценивается величиной меньшей  $10^{-9}$  с. Таким образом, можно сделать важный вывод о том, что азосоединения, низшее состояние которых  $^3(n, \pi^*)$ , должны обладать высокой светопрочностью (в противоположность антрахиноновым красителям) [380]. С другой стороны, если низшее состояние азосоединений  $^1(n, \pi^*)$ , то такие производные обладают флуоресцентными свойствами. Этот факт свидетельствует о большем времени жизни возбужденного состояния и фотоактивности молекул азокрасителей, находящихся в низшем  $n, \pi^*$ -состоянии. Предельные случаи

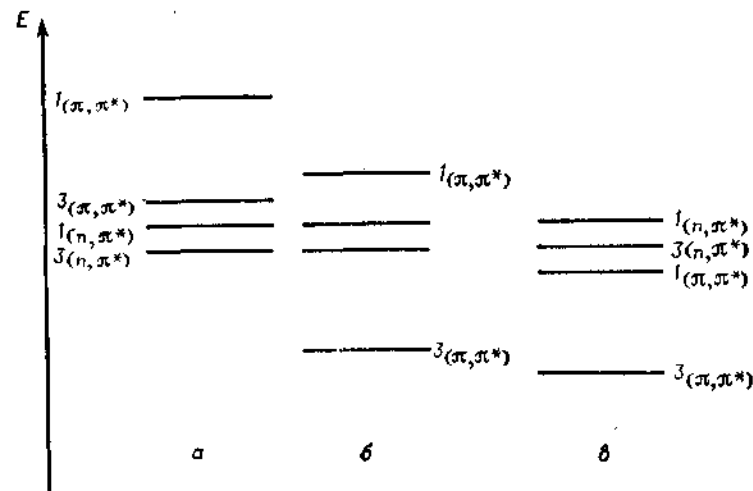
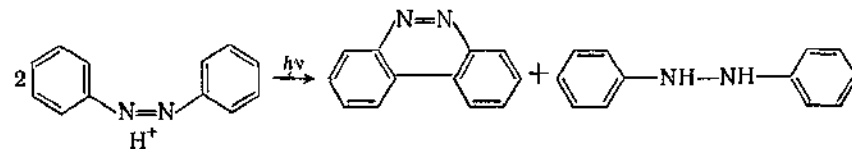


Рис. VII. 11. Светопрочность азокрасителей:

а, б — высокая светопрочность; в — низкая светопрочность (в — соответствует *цис*-азобензолу).

положения  $n, \pi^*$ - и  $\pi, \pi^*$ -состояний для фотоактивных и неактивных азокрасителей показаны на рис. VII. 11. При рассмотрении этой схемы следует отметить, что  $n, \pi^*$ -состояния могут реализоваться при адсорбции на волокнах или при протонизации атома, несущего  $n$ -электроны. Это может привести к появлению флуоресцентных свойств у адсорбированных красителей [381] и фотоактивности азосоединений, если  $(n, \pi^*) > (\pi, \pi^*)$ . Например, *цис*-азобензол в кислых средах при облучении светом  $\lambda = 405$  нм превращается в 9,10-диазафенантрен и гидразобензол (XIV) [375]:



XIV



По-видимому, для выяснения рассмотренных зависимостей необходимы дальнейшие исследования.

**Акридиновые красители.** В исследованиях фотоактивности ряда акридиновых красителей (которые трудно восстанавливаются в темновых реакциях [382]) в присутствии аллилтиомочевины было показано, что большая скорость фотовосстановления наблюдается для производных акридина, содержащих аминогруппы в положении 3 и 6 [115, 124]. Медленно восстанавливаются акридины, содержащие алкиламиногруппы в положении 9 или четвертичный атом азота в положении 10. Другие замещенные, например 2-аминоакридин, 2,6-диаминоакридин, не фотовосстанавливаются. В соответствии с работами Остера и других авторов [124, 249, 383—386] фотореакция протекает через долгоживущее триплетное состояние. Облучение акридина в спиртовом растворе при концентрации выше  $10^{-3}$  M приводит к диакридану [384, 387—389]. Реакция чувствительна к присутствию кислорода, влияние которого зависит от его концентрации. Все эти данные позволяют предположить два пути процесса фотовосстановления акридина [390]. Результаты исследований влияния фотоактивности акридина в присутствии доноров триплетной энергии [241, 391] и молекул тушителей, например иодистого калия, позволили Вилкинсону и Дюбо [392] предположить, что реакционное состояние акридина, вероятно,  $^1(\pi, \pi^*)$ -состояние. Этому механизму противоречит более высокое значение  $pK_a$  возбужденного состояния по сравнению с основным ( $pK_a = 10,6$ ;  $pK_a = 5,4$ ) [393]. Из-за увеличения электронной плотности на атоме азота возбужденной молекулы азот не должен был бы быть активным в процессах отрыва водорода. Таким образом, вопрос о природе реакционного состояния акридина еще окончательно не решен [384, 389, 394—396].

## ФОТОХИМИЯ КРАСИТЕЛЕЙ НА СУБСТРАТАХ

### МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ

#### Измерения светопрочности

Хорошо известно, что скорость выцветания красителя зависит от природы субстрата (см. Бенкрофт, 1814 г. [84]), влажности воздуха [397—399], температуры [400—401] и спектральной характеристики источника света [402, 403]. Несмотря на многообразие различных факторов, воздействующих на реакцию выцветания, по-видимому, нет сомнения в том, что первичные фотохимические процессы в случае окрашенных материалов будут аналогичны процессам для модельных систем. Механизмы этих процессов изучены детально и с помощью их можно ясно продемонстрировать не только значение структуры красителя, но и влияние восстановителей, окислителей, кислорода и воды.

Вследствие влияния различных факторов на скорость выцветания понятие светопрочности красителя тесно связано с природой растворителя и определенными условиями, при которых проводится оценка этого свойства. В принципе скорость выцветания можно определить путем измерения оптической плотности красителей в растворе или адсорбированных в твердых пленках [3, 404], а также измерением степени отражения [403, 405] как функций от времени облучения. В этих методах используются соответственно спектрофотометр и спектрорефлектометр. Однако для применения в практике необходим метод, позволяющий проводить быструю оценку светопрочности различных красителей.

В США применяется метод, в основе которого лежит измерение времени, необходимого для достижения определенной степени выцветания при облучении стандартным источником света. В качестве стандартных источников света используются дневной и искусственный свет. Однако вследствие непостоянства отношения актиничного к общему излучению для дневного света (например, непостоянство доли УФ-света) и других неблагоприятных условий, стандартным источником света стала служить закрытая вольтова дуга, используемая в федометрах. В связи с этим обычным параметром для оценки светопрочности в США является время засветки в этом приборе (в часах) [87]. Но из-за различного состава излучения вольтовой дуги и дневного света [406] ставится вопрос о применении в качестве стандартного источника света ксеноновой дуги.

Трудности, связанные с применением стандартных источников света, позволяет избежать разработанный в Англии метод [407] определения скорости выцветания путем сравнения с выцветанием эталонного красителя при одинаковой продолжительности облучения [408]. В сущности этот метод аналогичен методу, который был использован Дюфо в 1729 г. в его систематических исследованиях светопрочности. Однако потребовалось много усилий для разработки красителей, приемлемых в качестве эталонов для определения светопрочности (называемых актинометрами). В первом методе [409] применяли один эталон, который после заметного выцветания образца заменяли новым (соответствующим образцу со стандартным периодом выцветания). В настоящее время в Европе используется синяя шкала, состоящая из восьми эталонов [410—413], которые представляют собой образцы шерсти, окрашенные различными синими красителями. Первый эталон светопрочности заметно выцветает после облучения ярким полным солнечным светом в течение 1 ч, соответствующим освещению  $\approx 16 \cdot 10^7$  лк·с (37 лэнглей, или кал/см<sup>2</sup>) [408, 414]. Другие эталоны выбирают таким образом, чтобы скорость выцветания первого была почти в 2 раза больше второго, т. е. для достижения той же степени выцветания этого эталона необходимо освещение  $35,4 \cdot 10^7$  лк·с (82 лэнглей), и так далее до восьмого. Таким образом восьмой

эталон должен облучаться  $23,3 \cdot 10^9$  лк·с (5400 лэнглей) [415]. Краситель первого эталона светопрочности (краситель XVI, см. стр. 438) [401] содержит реакционноспособные метиленовые группы. Его выцветание может происходить по внутри- или межмолекулярному окислительно-восстановительному процессу или в результате фотореакции с кислородом [131], как было рассмотрено на стр. 408.

В США применяется другая синяя шкала с градацией на один балл выше, чем европейская, в которой используются выкраски по хлопку, полученные при крашении смесями различного состава двух красителей: быстровыцветающего (CI 43830, Протравной синий 1) и очень прочного (CI 73801, Солибилизированный Кубовый синий 8).

Метод оценки светопрочности, применяемый в практике, основан на облучении окрашенного образца вместе с эталонами до достижения заметного выцветания. Красители характеризуются номером эталона, который проявляет ту же степень выцветания. Для точного определения светопрочности, вместо применения теста «первое визуально наблюдаемое изменение цвета», рекомендовано использование стандартной серой шкалы [416—418], фиксирующей разницу между засвеченной и незасвеченной зонами. Стандартное отклонение при определении светопрочности окрашенного образца не должно превышать 0,5 балла [419, 420].

В связи с этим следует указать, что в стандартном методе определения светопрочности (BS 1006:1953) ограничено применяют в качестве источника облучения дневной свет, вследствие заметных различий баллов светопрочности, полученных при использовании лампы выцветания и дневного света. Мак Ларену [406, 421] удалось показать, что эти различия вызваны не только разницей спектрального состава ламп выцветания и солнечного света, а прежде всего колебаниями влажности у поверхности образца при облучении, зависящей от температуры поверхности и относительной влажности окружающего воздуха [86, 422]. В настоящее время наметилась тенденция использовать для облучения материалов свет ксеноновой дуговой лампы. Применение в этом методе подходящих фильтров дает возможность моделирования природных условий облучения [423, 424]. Кроме того, аппарат Ксенотест (кварцевая лампа GmbH, Ханау, ФРГ) позволяет варьировать влажность и температуру [413, 423, 425].

Необходимость стандартизации условий выцветания [86], например, можно видеть из того факта, что окрашенные ткани, на выцветание которых не влияет присутствие влаги, очень быстро выцветают при более высоких температурах; с другой стороны, окрашенные ткани, чувствительные к влаге, могут выцветать значительно медленнее при повышенных температурах вследствие уменьшения влагосодержания. Поэтому занавеска в комнате с окнами, обращенными на север, может выцветать быстрее, чем в

комнате, расположенной на южной стороне [421]. Однако при рассмотрении этого явления необходимо также принимать во внимание спектральный состав облучения. С другими проблемами, возникающими при оценке светопрочности, можно познакомиться в обзорах [87, 89, 408, 427—430].

### Измерение фотодеструкции волокна

Каталитическая деструкция окрашенных волокон может приводить к разрушению ткани без заметного выцветания красителя [431, 432]. На практике это явление наблюдается прежде всего в случае некоторых как прочных, так и непрочных кубовых красителей. Можно, например, показать [433], что после четырехнедельного облучения дневным светом хлопка, окрашенного Кубовым желтым 2, Кубовым оранжевым 9 и другими кубовыми красителями, прочность волокна на разрыв падает почти на 40%.

Так как выцветание красителя не может служить критерием фотодеструктивной активности, необходимо проводить определение потери прочности волокна. Наиболее точные сведения о фотохимической деструкции можно получить путем измерения текучести медноаммиачных растворов или вязкости (величины, обратной текучести). Кроме этого, в качестве критерия можно принять увеличение медного или кислотного числа [434—436]. Однако получение точных данных затруднено из-за неоднородности деструкции волокна [437]. Во многих случаях внутренние участки волокна могут быть еще не деструктурированы, несмотря на значительные изменения на поверхности облученных образцов.

### Идентификация продуктов выцветания

Для определения строения продуктов деструкции красителей применяют химические и аналитические методы, например, спектроскопию и хроматографию [295, 366]. Для полуколичественного микроопределения красителей применяется также метод Вайца [438].

### Измерение скорости выцветания

Кинетические методы исследования выцветания окрашенных материалов позволяют получить ценные сведения о физическом состоянии красителей на волокне и найти пути повышения светопрочности окрашенных тканей [6, 7, 430, 439, 440]. Для обработки данных, полученных при исследовании прочности, применялись следующие зависимости.

**Кривые скорости выцветания.** Эти кривые, представляющие собой графические зависимости остаточной концентрации красителя

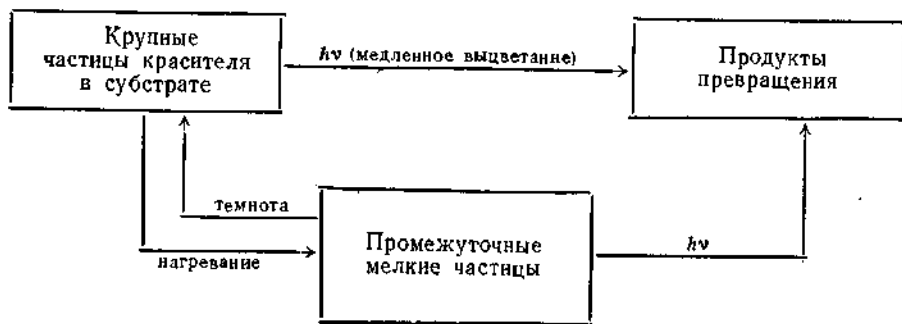
(или логарифма этой концентрации) от времени, можно подразделить на несколько типов.

1. Уменьшение скорости выцветания во времени имеет экспоненциальный характер (рис. VII. 12, кривая 1) в соответствии с законом первого и псевдопервого порядка [уравнение (VII. 27)]. Такие зависимости наблюдаются для молекулярно диспергированных красителей, например, в случае мероцианиновых красителей в коллоидном состоянии и водорастворимых поверхностно-активных азокрасителей в метилэтилцеллюлозе [7].

2. Зависимость количества непрореагировавшего красителя от времени имеет прямолинейный характер (рис. VII. 12, кривая 2) и реакция нулевого порядка описывается кинетическим уравнением (VII. 26). Это наблюдается для окрашенных материалов, содержащих большие по размеру частицы красителей, например при выцветании пигментов и прочных красителей.

3. Выцветание смеси мономерных и агрегированных форм красителей описывается в начальный момент кинетическим уравнением первого порядка, что соответствует выцветанию мономерных частиц, а затем наблюдается медленная реакция нулевого порядка, которая относится к выцветанию неразложившихся больших частиц красителя (рис. VII. 12, кривая 3). Такой тип процесса наиболее часто встречается в практике [7].

4. В некоторых случаях в начале реакции может наблюдаться возрастание оптической плотности во времени («отрицательное выцветание»). Это происходит тогда, когда большие по размеру агрегаты красителя распадаются под действием тепла источника света (рис. VII. 12, кривая 4). Оптическая плотность увеличивается в результате появления частиц с большим коэффициентом экстинкции, скорость образования которых превышает скорость процесса выцветания. В темноте образовавшиеся мелкие частицы стремятся к переагрегации, приводящей к уменьшению оптической плотности, не связанной с самим процессом фотодеструкции («темновое выцветание») [442]. Ниже представлена кольцевая схема выцветания подобных красителей:



5. Иногда для окрашенных материалов, например в случае целлюлозы, окрашенной нерастворимыми красителями, выцветание может ускоряться во времени вследствие непрерывного разрушения частиц красителя (рис. VII. 12, кривая 5).

Как видно, с помощью кривых скорости выцветания можно охарактеризовать поведение различных окрашенных материалов [7, 430, 440]. Вопросы измерения оптической плотности окрашенных материалов и определения типа реакции выцветания освещены в работах [443—446].

**Характеристические кривые прочности.** Известно, что во многих случаях светопрочность красителя на текстильных волокнах возрастает с увеличением насыщенности окраски. Этот факт может быть использован для построения характеристических кривых прочности красителя, которые дают исчерпывающую информацию о физическом состоянии красителей на волокне. В соответствии с Гилесом [447] характеристические кривые прочности красителя представляют собой прямые линии, полученные путем построения зависимости среднего значения показателя светопрочности красителей (в баллах) от их относительной насыщенности, выраженной в виде логарифма первоначальной концентрации красителя на волокне. Возможность построения характеристических кривых прочности красителей была показана Бакстером и Гилесом [444, 448], которые при использовании спектрофотометрии получили линейную зависимость между  $\lg [D_0]$  и  $\lg t$  для данной степени выцветания, как это и следовало ожидать из эмпирических правил Кунлифа и Ламберта [440].

В обширных исследованиях Гилеса [447] было показано, что во многих случаях наклоны характеристических кривых прочности красителей зависит от класса красителей и от природы волокна. По наклону эти характеристические кривые можно подразделить на два крайних случая.

Кривые с низким наклоном типичны для систем, в которых размер частиц красителя почти не изменяется от концентрации красителя. Повышение концентрации не приводит к какому-либо заметному изменению светопрочности. Этот случай возможен только для красителей, частицы которых очень малы (низкая светопрочность) или очень велики (высокая светопрочность).

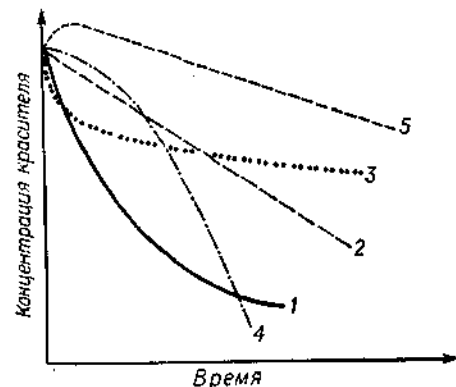


Рис. VII. 12. Типы кривых скорости выцветания.

Кривые с высоким наклоном наблюдаются для систем, имеющих неоднородность по размеру состава частиц красителя, которая возрастает с увеличением концентрации красителя. В связи с этим следует упомянуть, что такая интерпретация характеристических кривых прочности красителя (рис. VII. 13) согласуется с общим правилом, что скорость выцветания зависит от величины частиц красителя: частицы большего размера будут выцветать медленнее, чем частицы меньшего размера, так как последние, имея большую площадь поверхности, подвергаются большему воздействию света, воздуха, влажности и способны лучше взаимодействовать с волокнистым материалом.

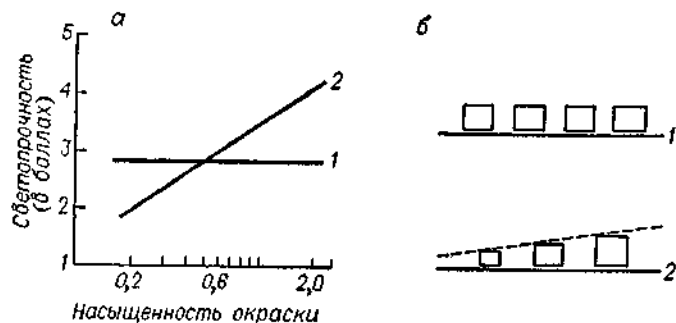


Рис. VII.13. Характеристические кривые прочности (а) и схема возможного роста размера частиц с повышением концентрации красителя (б) [447]:

1—возрастает число частиц; 2—возрастает размер частиц.

Гипотеза, предложенная Гилесом [447], применяется для обсуждения ряда важных закономерностей. Например, можно показать, что наклон характеристической кривой прочности красителя наибольший в случае волокон, имеющих поры большого размера, или что подобные кривые нерастворимых азокрасителей и сернистых красителей имеют больший наклон по сравнению с кривыми для растворимых красителей вследствие понижения степени ассоциации молекул красителя из-за сольватации молекулами воды. Кроме этого, из кривых прочности можно сделать вывод о возможности определения светопрочности красителя как такового: прочность к свету характеризует конкретную систему краситель + волокно + компоненты. В связи с этим во многих случаях понятие прочности приложимо только для определенной концентрации красителя (т. е. насыщенности окраски) на конкретном волокне.

Характеристические кривые выцветания. Такие кривые получаются при построении логарифмической зависимости времени выцветания  $t_{\text{выцв}}$  определенной доли (например, 10%) начальной

концентрации красителя  $[D_0]$  от  $\lg [D_0]$  [447—449]. Характеристические кривые выцветания отличаются от характеристических кривых прочности, так как вместо прочности (в баллах) в данном случае применяется значение  $\lg t_{\text{выцв}}$ . Однако эти величины связаны друг с другом. Характеристические кривые выцветания можно получить на основе обычных кривых скорости выцветания, которые описывают падение оптической плотности или отражения при различных первоначальных концентрациях красителя в процессе облучения (рис. VII. 14).

Так же как и из характеристических кривых прочности, из характеристических кривых выцветания можно получить информацию о физическом состоянии красителя на волокне. Наклон характеристической кривой выцветания очень мал для систем, в которых распределение частиц по размеру не изменяется при различных концентрациях красителя, т. е. когда отношение площадь поверхности/масса остается постоянным. Системы, содержащие, например, только монодисперсный краситель или однородно смешанный пигмент, выцветают по реакции первого порядка. В то время как истинные монодисперсные системы, характеризующиеся очень низкой светопрочностью, довольно редки, некоторые прочные к свету прямые красители и металлические комплексы красителей для нейтрального крашения, образующие обычно относительно большие по размеру однородные частицы, имеют характеристические кривые с низким наклоном [450]. Характеристические кривые выцветания неоднородных по размерам частиц красителей имеют большой наклон [4, 448]. Например, прочность азоидных и сернистых красителей понижается с уменьшением концентрации (т. е. с уменьшением насыщенности оттенка) [447].

Для получения светопрочных характеристик любого красителя необходимо знание как скорости выцветания, так и характеристической кривой выцветания (или характеристической кривой прочности) красителя [450]. Например, исследование изменения характера характеристической кривой выцветания системы краситель — волокно в результате каких-либо обработок может подсказать путь повышения светопрочности. При сравнении характеристических кривых выцветания различных классов красителей и красителей на волокнах, отличающихся размерами внутренних

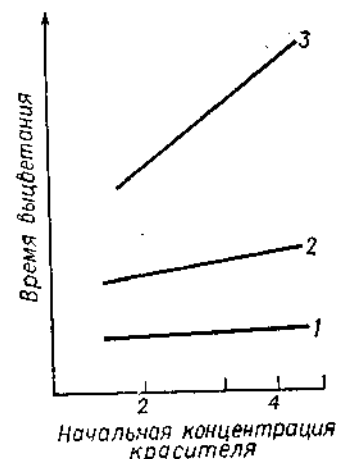


Рис. VII.14. Характеристические кривые выцветания:

1, 2—низкий наклон (прочность у системы 2 выше прочности системы 1); 3—высокий наклон (прочность выше, чем у системы 1 и 2).

пор, можно прийти к важным выводам: например, увеличение прочности красителя по мере изменения насыщенности окраски происходит быстрее в случае волокон с большой пористостью, чем для волокон с низкой пористостью. Светопрочность на гидрофильных волокнах возрастает с повышением пористости.

**Метод сравнения.** Для объяснения различия фотохимического поведения разнообразных волокон Гилес [447] предложил метод



Рис. VII. 15. Метод сравнения:

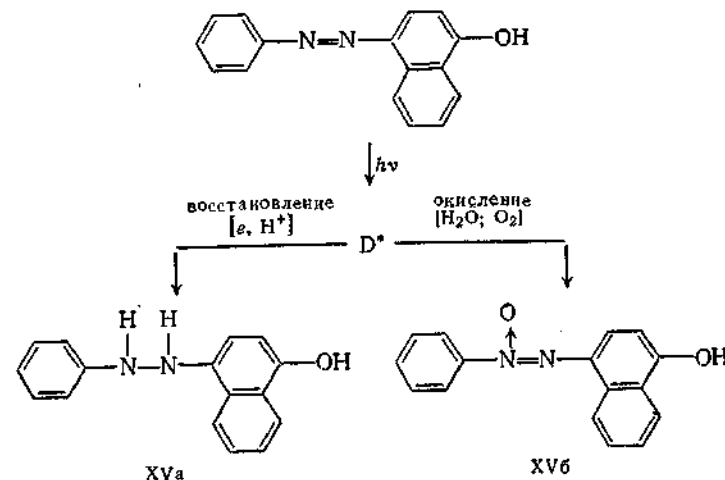
1 — эквивалентная линия (различия в прочности отсутствуют); 2 — красители на волокне I имеют более высокую прочность, чем на волокне II; 3 — различие в химической природе выцветания (например, I — белковое волокно; II — небелковый субстрат).

Интересно отметить, что различие в фотохимическом поведении протейновых и непротейновых субстратов наглядно видно из пересечения эквивалентной линии с измеренной линией прочности различных красителей на протейновом и непротейновом субстрате.

### Фотоэлектрические измерения

**Эффект Беккереля.** В фотоэлектрических ячейках Беккереля измеряется изменение потенциала платинового электрода, покрытого красителем. С помощью этого метода Хиллсон и Райдил [298] обнаружили, что один и тот же краситель в условиях облучения может подвергаться как окислению, так и восстановлению. Реакция восстановления, например, наблюдается, когда азо- и триарилметановые красители находятся в контакте с электродом. Окисление красителей происходит в отдалении от электрода в растворе (см. стр. 408). Так, азокрасители могут фотовосстанавливаться в бесцветные гидразосоединения или фотоокисляться в неокрашен-

ные азоксипроизводные:



Такие процессы могут протекать при фотовосстановительном и фотоокислительном выцветании красителей на волокнах. Например, в присутствии волокон, содержащих группы, способные выступать в качестве восстановителей (протеиновые волокна), может иметь место фотовосстановление; для других субстратов возможен процесс фотоокисления в присутствии воды и кислорода (см. стр. 445).

**Фотопроводимость красителей.** Влияние температуры. Исследования фотопроводимости органических красителей как первые самостоятельные работы были опубликованы Вартаняном [451], Нельсоном [452], Поддаком и сотрудниками [453—455] в начале 50-х годов. Однако возможность применения явления фотопроводимости красителей для решения вопросов фотообесцвечивания не очень велика. Изучение большого числа красителей различных классов указывает на то, что фотопроводимость красителей вызывается образованием и миграцией переносчиков электронного заряда, а не примесями продуктов фотохимического разложения. Подобные фотопроводимости органических и неорганических полупроводников наводит на мысль, что явление темновой и индуцированной светом проводимости красителей может объясняться таким же образом, как и в случае неорганических полупроводников. Детальное обсуждение этих явлений выходит за рамки данной главы (см. обзоры [6, 456—461]). Следует только напомнить, что темновая проводимость  $\sigma_D$  возрастает с температурой:

$$\sigma_D = \sigma_0 \cdot D \exp(-E_D/2kT) \quad (\text{VII. 57})$$

где  $E_D$  — энергия активации полупроводимости [462].

В случае фотопроводимости существует аналогичная взаимосвязь [463]

$$\sigma_{ph} = \sigma_0 \exp(-E_{ph}/kT) \quad (\text{VII. 58})$$

Из наклона соответствующих прямых зависимостей  $\lg \sigma_{ph}$  или  $\lg \sigma_{ph}$  от  $1/T$  можно определить энергии активации темновой проводимости и фотопроводимости. В то время как  $E_D$ , по-видимому, связана с числом  $\pi$ -электронов в молекуле [464], т. е. со структурой органического соединения в твердом состоянии, величина  $E_{ph}$  [порядка 19,3—57,9 кДж/моль (0,2—0,6 эВ)], вероятно, зависит от энергетической глубины захватывающих центров [6, 463, 465].

Проводимость  $n$ - и  $p$ -типа. Красители могут быть разделены на проводники  $n$ - и  $p$ -типа с электронами или дырками в качестве основных переносчиков тока. Тип проводника можно определить, наблюдая влияние кислорода на проводимость слоев красителей [466]. Для некоторых красителей (трифенилметановые, родамины) проводимость в присутствии кислорода уменьшается ( $n$ -тип), а для других (мероцианины, фталоцианины и т. д.) увеличивается. Водород оказывает обратное действие [467]. В настоящее время эта классификация проводников подтверждается измерениями эффекта Холла [468—470], измерениями термоэлектродвижущей силы [471—472] и методом импульсной спектроскопии [473]. Если скомбинировать красители  $n$ - и  $p$ -типа, например Родамин В ( $n$ -тип), Мeroцианин ( $p$ -тип), возникают фототоки порядка  $10^{-9}$ — $10^{-8}$  А без приложения какого-либо внешнего напряжения. В соответствии с теорией  $pn$ -переходов это вызвано переносом электронов от  $p$ - к  $n$ -проводнику независимо от направления облучения [6, 473—476].

Аналогичные фотогальванические эффекты наблюдаются при сочетании красителей с ароматическими аминами [477] или неорганическими полупроводниками [478], например при комбинации красителей с матриалами, имеющими химический электронный потенциал (потенциал Ферми), отличный от потенциала красителей [457]. Фотогальванические эффекты могут быть увеличены при повышении проводимости красителя путем смешения его с органическими соединениями [457, 479], например, при добавлении небольших количеств акцепторов электронов [480, 480a]. В связи с этим следует указать, что светопрочность диспергированных красителей уменьшается с повышением электропроводности изоляционных субстратов, например, в следующей последовательности: полиакрилонитрил, полиэферы, полиамид и вторичный ацетат [481]. В этом ряду следует ожидать повышенные фотогальванические эффекты между частицами красителя и субстратами, если связь между сопротивлением волокна и светопрочностью является результатом уменьшения переноса заряда не только между частицами красителя, но также между молекулами красителя и субстратом.

Влияние кислорода и паров воды. Какой бы ни была связь между фотопроводимостью красителей и их выцветанием, следует отметить, что обычно проводимость красителей измеряется при низких давлениях ( $<10^{-5}$  мм рт. ст.) и без какого-либо контакта с восстановителями или окислителями, т. е. в условиях, благоприятствующих высокой стабильности при облучении. Такие исследования показали, что для красителей в агрегированном состоянии может наблюдаться перенос электронного заряда через весь кристалл. Находясь в контакте с любыми другими материалами, красители  $n$ -типа должны прежде всего подвергаться процессу восстановления, а красители  $p$ -типа — окислительным реакциям [361]. По-видимому, особый интерес представляют исследования по влиянию газов на процесс выцветания [6, 466], которые привели к классификации красителей на красители  $n$ - и  $p$ -типа и позволили открыть реакцию возбужденных молекул красителя с адсорбированным кислородом. Реакция фотоокисления, аналогичная наблюдаемой в случае неорганических полупроводников [482—484], очевидно, протекает через промежуточное образование  $O_2^{\cdot}$  [308] (см. стр. 411). Это согласуется с данными исследования сенсibilизированных окисью цинка фотохимических реакций восстановления и окисления [485]. На основе этих наблюдений была постулирована связь между «кислородпроводящими» и фотодинамически активными красителями [6]. Большая роль физического состояния красителя в процессе выцветания (см. стр. 442) подтверждается высокой эффективностью тонких слоев красителей (монослоев) [486] и влиянием следов водяного пара на электрические свойства и таким образом на светопрочность красителей [487]. Интересно отметить, что обычно в присутствии сухого кислорода наблюдаются обратимые изменения проводимости без какого-либо фоторазложения. Однако при наличии влаги обратимость нарушается в результате фотохимического превращения красителя. Более того, для некоторых красителей был отмечен отрицательный фотоэлектрический ток [487]. Такие отрицательные эффекты также были обнаружены в случае пряжи из вискозного штапельного волокна, окрашенной Прямым фиолетовым и Прямым ярко-синим светопрочным [488]. Однако другие окрашенные волокна и ткани проявляют обычные фотоэффекты [489]. Таким образом, для обсуждения связи между отрицательными эффектами и процессом фотодеструкции красителей необходимо проводить сравнение данных по светопрочности.

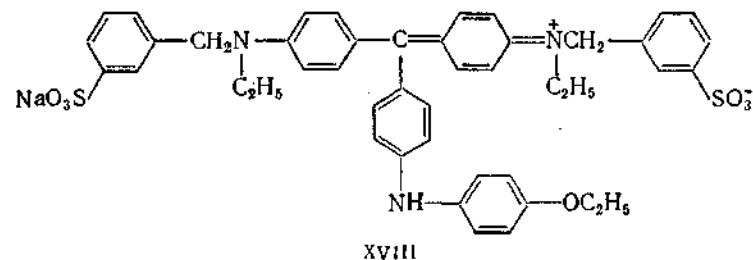
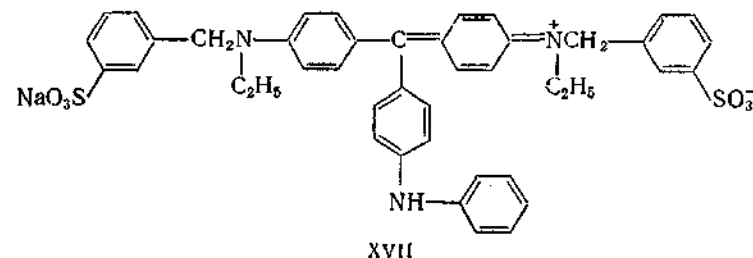
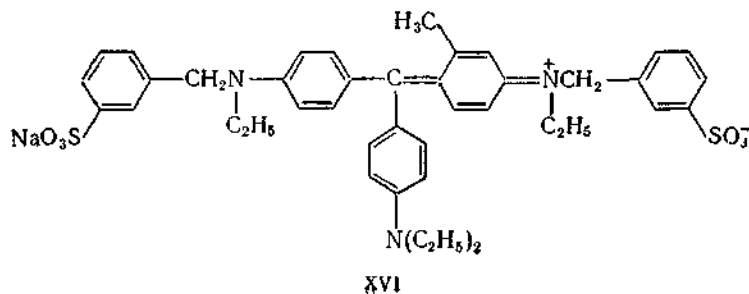
Кинетические зависимости. Можно предположить, что любая фотохимическая реакция, приводящая к продуктам деструкции, будет сопровождаться изменением проводимости слоя красителя. Поиски закономерности между изменением проводимости и количеством образовавшихся продуктов превращения красителей сопряжены с определенными трудностями. Это объясняется тем, что лишь в немногих случаях фотообесцвечивание является

внутримолекулярным процессом (см. стр. 388). Кроме того, реакция протекает с низким квантовым выходом. Необходимо также подчеркнуть, что в случае красителей, обладающих высокой светопрочностью, вообще не следует ожидать прямой связи между кинетическими данными по фоторазложению и фотопроводимостью. Возникновение такой связи возможно только в случае образования частиц, например радикалов, способствующих появлению или изменению фотопроводимости во всем слое [490, 491]. Обычно как внутри-, так и межмолекулярная реакция фотообесцвечивания, протекающая при интенсивном облучении, должна вызвать вторичные изменения проводимости. Это наблюдается в случае внутримолекулярного выцветания триарилметановых красителей, применяемых в качестве первых трех эталонов в одной из методик определения светопрочности [481]. Не обнаружено никакой связи между полупериодом возникновения фотопроводимости (порядка нескольких секунд) и индукционным периодом фотообесцвечивания (порядка нескольких минут). Однако проводимость уменьшается после начала обесцвечивания красителя в пленках за счет перехода в лейкопроизводное.

Связь между светопрочностью и  $E_{ph}$ . Большое значение имело обнаружение связи между прочностью красителей и термической энергией активации фотопроводимости  $E_{ph}$  [см. уравнение (VII.58)]. Величина  $E_{ph}$  повышается с увеличением светопрочности [481]:

	$E_{ph}$ , кДж/моль (эВ)	$t_{\text{выцв}}^*$ мин
Кислотный синий 104 (XVI)	37,6 (0,39)	9
Кислотный синий 109 (XVII)	46,3 (0,48)	25
Кислотный синий 83 (XVIII)	56 (0,53)	60

Подобное соотношение соблюдается только для красителей, имеющих близкое химическое строение. Так, нет никакой связи между  $E_{ph}$  для Кислотного синего 104 и  $E_{ph}$  для фталоцианина меди, светопрочность которого 7 баллов, а  $E_{ph} = 0,25$  эВ (24,1 кДж/моль)



Показано, что повышение электрофильной природы заместителей в боковой цепи трифенилметановой молекулы, приводящее к более сильной локализации положительного заряда на центральном углеродном атоме или атоме азота приводит к изменению фотопроводимости и светопрочности. Изучению влияния строения красителя на квантовый выход фотопроводимости посвящены также работы [6, 492].

Эта зависимость позволяет обсудить механизм выцветания трифенилметановых красителей, предложенный Паттерсоном и Пиллингемом [481], и влияние строения красителя на квантовый выход и  $E_{ph}$ . В соответствии с этим механизмом эффективность захвата электронов и дырок, образующихся в процессе поглощения света, различна. Благодаря очень эффективному захвату дырок и их низкой подвижности квантовый выход фотопроводимости и значение  $E_{ph}$  зависит от лабильности и концентрации электронов (проводимость  $n$ -типа), захват которых определяется локализацией положительного заряда в молекуле красителя. С повышением локализации эффективность захвата возрастает, что сказывается на повышении значения энергии активации  $E_{ph}$  и падении квантового выхода. Образующиеся короткоживущие монорадикалы диспропорционируют в бирадикал и молекулу лейкокрасителя. Возможность этой реакции в твердом состоянии зависит от вероятности образования двух радикалов в непосредственной близости друг к другу, которая возрастает с ростом подвижности электронов в слое.

Возможно, что дальнейшие работы в этой области позволят установить связь между  $E_{ph}$  и скоростью выцветания, что в свою очередь упростит метод оценки прочностных характеристик



красителей и откроет новые пути для повышения светостойкости. Например, в случае красителей, имеющих одну и ту же хромофорную систему, увеличения прочности к свету можно достигнуть, способствуя локализации зарядов в определенной точке молекулы [481].

### ВНЕШНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ФОТОВЫЦВЕТАНИЕ

Скорость выцветания окрашенных материалов зависит от различных внешних факторов.

#### Кислород

Во многих случаях кислород ускоряет процесс выцветания красителей. Это впервые показал Лазарев на примере цианиновых красителей. Нет сомнений, что кислород участвует в процессе фотодеструкции окрашенных текстильных волокон [89, 494, 495]. Например, как указывалось на стр. 418, фотодеструкцию волокна под действием кубовых красителей можно рассматривать как процесс, сенсibilизируемый красителем, в котором восстановленная форма красителя превращается обратно в исходную под действием кислорода. Кроме этого, в присутствии воды возрастает возможность разрушения волокна перекисью водорода, а реакционная способность повышается при взаимодействии его с  $^3(\pi, \pi^*)$ -состояниями красителей класса I или III (см. стр. 412). В связи с этим следует упомянуть эксперименты Эгертона [350], в которых была отмечена деструкция волокон, отделенных от ксантенового или акридинового красителя на расстоянии нескольких миллиметров. Необходимость присутствия воды наводит на мысль о вероятности образования перекиси водорода, играющей роль окислителя. Однако Эгертон в соответствии с гипотезой [354] сделал предположение о том, что при низком давлении кислорода и коротких расстояниях окисляющим действием обладает возбужденная молекула кислорода или  $O_2^*$  [254].

С другой стороны, кислород может иногда выступать как ингибитор процесса выцветания. Например, прочность диазацианинового синего на целлюлозе или белковых волокнах в присутствии кислорода выше, чем в атмосфере азота [496]. Подобные явления наблюдаются в случае растворов азокрасителей, подвергающихся облучению УФ-светом [380, 403] и для других материалов [497—499]. Из-за сложности реакций выцветания получить простое объяснение этих эффектов невозможно. Вполне вероятно, что кислород является тушителем возбужденных фотохимически активных состояний. В соответствии с данными [131] ингибирующее влияние зависит от относительных скоростей возможных процессов, в результате которых субстрат либо принимает участие в передаче водорода молекуле красителя, либо окисляется в присутствии кислорода в перекисные соединения.

#### Влажность

В ряде работ [86, 396, 398, 399, 406, 426, 440, 500] было показано, что скорость выцветания возрастает в присутствии водяного пара. Например, прочность многих кубовых и азоидных красителей уменьшается с увеличением влажности [426]. В связи с этим интересно отметить, что для защиты от воздействия кислорода и влаги уже в 1893 г. было предложено хранить картины в стеклянных камерах под вакуумом [87, 408] или в атмосфере инертного газа [408]. Выкраски на шерсти не так чувствительны к изменению влажности, как окрашенный хлопок. В связи с этим в качестве эталонов при измерении прочности предпочитают применять образцы шерсти [86, 89, 399, 430]. Объяснить влияние влажности не так просто [89]. Определенную роль в этом эффекте может играть образующаяся в присутствии кислорода перекись водорода. Однако фотохимические реакции, приводящие к выцветанию красителей и деструкции волокна, довольно сложны, и поэтому вода в различной степени может воздействовать на отдельные стадии процесса. Это предположение подтверждается экспериментальным путем [426, 437]. Кинетические данные показывают, что в случае контролируемого диффузией бимолекулярного процесса выцветания понижение влажности приводит к уменьшению диффузии участвующих в реакции частиц и тем самым повышает вероятность рассеивания энергии [131]. Влажность может также влиять на процесс фотодимеризации в волокнистых материалах [501].

#### Температура

Вследствие небольшой величины энергии активации темновых реакций фотовыцветания [около 8,37 кДж/моль (2 ккал/моль)] изменение температуры при постоянной влажности мало влияет на скорость процесса [396, 430]. Этот эффект может быть более выраженным в высокопористых волокнах, и в литературе имеются сообщения об особых случаях, когда высокая температура вызывала быстрое выцветание в отсутствие влаги [89, 400].

Обычно уменьшение влагосодержания волокон при повышении температуры приводит к замедлению фотовыцветания (см. стр. 428).

#### Спектральная чувствительность

Из исследований фотохимических реакций красителей, рассмотренных ранее (см. стр. 415), можно ожидать, что изменение длины волны облучающего света будет приводить к различию в характере фотохимических превращений. Например, на процесс выцветания может влиять не только возбуждение красителя видимым светом, но и возбуждение молекулярных группировок волокна под действием УФ-излучения. В обширных исследованиях Мак Ларена



[401], посвященных большому ряду красителей различного химического строения, была выявлена связь между эффективностью спектральных областей облучающего света и светопрочностью красителей на субстрате. Во-первых, степень выцветания под действием УФ-облучения увеличивается с прочностью системы краситель — волокно. Во-вторых, в отличие от непрочных красителей, разрушающихся под действием ультрафиолетового и видимого света, прочные красители могут выцветать только при облучении светом, длина волны которого лежит ниже определенного критического значения, например под действием УФ-света, поглощаемого молекулярными группировками волокна. В связи с этим следует упомянуть ранние работы по изучению спектральной чувствительности реакции фотovyцветания азокрасителей (например, Конго красного, Прямого прочного F) на целлофановой пленке, в которых было показано, что интенсивное выцветание красителей происходит при 350 нм, т. е. в области полосы поглощения, соответствующей переходу в нафталиновом ядре вдоль короткой оси [502].

## ВЛИЯНИЕ ВНУТРЕННИХ ФИЗИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ

### Физическое состояние красителя

Физическое состояние красителя и условия среды играют большую роль при выцветании окрашенных материалов. Связь между выцветанием и распределением красителя на волокне была четко показана в ряде работ Гилеса [430, 439, 447, 450]. Вследствие влияния воды и кислорода на процесс выцветания красителя быстрее подвергаются превращению те молекулы, которые более подвержены воздействию кислорода и влаги. Важные закономерности выводятся из кривых скорости выцветания (см. стр. 430) и из влияния добавок на светопрочность красителей.

Например, кинетические данные показали, что светопрочность возрастает с повышением среднего размера частиц агрегированного красителя. Это объясняется тем, что в реакцию могут вступать только молекулы красителя, находящиеся на поверхности частиц. Поэтому прочностные свойства окрашенного материала могут ухудшаться или улучшаться в результате любой обработки, приводящей к изменению размера агрегированных молекул красителя.

Показатель светопрочности, линейно зависящий от логарифма концентрации красителя (т. е. насыщенности окраски), может повышаться с увеличением размера частиц красителя. В связи с этим выкраски более темного тона выцветают медленнее, чем светлые [442, 447, 448]. Красители, обладающие высокой растворимостью и находящиеся в субстратах в более мелкодисперсном состоянии по сравнению с малорастворимыми красителями, характеризуются более быстрым выцветанием [503]. Введение в молекулу красителя длинных насыщенных углеводородных цепей придает красителю

поверхностно-активные свойства. Такой краситель склонен образовывать мономолекулярный слой и обладает низкой светопрочностью [450, 503]. С другой стороны, красители, содержащие короткие алкильные остатки, образуют мицеллы и более прочны к свету. Высокой поверхностной активностью обладают также красители, имеющие плоскую молекулу с одной сульфогруппой в конце цепи, так как остальную часть молекулы можно рассматривать как большую гидрофобную группу [504]. Прочность таких красителей ниже, чем красителей с менее выраженными поверхностно-активными свойствами, содержащими сульфогруппы вдоль всей молекулы [450, 505]. Исследования в этой области были проведены Гилесом [502] на примере большого ряда красителей, включая сульфированные антрахиноновые красители, сульфированные и не содержащие сульфогруппы азокрасители, азометиновые и мероцианиновые красители.

Катионные поверхностно-активные агенты (например, цетилпиридинийбромид) могут нарушать агрегацию молекул красителя на гидрофильных волокнах и уменьшать прочность к свету. Однако более высокая концентрация таких агентов может способствовать агрегации и повышать светопрочность. Скорость выцветания может быть снижена при действии поверхностно-активных веществ на дисперсные красители вследствие образования мицелл красителей. Другие агенты, такие, как фенолы или мочевины, применяемые в качестве вспомогательных веществ при крашении, также способны уменьшить средний размер частиц красителя и понизить светопрочность [7, 89, 430, 443, 447, 449]. Процесс разрушения агрегатов молекул под действием мочевины был изучен спектральным методом на примере Метиленового синего в желатине и метилэтилцеллюлозе [443].

### Физическое состояние волокна

Укрупнение частиц красителя и диффузия воды в агрегаты зависят от пористости волокон. Следовательно, на светопрочность красителя должно влиять физическое состояние волокна [7, 441, 450]. Например, в случае гидрофильных волокон прочность к свету возрастает с увеличением пористости, так как в таком субстрате могут образоваться большие агрегаты. С другой стороны, светопрочность может уменьшаться при присоединении к волокну твердого материала (например, двуокиси титана, применяемого в качестве матирующего агента, или смол, используемых для повышения прочности [506]), так как это приводит к снижению пористости. Гидрофобные волокна с небольшой пористостью ограничивают диффузию влаги к частицам красителя, что приводит к снижению скорости выцветания.

При рассмотрении влияния добавок следует принимать во внимание возможность вторичных химических реакций этих соединений,

Например, влияние метилоламидных агентов, применяемых на конечной стадии крашения хлопка для придания несминаемости ткани и прочности к мокрым обработкам и носке, по-видимому, сводится к прямому участию агентов в фотохимической реакции и ускоренному выцветанию [506, 507]. Вероятно, уменьшение светопрочности кубовых красителей и фталоцианина меди подобными смолами [508, 509] может быть приписано образованию в результате фотоокислительного процесса богатого кислородом интермедиата или фотохимической реакции, аналогичной описанной на стр. 414 [131].

Приведенные выше примеры наглядно иллюстрируют связь между светопрочностью и агрегатным состоянием красителей. Типичным примером является более высокая прочность выкрасок на основе кубовых и азидных красителей, которые образуются на волокне в виде нерастворимых сильно агрегированных молекул [510—514]. С другой стороны, подобная взаимосвязь между светопрочностью материалов, окрашенных водорастворимыми красителями, и физическим состоянием красителей не столь очевидна, так как не исключена возможность мономолекулярной сорбции прямых красителей на целлюлозных волокнах [445, 513, 515, 516]. Кроме данных кинетического исследования выцветания [7, 430, 448, 450], свидетельствующих о частичном связывании водорастворимых красителей в волокнах в виде агрегатов или кристаллов субмикроскопического размера, прямое доказательство такой агрегации было получено Вайсбайном [445]. Изучение физического состояния прямых красителей на вискозе с помощью метода электронной микроскопии свидетельствует о том, что наибольшей светопрочностью на целлюлозе обладают прямые красители с очень сильной агрегацией.

#### Связь между симметрией красителей и светопрочностью

Гилесом и сотрудниками [517] была предпринята попытка обнаружить связь между молекулярной симметрией или молекулярной массой красителей и их светопрочностью на волокнах. Такую связь удалось найти только для кубовых и кислотных красителей, содержащих одну сульфогруппу. Интересно отметить, что существует явная связь между симметрией, характеризуемой аксиальным коэффициентом — отношением максимально длинной оси молекулы к ее ширине — и коэффициентом выцветания Мак Ларена [401, 402], который выражается отношением скоростей выцветания под действием видимого и УФ-света (в силу чего высокое значение коэффициента выцветания соответствует низкой светопрочности). Так как низкое значение коэффициента выцветания (т. е. высокая светопрочность) связано с малой величиной аксиального коэффициента (т. е. высокой симметрией), то очевидно, что повышение

симметрии красителя благоприятствует образованию стабильных мицелл. Более того, можно прийти к выводу, что по мере уменьшения аксиального коэффициента для разрушения молекулярной структуры требуется более высокая энергия, т. е. УФ-радиация. Дальнейшее исследование этих аспектов представляет большой интерес. При обсуждении связи между светопрочностью и агрегацией необходимо также принимать во внимание, что образование больших агрегатов молекул может привести к уменьшению времени жизни возбужденного фотоактивного состояния красителя.

#### ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

Во многих случаях отсутствие связи между светопрочностью красителей и их химической структурой вызвано различиями в физическом состоянии в субстратах, которые нивелируют различия в химической реакционной способности и тем самым затрудняют выявление каких-либо структурных зависимостей. Однако иногда зависимость между химическим строением и свойствами красителей может быть прослежена.

#### Связь между механизмом выцветания и природой субстрата

В работах [89, 366, 441, 450] постулируется общее и важное правило, что выцветание красителей на небелковых субстратах, например целлюлозе, ацетате целлюлозы, полиэфирах, полиамиде (найлоне) протекает по пути окисления красителя, в то время как на белковых субстратах, например шерсти, шелке, желатине имеет место восстановительное выцветание красителей.

**Различия в прочности.** Гилес [447] на примере большого числа красителей с помощью метода сравнения (см. стр. 434) обнаружил, что на белковых и небелковых субстратах наблюдается различная светопрочность. Сравнительные кривые прочности имеют отрицательные наклоны в соответствии с различием в химической природе выцветания красителей, зависящей от вида волокна. Это вытекает из противоположного характера реакций восстановления и окисления, приводящего к обращению ряда прочности красителей на белковых и небелковых волокнах. Так, если светопрочность красителей на белковых субстратах возрастает в порядке  $A \rightarrow B \rightarrow V$ , то в случае небелковых она повышается в ряду  $V \rightarrow B \rightarrow A$  (рис. VII. 16, см. также примеры в работах [447, 450]). Вследствие влияния физических факторов эта обратимость ряда может часто нарушаться. В соответствии с данными Гилеса [447] красители с высокой прочностью на небелковых волокнах обычно снижают свою светопрочность на один или два балла на волокнах белковой природы. Для красителей, имеющих низкую прочность на небелковых субстратах, наблюдается повышение прочности на

одну или две единицы при переходе к белковым волокнам. В связи с этим следует указать, что за восстановление красителя, вероятно, ответственны гистидиновые и триптофановые боковые цепи белковых молекул.

**Связь со значениями  $\sigma$  Гаммета.** В работах [86, 366, 441], посвященных исследованию относительных скоростей выцветания нескольких серий красителей с различными заместителями, была показана связь между светопрочностью и значениями  $\sigma$  Гаммета заместителей. Возможность такой корреляции была основана на

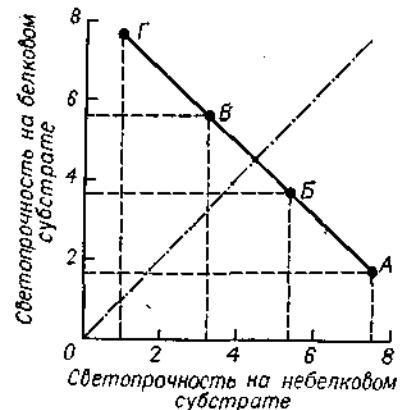


Рис. VII. 16. Сравнение светопрочности красителей на белковых и небелковых волокнах.

Ряд прочностей: на белковом субстрате  $A \rightarrow B \rightarrow B \rightarrow G$  (электроакцепторность уменьшается из-за фотовосстановления красителя); на небелковом субстрате  $G \rightarrow B \rightarrow B \rightarrow A$  (электроакцепторность уменьшается из-за фотоокисления красителя); — — — эквивалентная линия.

лей бензольного кольца серии красителей с общей химической структурой, например для фенилазонафталиновых красителей. Авторы использовали следующее значение  $\sigma$  Гаммета:

	$\sigma$		$\sigma$
<i>p</i> -NH <sub>2</sub>	-0,66	<i>p</i> -Cl	+0,23
<i>m</i> -NH <sub>2</sub>	-0,16	<i>m</i> -Cl	+0,37
<i>p</i> -OH	-0,357	<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	+0,778
<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	-0,27	<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	+0,71

В соответствии с различным фотохимическим поведением субстратов корреляционные прямые в случае белковых волокон имеют положительный наклон, а для небелковых — отрицательный (рис. VII. 17).

Без сомнения, подобная связь между природой заместителя и светопрочностью красителя во многих случаях может нарушаться, если процессы осложнены изменением физического состояния кра-

предположении, что электронодонорные группы (например, NH<sub>2</sub>, OCH<sub>3</sub>) будут ускорять окисление красителей на целлюлозе или каком-либо небелковом субстрате в темновых условиях и при облучении (т. е. в процессе выцветания) и замедлять восстановительное выцветание на белковых волокнах. С другой стороны, электроакцепторные группы (например, NO<sub>2</sub> и Cl), которые повышают устойчивость к окислению, должны уменьшать скорость выцветания на волокнах небелкового характера и ускорять этот процесс на белковых субстратах. Интересно отметить, что Чипалкатти и другие авторы [366, 441] обнаружили линейную зависимость между относительной скоростью выцветания и значениями  $\sigma$  Гаммета для мета- и пара-заместите-

сителей на волокнах. Причиной отсутствия корреляции могут также служить фотохимические реакции, которые идут с участием других соединений, связанных с субстратом. Однако для ряда систем краситель — волокно такая связь, по-видимому, верна. Интересно отметить, что значения  $\sigma$  Гаммета, которые выводятся из кислотной диссоциации бензойных кислот и характеризуют относительную электронную плотность в мета- и пара-реакционных местах по отношению к заместителю, оказывается возможным использовать для характеристики распределения электронной плотности в возбужденном состоянии красителей. Измерение констант кислотно-основного равновесия для ряда соединений свидетельствует о значительной разнице в кислотных свойствах первого возбужденного синглетного и основного состояний [519, 520] и небольших различиях между триплетным и основным состояниями [46, 521]. Исходя из этого, можно сделать вывод о том, что распределение электронной плотности в триплете, который часто является реакционноспособным в процессе выцветания, близко к распределению электронной плотности в основном состоянии. Рассмотрение этих закономерностей на примере трифенилметановых и нитродифениламиновых красителей можно найти в работах Цоллингера и других авторов [6, 522—524].

### Зависимость механизма выцветания от строения красителя

Механизм выцветания зависит не только от природы субстрата, но и от структуры красителя. Поэтому красители, которые легко восстанавливаются, но трудно окисляются, могут быть восстановлены в процессе выцветания на небелковых волокнах. Изменение строения красителя может привести к его фотоокислению на белковом субстрате, как это имеет место в случае гематина. В связи с этим следует руководствоваться классификацией красителей и основных структур, приведенных на стр. 412. Она наглядно иллюстрирует связь между фотохимической активностью по отношению к окислителям и восстановителям и структурой красителей. Например, кубовые красители, низшее возбужденное состояние которых <sup>3</sup>(*n*,  $\pi^*$ ), характеризуются очень сильной окислительной способностью карбонильных групп (т. е. активностью в процессах отрыва водорода) и могут фотовосстанавливаться на небелковых

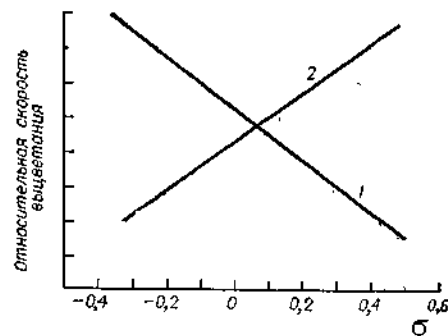


Рис. VII. 17. Зависимость относительной скорости выцветания от величины  $\sigma$  Гаммета при окислении (1) и восстановлении (2).

субстратах, а не фотоокисляться, как другие красители (см. стр. 445). Во многих случаях механизм выцветания может быть установлен при изучении простых модельных систем. Общие закономерности, выведенные из таких данных, могут лежать в основе выцветания сложных систем. Однако в ряде случаев эти механизмы маскируются и нарушаются другими физическими и химическими процессами.

### ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ СВЕТОПРОЧНОСТИ

Из обсужденного материала можно сделать вывод о возможности предотвращения фоторазложения красителя и уменьшения степени фотодеструкции волокна.

Прежде всего, увеличения светопрочности можно достигнуть путем изменения физического состояния красителей или волокон. Например, в соответствии с работой [525] немаловажную роль играет сведение доли частиц малого размера до минимума, так как именно эти частицы в первую очередь подвергаются выцветанию, а скорость процесса определяется скоростью разложения красителя на первых стадиях. Кроме этого, замедлить выцветание можно с помощью образования агрегатов красителя. Для этого следует применять красители с низкой растворимостью в воде, волокна с достаточной и равномерной пористостью; избегать веществ, являющихся донорами водорода, или катионоактивных соединений. Можно также использовать последующие обработки, например пропаривание и т. д. [526]. В связи с обсужденной выше зависимостью механизма выцветания от природы волокна, повышения светопрочности можно достигнуть путем введения следов окислителей в белковые волокна или восстановителей (например, формальдегида) в волокна белкового происхождения. Высокую прочность имеют пигменты, особенно дающие светлые тона. Для увеличения светопрочности может быть использован фотохромный эффект (см. стр. 393) [527]. Более того, светопрочность заметно повышается при включении красителей в полярную среду, например в бромистый калий, или в случае применения кислотных красителей для крашения анодированного алюминия [481]. Подобные результаты получены при осаждении некоторых основных красителей в виде комплексов с гетерополикислотами [528].

Данный раздел не включает обсуждение всех возможных способов повышения светопрочности путем специальных обработок или введением добавок. Эти вопросы освещены в обзоре Пестера [90] и других работах [428, 525, 526, 529—533]. В одних случаях эти добавки дезактивируют возбужденные состояния красителя, не испытывая каких-либо изменений, в других — они, осуществляя процесс тушения, подвергаются химической деструкции [131]. В качестве примера повышения светопрочности слоев красителей путем дезактивации в результате безызлучательного пере-

носа энергии можно привести способ, предложенный Куном [534]. В этом методе применяется добавочный слой подходящего красителя или металла (например, золота), который может быть отделен тонким слоем стеарата бария.

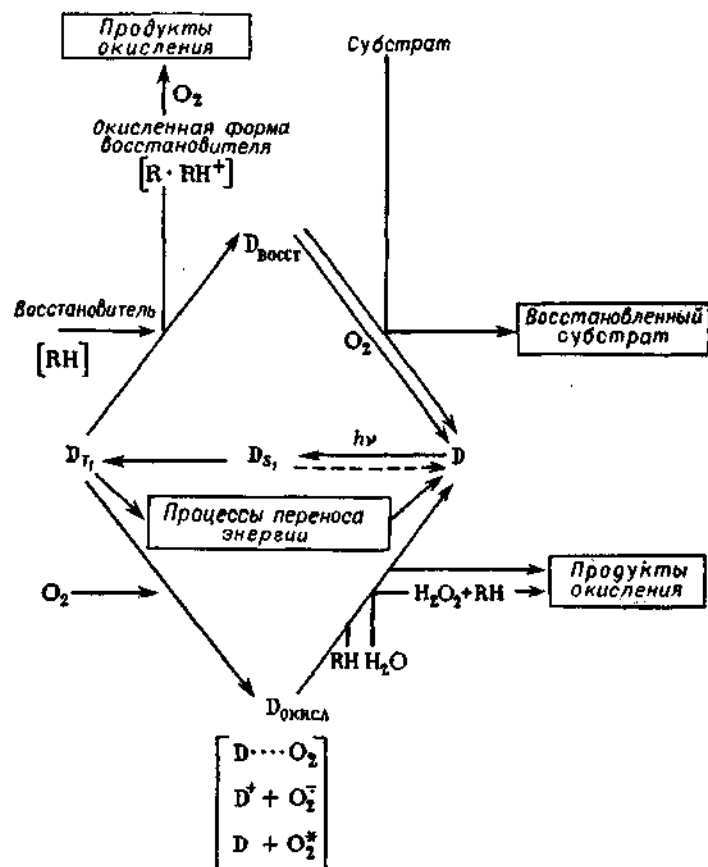
В этой связи интересно отметить, что повышение прочности к свету играет большую роль в природе для защиты клеток от деструкции, фотосенсибилизированной, например хлорофиллом. Наблюдения за сине-зеленым мутантом бессернистых бактерий указывают на вероятность того, что каротиноиды являются универсальными ингибиторами потенциально смертоносного фотосенсибилизирующего действия хлорофилла и бактериохлорофилла (см. обзор [537]). Добавка каротинов, имеющих более чем семь сопряженных двойных связей [543, 544], предотвращает катализируемые хлорофиллом реакции фотоокисления [538, 539], фотовосстановления и т. д. [540—542], а также разложение (т. е. окислительное фотообесцвечивание) хлорофилла под действием света высокой интенсивности в присутствии воздуха. В большинстве предложенных механизмов ингибирования рассматривается возможность тушения триплетного состояния хлорофилла [539, 545, 546]. Прямое доказательство в пользу этого было получено в работе [547], в которой показано, что тушение происходит в результате триплет-триплетного переноса энергии от хлорофилла к каротиноидам, рассеивающим энергию света без какого-либо разрушения.

## ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ КРАСИТЕЛЕЙ

### ОБЩИЕ АСПЕКТЫ

Фотосенсибилизирующее действие красителей связано с их способностью выступать в роли сильных окислителей или восстановителей в присутствии восстанавливающихся или окисляющихся веществ с последующей регенерацией в исходное состояние. Для красителей характерно образование химически наиболее реакционноспособного триплетного, образующегося с высокой эффективностью в результате интеркомбинационной конверсии из первого возбужденного синглетного состояния. Молекулы красителей, находящиеся в триплетном состоянии, реакционноспособны не только в окислительно-восстановительных реакциях. Они способны также выступать в качестве переносчиков триплетной энергии на другие молекулы и тем самым служить началом специфических реакций. Более того, молекулы красителей могут играть роль светочувствительных хромофоров, ассоциированных с большими белковыми молекулами, и инициировать ключевые жизненные процессы, не подвергаясь деструкции. Кроме этого, агрегированные молекулы красителей способны индуцировать в субстрате важные физические и химические процессы, которые не могут начаться при облучении видимым светом в отсутствие красителей.

Ниже представлена схема процессов, которые протекают при фотосенсибилизации красителями:



Некоторые закономерности этих реакций, применительно к системе волокно — краситель, обсуждались ранее. Поэтому ниже рассматриваются некоторые другие реакции, фотосенсибилизируемые красителями. Более подробно о них смотрите в работах [6, 254].

### СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЕ ФОТОВОССТАНОВЛЕНИЕ

#### Общие закономерности

При поглощении видимого света многие красители восстанавливаются в присутствии восстановителей — доноров электронов (например, цистенна, аллилтиомочевина, аскорбиновой и этилендиаминтетрауксусной кислот) и в результате этого приобретают способность отдавать электроны другим соединениям. Редокс-

потенциал восстановленной формы красителя может возрасти до величины — 1,3 В (например, для Профлавина [101]). Таким образом реакции восстановления могут подвергаться различные соединения, включая ионы металлов, например  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  или  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Эффективность в таких реакциях зависит от выхода триплетов.

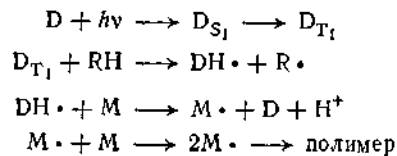
После восстановления других соединений краситель переходит в исходное состояние и вследствие этого способен многократно выступать в качестве фотосенсибилизатора химической реакции восстановления.

### Фотополимеризация, сенсибилизируемая красителями

Полимеризация винильных производных может инициироваться свободными радикалами, образующимися при непосредственном фотолизе мономеров (УФ-светом с длиной волны около 300 нм). Остер обнаружил, что квантовый выход фотополимеризации акрилонитрила, спектральная чувствительность которой может быть расширена с помощью красителей в видимую область [549], значительно возрастает в присутствии мягких восстановителей и кислорода [236]. С момента открытия первой фотосенсибилизированной полимеризации водорастворимых винильных мономеров под действием систем краситель — восстановитель в литературе описано большое число подобных процессов [102, 126, 127, 130, 550—560]. В качестве восстановителей могут применяться аскорбиновая кислота, солянокислая соль фенолгидразина, вторичные и третичные амины, аминокислоты, тиомочевина и ее производные, тиоцианатный ион и дикарбонильные соединения, особенно  $\beta$ -дикетоны [556]. Исследования показали, что в этих реакциях активностью обладает ряд красителей, например Бенгальский розовый, Эозин, Акридиновый оранжевый, Акрифлавин, Рибофлавин-5'-фосфат, Родамин В, Тионин и Метиленовый синий. При определенном сочетании красителя и восстановителя фотополимеризации подвергались чистые жидкие мономеры и концентрированные растворы мономеров в воде, метиловом спирте или ацетоне. Фотополимеризуются ариламид акриловой кислоты, метакриловая кислота, винилацетат, метилметакрилат, стирол и другие. Сенсибилизация красителями позволяет осуществлять быструю и контролируемую фотополимеризацию и дает возможность получения полимеров с чрезвычайно высокой молекулярной массой. Последняя достигается даже в случае сополимера аллилового спирта и акрилонитрила [550].

Фотополимеризация протекает или в присутствии кислорода в процессе облучения или при введении кислорода после стадии фотовосстановления красителя. На основании этого Остер [102] пришел к выводу, что свободные радикалы, инициирующие фотополимеризацию, образуются в результате реакции между кислородом и

фотовосстановленной формой красителя. В соответствии с работой [554] реакцию инициируют радикалы  $\text{HO}_2\cdot$ , которые могут образоваться при разложении перекиси водорода, получающейся в процессе повторного окисления восстановленной молекулы красителя (т. е. лейкопроизводного или семихинона). С другой стороны, с помощью кинетического метода исследования sensibilizированной Тионином фотополимеризации акриламида в присутствии 2,4-пентадиона в анаэробных условиях было показано [553, 557], что такими радикалами могут быть семихиноны красителя. В связи с этим иницирование реакции можно представить следующим образом:



Интересно отметить, что подобный процесс фотополимеризации в присутствии красителей, например полимеризация акриламида под действием Метиленового синего, наблюдается и в твердой фазе [558].

#### Фотосенсибилизированная реакция сшивки полимеров

Еще в начале XIX в. Нипце и Телбот использовали реакцию сшивки полимеров в первом, имевшем успех, фотографическом процессе. Однако вследствие того, что эти процессы идут только под воздействием УФ-света, их применение в фотографии сильно ограничено.

Остер с сотрудниками [561—564] показал, что сшивка полиэтилена, т. е. образование поперечной углерод-углеродной связи, может быть sensibilizирована к ближней ультрафиолетовой области спектра бензофеноном или 2-метилантрахиноном. Подобная sensibilizация возможна для полиамидов, полиметакрилатов, поливинилбутираля или других полимеров. Сдвиг спектральной чувствительности процесса сшивки происходит вплоть до 400 нм [565].

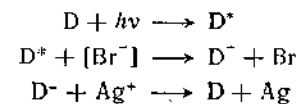
Применение красителей в качестве sensibilizаторов позволяет осуществить сшивку полимеров, содержащих меркаптогруппы, при облучении видимым светом [127]. Процесс сшивки в данном случае проходит в результате отрыва подвижных водородных атомов сульфгидрильных групп, для которого необходима энергия от 167,4 до 292,9 кДж/моль (40—70 ккал/моль). Эти реакции были исследованы на модельных системах краситель — меркаптан, содержащих в качестве тиопроизводных глутатион, цистеин, меркаптоэтиловый спирт. Основная стадия процесса — восстановление возбужденной молекулы красителя в лейкоформу под действием меркаптогруппы, которая окисляется при этом в дисульфидную. В при-

сутствии кислорода лейкопроизводное красителя повторно окисляется, а образовавшийся краситель вновь вступает в реакцию восстановления. Если меркаптогруппы включены в состав макромолекул, то их окисление приводит к сшивке полимера [564].

Способность фотовосстановленных красителей восстанавливать металлические ионы, например  $\text{Hg}^{2+}$  или  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , применялась для осуществления sensibilizированных красителями реакций сшивки или раскрытия поперечной связи. Спектральная чувствительность восстановления  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  в  $\text{Cr}^{3+}$ , который вызывает сшивку таких полимеров, как поливиниловый спирт, полиакриламид, всех белковых соединений и многих полисахаридов, может быть сдвинута с помощью красителей из УФ в видимую часть спектра. Например, процесс сшивки под действием бихромата, который используется в фотогравировальной технике, протекает при облучении видимым светом, если к смеси желатин — бихромат добавить способный к фотовосстановлению краситель и донор электронов, например комплексообразующий агент — этилендиаминтетрауксусную кислоту [548, 564]. С другой стороны, ионы металлов, которые активны в реакции поперечной сшивки в состоянии высокой, а не низкой валентности, в присутствии системы возбужденный краситель — донор вызывают раскрытие поперечной связи в материалах, сшитых металлом. Например, полиакриламид, который сшивается в присутствии ионов двухвалентной меди, подвергается процессу раскрытия поперечной связи при облучении видимым светом, поглощаемым системой краситель — донор (например, Эритрозин — этилендиаминтетрауксусная кислота). В результате образуется водорастворимый полимер [564].

#### Оптическая sensibilizация фотографического процесса

Оптическую sensibilizацию галогенидов серебра, открытую Вогелем в 1873 г., формально можно рассматривать как процесс, в котором ионы серебра восстанавливаются фотовосстановленными молекулами красителя, образующимися в результате окислительно-восстановительной реакции между возбужденным красителем и восстановителем. Считая, что донорами электронов являются бромид-ионы  $[\text{Br}^-]$ , которые могут обладать высокой энергией в кристалле, на поверхности зерен и в других местах [566, 567], процесс sensibilizации можно описать простой схемой:



Детальное рассмотрение оптической sensibilizации галогенидов серебра выходит за рамки данной главы. Этот вопрос освещен в обзорах [6, 457, 475, 568—570] и в некоторых специальных

статьях [453, 571—581]. Сенсibilизация галогенидов серебра — более сложный процесс, чем это представлено на схеме, вследствие протекания ее в условиях твердой фазы и сложной зависимости от различных факторов: квантового выхода [582—584], толщины слоя красителя [585], температуры [586, 587], агрегатного состояния красителя [288], эффектов десенсибилизации [457, 588, 589] и гиперсенсibilизации [590] или сенсibilизации фотопроводимости различных полупроводников, например ZnO, AgBr, CdS и т. д. [457, 591, 591a, 592].

Результаты, полученные из фотоэлектрических измерений системы краситель — галогенид серебра и других модельных систем [478, 479], показывают, что реакция сенсibilизации, по всей вероятности, может быть приписана двум эффектам: во-первых, образованию и миграции переносчиков электронного заряда, которые возникают в красителе при поглощении света; во-вторых, образованию разности потенциала в зоне, расположенной между красителем и галогенидным серебром и разделяющей переносчики заряда, появившиеся под действием света [457, 593].

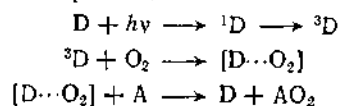
## СЕНСIBILИЗИРОВАННОЕ ФОТООКИСЛЕНИЕ

### Механизм

Реакции фотоокисления, сенсibilизированные красителями, могут протекать по двум различным механизмам: как процессы переноса кислорода или как реакции отрыва водорода.

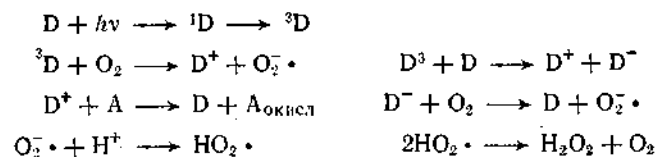
**Процесс переноса кислорода.** Для процесса переноса кислорода к окисляемому субстрату были предложены различные механизмы. Однако общими процессами во всех случаях являются возбуждение молекулы красителя в синглетное состояние и последующая интеркомбинационная конверсия в триплетное. Данные кинетических исследований, полученные в 1959 г. Остером с сотрудниками [320] при изучении реакции Профлавина (сенсibilизатор) с *n*-толуиленамином (субстрат), свидетельствуют о том, что в реакциях фотоокисления; сенсibilизированных красителями, участвуют долгоживущие триплеты.

1. Согласно концепций Шенберга, Шенка и других [309, 310, 312, 321, 594—596] реакционноспособной частицей является метастабильный комплекс, образованный возбужденной триплетной молекулой красителя с кислородом, т. е.

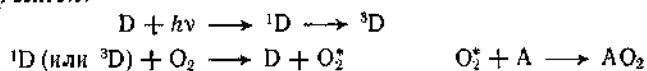


2. Как было показано Каутски, Эгертоном и другими [350, 356, 357, 375, 431, 597, 598], фотосенсibilизированное окисление может протекать в системах с разделенными красителями и субстратами,

что указывает на образование летучих частиц, которые обладают окисляющими свойствами. Эта точка зрения, по-видимому, была выдвинута в противовес первой концепции. Как было указано на стр. 408, этими частицами могут быть либо перекись водорода (в присутствии воды) [299, 350], либо полувосстановленные молекулы кислорода  $O_2^-$ , которые могут являться промежуточными в процессе образования перекиси водорода ( $O_2^- + H^+ \rightarrow HO_2 \cdot$ ;  $2HO_2 \cdot \rightarrow H_2O_2 + O_2$ ) [308]. Реакция между кислородом и красителем приводит к полуокисленному радикалу красителя, который повторно восстанавливается в исходное состояние под действием окисляемого реагента [352, 599, 600]. Кроме этого, полуокисленная форма красителя получается также в результате реакции электронного перераспределения между молекулами красителя в возбужденном триплетном и частицами в основном состоянии. В связи с этим концентрация полуокисленных радикалов красителя, например для Флуоресцеина [110], может достигать заметной величины. Таким образом, процесс фотосенсibilизированного автоокисления представляется следующей упрощенной схемой:



3. Каутски, Эгертон [37, 350, 353, 354, 601, 602] высказали еще одну возможность образования активированных кислородных частиц, которые затем реагируют с органическими соединениями, давая перекиси:



Здесь должны образоваться те же продукты окисления, что и в первом механизме. Однако вместо комплекса красителя с кислородом реакционноспособным будет возбужденный кислород, который, вероятно, способен диффундировать на относительно большие расстояния. Молекула такого активированного кислорода может находиться в колебательном возбужденном состоянии  $O_2^*$ , т. е.  ${}^3\Sigma_g^-$  [356, 357].

Согласно гипотезе Каутски [354, 601], выдвинутой в 1931 г., кислород реагирует как метастабильная частица, которая возникает в результате переноса энергии от долгоживущей возбужденной молекулы красителя. В настоящее время образование триплетных возбужденных состояний красителя, происходящее с высокой эффективностью, общеизвестно. Более того, доказаны процессы триплет-триплетного переноса энергии (см. стр. 460). В связи с этим механизм Каутски можно рассматривать как разрешенный по



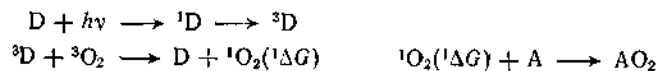
спину процесс переноса энергии от триплетных молекул красителя к триплетному кислороду с образованием синглетного кислорода [254, 355, 603—605]. На рис. VII. 18 представлены [16, 355] различные спектрально идентифицированные низшие состояния кислорода, которые возникают при безэлектродном разряде [606, 607], реакции хемилюминесценции гипохлорита с перекисью водорода ( $\text{NaOCl} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^{\cdot -} + \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$ ) [603, 608] и в результате других процессов [609, 610].

Фут с сотрудниками [603, 611] показали, что при окислении диенов и ароматических соединений синглетным кислородом, генерированным по реакции гипохлорита с перекисью водорода, получаются те же продукты, что и в случае сенсibilизированного красителями фотоприсоединения кислорода [612]. На основании детального изучения стереоселективности и данных кинетических исследований Фут [355] пришел к выводу, что реакционноспособной промежуточной частицей как в сенсibilизированном красителями, так и химическом

Рис VII. 18. Электронные состояния кислорода.

процессе присоединения кислорода является  $\text{O}_2(^1\Delta G)$ . Это состояние имеет энергию на 9,2 кДж (2,2 ккал) выше, чем основное состояние и более длительное время жизни по сравнению с  $^1\Sigma G^+$  состоянием. Благодаря вакантной орбитали оно обладает электрофильным характером и способностью вступать в двухэлектронные реакции. Переход  $[\text{O}_2(^1\Delta G)]_2 \rightarrow [\text{O}_2(^3\Sigma G^-)]_2$  можно наблюдать по красной хемилюминесценции при реакции  $\text{HOCl} + \text{H}_2\text{O}_2$   $\lambda = 634$  нм [соответствует суммарной энергии 94,14 кДж/моль (22,5·2 ккал/моль)] и  $\lambda = 703$  нм [254, 613].

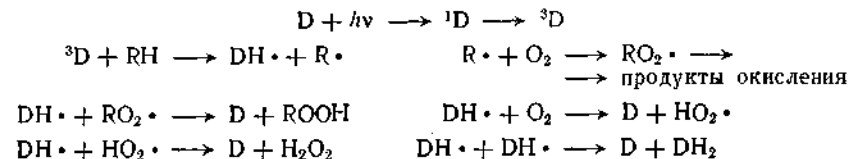
Таким образом, схему сенсibilизируемой реакции фотоокисления можно представить следующим образом:



Красители, сенсibilизаторы подобных процессов, относятся главным образом к классу I и очень реакционноспособны по отношению к кислороду. Примером могут служить акридиновые, триазининовые и ксантеновые красители (см. стр. 412).

**Реакция отрыва водорода.** Если красители, содержащие сильные электроноакцепторные остатки или группы, имеющие сродство к водороду (например, производные антрахинона, флавантрона, т. е. красители класса II), находятся в контакте с соединениями,

содержащими подвижный водородный атом, то возможен другой тип реакции сенсibilизированного фотоокисления. Согласно механизму, впервые предложенному Бекстремом [346], имеет место перенос электронов или атома водорода, в результате которого фото-возбужденный краситель, находящийся в  $^3(n, \pi^*)$ -состоянии, восстанавливается под действием окисляемого агента. Образующийся полувосстановленный радикал красителя повторно окисляется в исходное состояние кислородом [93, 109, 242, 614—616]:



В отсутствие кислорода полувосстановленная молекула красителя не регенерируется, а переходит в лейкоформу, т. е. происходит процесс фотообесцвечивания. Сенсibilизированное окисление может также привести к сенсibilизированной фотодеструкции красителя в отсутствие какого-либо специального субстрата. В этих случаях краситель выступает в качестве окисляемого субстрата. Примером может служить обесцвечивание хлорофилла в анаэробных условиях при облучении светом высокой интенсивности.

Продукты сенсibilизированного фотоокисления такого типа должны иметь иное строение, чем в случае процесса переноса кислорода. Например, изопрониловый спирт легко окисляется по механизму отрыва водорода, но не изменяется в сенсibilизированных красителями фотопроцессах присоединения кислорода [617].

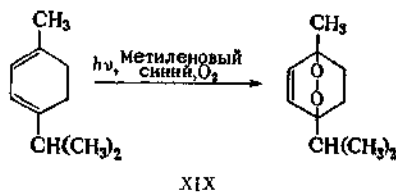
### Примеры реакций фотоокисления, сенсibilизируемых красителями

**Практическое значение реакции.** Фотодеструкция волокон. Фотосенсibilизируемый красителями процесс деструкции хлопка и других текстильных волокон является результатом сенсibilизированного окисления субстрата (см. стр. 429). Красители класса I и III, активные в триплетном  $\pi, \pi^*$ -состоянии, обычно реагируют в присутствии воздуха по механизму переноса кислорода. Красители класса II, например некоторые кубовые, с реакционноспособным триплетным  $\pi, \pi^*$ -состоянием действуют как сенсibilизаторы, и процесс протекает по пути отрыва атома водорода. В обоих случаях субстрат может разлагаться без заметного обесцвечивания красителя. На практике такая деструкция волокна наблюдается прежде всего для некоторых прочных кубовых и многих непрочных красителей. Сильная деструкция хлопка может иметь место уже после кратковременного облучения [618].

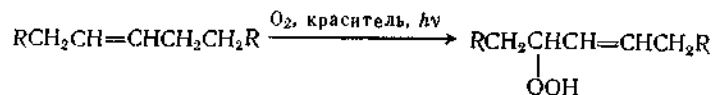
**Препаративное применение.** В сенсibilизируемых красителями реакциях фотоприсоединения кислорода последний



может гладко и с высокой специфичностью внедряться в органические соединения. В случае циклических диенов, полициклических ароматических и гетероциклических соединений кислород ведет себя подобно диенофилу в реакции Дильса — Альдера, образуя циклические перекиси. К этому классу реакций относится синтез аскаридола из  $\alpha$ -терпинена [619, 620]:



К реакциям другого типа принадлежит окисление олефинов в аллильные гидроперекиси с перемещением двойной связи. В качестве примеров можно привести реакцию окисления  $\beta$ -пинена в гидроперекись миртенила [621]



и реакцию окисления (—)-кариофиллена в 4-аллилгидроперекиси [622], которая высоко стереоспецифична [623—627].

В фотосенсибилизированных процессах присоединения кислорода, особенно при облучении видимым светом, может быть использован ряд красителей класса I или III, например производные Флуоресцеина (Эозин, Бенгальский розовый и т. д.), порфирины, Метиленовый синий и другие. Многочисленные примеры подобных реакций приводятся Шенбергом, Шенком, Футом и другими авторами [6, 355, 628—632]. При обсуждении механизмов реакции следует вновь обратить внимание на то, что электрофильный кислород, реагирующий подобно диенофилу, находится в синглетном состоянии [355].

**Фотодинамическое действие, представляющее интерес для биологии.** Маркацци (1888 г.) [633] и Рааб (1900 г.) [634] обнаружили, что биологические системы, сенсибилизированные красителями, могут претерпевать необратимые превращения при облучении видимым светом в присутствии кислорода [635, 636]. Такое сенсибилизированное фотоавтоокисление было впервые продемонстрировано на примере быстрого уничтожения парамещин, окрашенной акридиновыми и другими красителями под действием света [634]. Подобный процесс наблюдался для аминокислот (например, триптофан [637, 639],  $\alpha$ -тирозин [240, 600]), пептидов [637], белков нуклеиновых кислот (например, РНК [640, 641], ДНК [642, 645]) и энзимов [646—649], входящих в состав клеток микроорганизмов, вирусов [650], зеленых растений и млекопитающих. У млекопитаю-

щих фотодинамическое действие может приводить к различным симптомам, а именно, возбуждению чувствительности, повреждению кожи и даже гибели [6, 651—653]. Фотодинамическое воздействие на человека часто наблюдается как прямая фототоксическая реакция или замедленное фотоаллергическое действие [657, 658] при приеме внутрь или контакте с красителями или другими сенсибилизаторами [6, 651, 654, 655], а также при нарушениях порфиринового метаболизма [656]. Сенсибилизирующим действием обладают Эозин, Бенгальский розовый, Метиленовый синий, хлорофилл, уропорфирин, Трипافلavin и другие [6, 648]. Их воздействие может также приводить к раковым опухолям, мутациям, гемолизу, нарушениям деления клеток и другим заболеваниям [6, 150, 651, 659, 660]. Однако, фотосенсибилизированную дезактивацию можно использовать для уничтожения вредных организмов (вследствие различной сопротивляемости микроорганизмов к фотодинамическому воздействию), например в живых поливакцинах [661].

Фотодинамическое действие можно рассматривать как сенсибилизированное красителем фотоокисление субстрата типа окислительной деструкции определенных аминокислотных боковых цепей белка [639], которое протекает без разрушения красителя [320, 651]. Биологический эффект этого процесса отличается от биологического эффекта, вызываемого прямым поглощением ультрафиолетового излучения [662—665]. Например, при бактерицидном действии УФ-света (280 нм) может иметь место фотодимеризация тимина, протекающая в процессе дезактивации ДНК [665, 666]. Для объяснения различных фотодинамических эффектов могут быть привлечены механизмы, рассмотренные на стр. 454, например, механизмы с переносом кислорода. В отсутствие кислорода фотоокисление может протекать и по пути отрыва водорода с образованием семихиноновых радикалов красителя и радикалов субстрата [237].

## ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ

### Механизмы

Безызлучательный перенос электронной энергии в газовой фазе, растворах и кристаллах, играющий большую роль во многих фотохимических и биологических процессах, может осуществляться по двум механизмам [2, 668].

Перенос энергии по резонансному механизму происходит в результате диполь-дипольного взаимодействия осциллирующих электрических зарядов возбужденной молекулы и молекулы — акцептора. Он чаще всего наблюдается для синглетных состояний и осуществляется на расстояниях вплоть до 6 нм. Этот механизм был предложен впервые Ферстером [14, 669, 670] при исследовании тушения сенсибилизации и деполаризации флуоресценции. Резонансный перенос был четко продемонстрирован Куном с сотрудниками [671—673] на системах, состоящих из монослоев красителя.

разделенных на различном расстоянии слоями соли арахиновой кислоты.

Перенос энергии по обменному механизму имеет место в случаях, когда возбужденная молекула и молекула — акцептор находятся близко друг к другу ( $\lambda < 1,5$  нм) и происходит перекрывание электронных орбиталей [674]. Вследствие независимости обменивающихся электронных систем возможен триплет-триплетный перенос энергии, запрещенный при резонансном механизме, т. е.



Триплет-триплетный перенос энергии был открыт Терениным и Ермолаевым [675] при изучении sensibilizированной фосфоресценции в твердых растворах при 77 К (например, для карбонильных соединений в качестве доноров и нафталина или его галогенпроизводных в качестве акцепторов). Этот механизм подтвержден многими исследованиями [42, 676—679]. Важность такого переноса вытекает из относительно большого времени жизни триплетных молекул: повышается вероятность передачи энергии при столкновении с акцептором. Перенос триплетного возбуждения может происходить с высокой эффективностью и в жидких растворах со скоростью контролируемой диффузией  $k_{TT} = 10^9$  л/(моль·с). Это было показано при исследовании sensibilizации и тушения фосфоресценции диацетила с помощью импульсной спектроскопии [680—682], при изучении замедленной флуоресценции в результате триплет-триплетного переноса энергии с последующей триплет-триплетной аннигиляцией [4], а также при применении метода химической sensibilizации [260, 261]. Таким образом, триплетное состояние органических молекул в растворе может образовываться без какого-либо промежуточного возбуждения этих молекул в синглетное состояние путем возбуждения sensibilizатора. Необходимым условием является более высокая энергия триплетных донора по сравнению с энергией триплетов акцептора. Это условие справедливо также для внутримолекулярного триплет-триплетного переноса энергии между хромофорами, разделенными цепочкой углеродных атомов [683, 684], а также для процессов, в которых передача энергии осуществляется от органического лиганда к ионам металлов [685, 686].

### Значение переноса энергии в фотохимии красителей

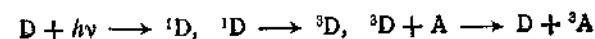
**Общие механизмы переноса энергии в фотохимических процессах.** Перенос энергии с участием синглетного и триплетного состояний красителей наблюдается во многих биологических и фотохимических реакциях. При обсуждении таких процессов, среди которых решающим является перенос энергии в кристаллах или агрегатах, необходимо также учитывать возможность миграции триплетного или синглетного экситона [687, 688] или перемещение переносчиков электронного заряда [6].

В работе [457] обсуждаются механизмы переноса энергии и переноса электронов в процессах sensibilizации галогенидов серебра под действием красителей (см. также стр. 453). В соответствии с механизмом переноса энергии в качестве акцепторов энергии, получаемой от молекул красителей путем резонансного переноса, должны выступать примесные центры, присутствующие в галогенидном серебре. Механизм передачи энергии через агрегаты хлорофилла при фотосинтезе включает перенос триплетной энергии [283], экситонов [689], а также носителей электронного заряда [6, 690, 691], обнаруженных для хлорофилла [6, 453].

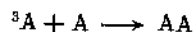
Вероятно, ингибирующее влияние каротиноидов на процесс фотокаталитического разложения под действием хлорофилла является результатом триплет-триплетного переноса энергии к каротиноидам с последующей ее деградацией (см. стр. 449). В связи с этим следует отметить, что  $\beta$ -каротин также является тушителем второго возбужденного синглетного состояния хлорофилла ( $\lambda = 415$  нм). Этот процесс, вероятно, протекает по резонансному механизму переноса энергии. Первое синглетное состояние хлорофилла ( $\lambda = 600$  нм) инертно по отношению к  $\beta$ -каротину [692]. Вследствие различного поведения возбужденных состояний в процессах переноса энергии квантовый выход флуоресценции (и, вероятно, характер фотохимических процессов) может зависеть от длины волны облучающего света.

**Применение переноса триплетной энергии в фотохимии.** Триплет-триплетный перенос энергии применяется для получения важных данных, необходимых для построения диаграмм энергетических уровней органических молекул (см. стр. 384) [693—695]. К таким данным относятся: энергия триплетов, например, для азосоединений [696, 697]; природа фотоактивного состояния красителей в растворе, например реакционность триплетного  $n, \pi^*$ -состояния в случае акридина [249, 392]; квантовый выход интеркомбинационной конверсии из первого возбужденного синглетного состояния в триплетное [2, 260, 261].

В настоящее время показано, что для различных возбужденных соединений в растворе наблюдается высокий квантовый выход образования триплетов [39] и эффективный перенос триплетной энергии возбуждения. Эти явления особенно важны для sensibilizации различных фотохимических реакций, например *цис-транс*-изомеризации, димеризации сопряженных диенов, процессов с разрывом связи и других. Иногда наблюдается образование продуктов, которые не получают при прямом возбуждении исходных веществ или синтез которых труднодоступен [2, 39, 44, 696, 698—701]. Общий механизм таких реакций, когда в качестве sensibilizаторов применяются бензофенон, антрахинон и другие соединения, может быть представлен следующим образом:



Последующей реакцией может, например, быть фотодимеризация:

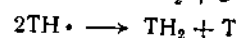
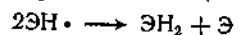
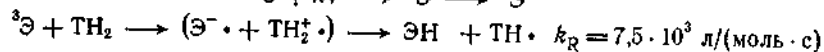


Однако, Шенк [702] предположил, что этот процесс должен являться результатом взаимодействия сенсibilизатора с субстратом в связанном состоянии ( $D^* + A \rightarrow \cdot D - A \cdot$ ;  $\cdot D - A \cdot + A \rightarrow \cdot D - A - A \cdot \rightarrow D + AA$ ).

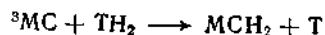
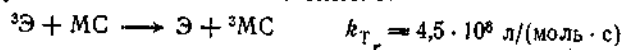
Перенос триплетной энергии может также активно происходить в процессах оптической сенсibilизации фоточувствительных полимеров. Например, очувствление циннаматных полимеров к видимому свету проводится добавлением карбинольного основания Кристаллического фиолетового и других сенсibilизаторов [703—705]. На основе механизма этих процессов, подтверждаемого рядом фактов, например, повышением активности сенсibilизаторов введением тяжелых атомов и т. д. [706], можно оценить предел оптической сенсibilизации. Так, в случае поливинилциннамата энергия триплетного состояния сенсibilизатора не должна быть меньше энергии низшего триплетного уровня циннамоильной группы, которая соответствует  $18\,315\text{ см}^{-1}$  (545 нм) [707].

**Перенос триплетной энергии при фотообесцвечивании.** Перенос триплетного возбуждения может играть значительную роль во многих процессах фотообесцвечивания красителей. Однако экспериментальных доказательств этого пока относительно мало.

В качестве примера следует привести реакцию косвенного восстановительного фотообесцвечивания Метиленового синего ( $\lambda = 665\text{ нм}$ ) в присутствии триэтанолamina и Эритрозина при облучении в полосе поглощения Эритрозина ( $\lambda = 535\text{ нм}$ ) [708]. Так как скорость процесса переноса энергии от триплетной молекулы Эритрозина к триплету Метиленового синего значительно превышает скорость фотовосстановления Эритрозина (Э) триэтанолaminом (Т), присутствие Метиленового синего (МС) подавляет фотообесцвечивание Эритрозина. В итоге обесцвечиванию подвергается Метиленовый синий, хотя его непосредственное облучение не имеет места



В присутствии Метиленового синего:



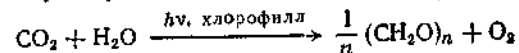
После полного фотообесцвечивания Метиленового синего начинается процесс фотовосстановления триплетных молекул Эритрозина, который подавляется лейкопроизводным Метиленового синего.

При выцветании Родамина В в водно-ацетоновых растворах, быстро протекающего при облучении УФ-светом ниже 300 нм, видимо, существенную роль играет процесс триплет-триплетного переноса энергии от первичной возбужденной молекулы ацетона к красителю [709]. Подобно Флуоресцеину [108], фотоактивированный Родамин В в триплетном состоянии может реагировать с образованием полуокисленных и полувосстановленных радикалов ( ${}^3D + D \rightarrow D^+ \cdot + D^- \cdot$ ) с последующим превращением последних в лейкопроизводное путем отрыва водорода.

## ФОТОСЕНСИБИЛИЗАЦИЯ В ПРИРОДЕ

### Фотосинтез

При возбуждении хромофорной системы хлорофилла, который образует внутри фотосинтезирующих клеток растения (хлоропластов) агрегаты, содержащие около 500 молекул [710], происходит окисление воды до кислорода и восстановление углекислого газа в углеводы (сахара, крахмал):



Первой стадией после поглощения видимого света фотосинтезирующей клеткой, которая содержит несколько форм хлорофилла, различающихся боковыми группами, каротиноиды и другие пигменты, является перенос энергии на два реакционных центра. Заслуга в обнаружении и доказательстве таких, содержащих хлорофилл, реакционных центров принадлежит Эмерсону, Коку, Витту и другим авторам [720—726]. Первый центр — система I — поглощает в далекой красной области спектра ( $\lambda < 730\text{ нм}$ ), а второй — система II — при более коротких длинах волн ( $\lambda < 700\text{ нм}$ ). Перенос энергии возбуждения на эти центры был выведен на основе измерений квантового выхода [711] или поляризованных спектров флуоресценции [546, 712—714] и обсуждается в работах [6, 715—719].

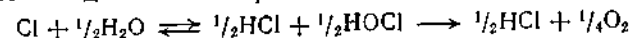
Во второй стадии при прямом или косвенном возбуждении двух хлорофиллсодержащих реакционных центров происходит перенос кислорода, образовавшегося при окислении воды, и водорода (или электрона и протона) на трифосфопиридиннуклеотид (ТФП). Вместо этого механизма, предполагающего участие в первичных процессах двух взаимодействующих систем, Варбург выдвинул [727, 728] гипотезу о расщеплении активированной карбоновой кислоты. Однако в пользу механизма с распадом воды свидетельствуют данные по изучению индуцированных светом изменений в характере поглощения [724, 725], измерения квантового выхода [721], флуоресценции [722] и исследования с помощью углеродных меченых атомов [719, 729].

По существу первичный фотохимический процесс фотосинтеза можно отнести к окислительно-восстановительной реакции с переносом электронов (или водородных атомов) от донора ( $\text{H}_2\text{O}$ ) к акцептору — ТФПН, который выступает в качестве переносчика водорода к  $\text{CO}_2$ . Так как разность между редокс-потенциалами пар  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ , [ $E_1 = 77,2$  кДж/моль (+0,8 эВ)], и  $\text{CO}_2/\frac{1}{n}(\text{CH}_2\text{O})$  или ТФПН/ТФП, где ТФПН — восстановленный ТФП [ $E_2 = 38,6$  кДж/моль (-0,4 эВ)], составляет  $E_1 - E_2 = 115,8$  кДж/моль (1,2 эВ), то для осуществления переноса четырех электронов (или четырех атомов водорода), т. е. для восстановления одной молекулы углекислого газа или образования одной молекулы кислорода, необходимо 4,8 эВ [ $\Delta G = 463,2$  кДж/моль (110 ккал/моль)] [730, 731]. В соответствии с реакцией Хилла [732] способность к фотоокислению сохраняется и в изолированных хлоропластах в присутствии подходящих акцепторов водорода типа солей трехвалентного железа, красителей или хинонов. Используя хлоропласты, Кельвину [719] удалось осуществить также и восстановление углекислого газа.

Однако в отсутствие фотосинтетических агрегатов (энзимов и т. д.) молекулы хлорофилла не способны вызывать фотосенсибилизированную окислительно-восстановительную реакцию с участием воды, как донора, и реагентов Хилла в качестве акцепторов. С другой стороны, было показано, что хлорофилл сенсибилизирует в растворе окисление молекулярным кислородом аллилтиомочевины [733], процессы переноса электронов (или водорода) от аскорбиновой кислоты и фенилгидразина к Сафранину, Метилловому красному [546, 734—738]. Эти сенсибилизированные окислительно-восстановительные реакции, обратимое фотовосстановление хлорофилла аскорбиновой кислотой с образованием промежуточного продукта ярко-розового цвета (реакция Красновского [233]), а также обратимое фотоокисление хлорофилла хинонами или солями трехвалентного железа [739—741] по своей природе аналогичны фотореакциям синтетических красителей (см. стр. 388) [742].

Вероятно, во многих случаях фотопроцессы протекают через триплетное состояние молекул хлорофилла, как это было показано с помощью импульсной спектроскопии [743—745]. В исследованиях ряда красителей, включая хлорофиллин *a* [232, 248], обнаружено, что фотохимическая активность может возрасти при связывании красителя в полимерах. Интересно отметить, что существует возможность инициирования сенсибилизируемых хлорофиллом окислительно-восстановительных реакций в процессе фотосинтеза. Среди них, например, фотовосстановление цитохрома *c* [746], фотоокисление восстановленного цитохрома *c* убихиноном [743, 747] или фотовосстановление пиридиннуклеотида в водной среде [748—750]. Сравнительно недавно сенсибилизируемый хлорофиллом окислительно-восстановительный фотолиз кристаллов хлористого серебра

(т. е. оптическая сенсибилизация), обычно приводящая к образованию металлического серебра и хлора, была применена для получения кислорода из воды [751]. Процесс включает окисление серебра, полученного при фотолизе электроноакцепторными красителями, и взаимодействие хлора с водой по следующей схеме:



В этом интересном эксперименте происходит индуцированное светом взаимодействие возбужденной молекулы хлорофилла с кри-

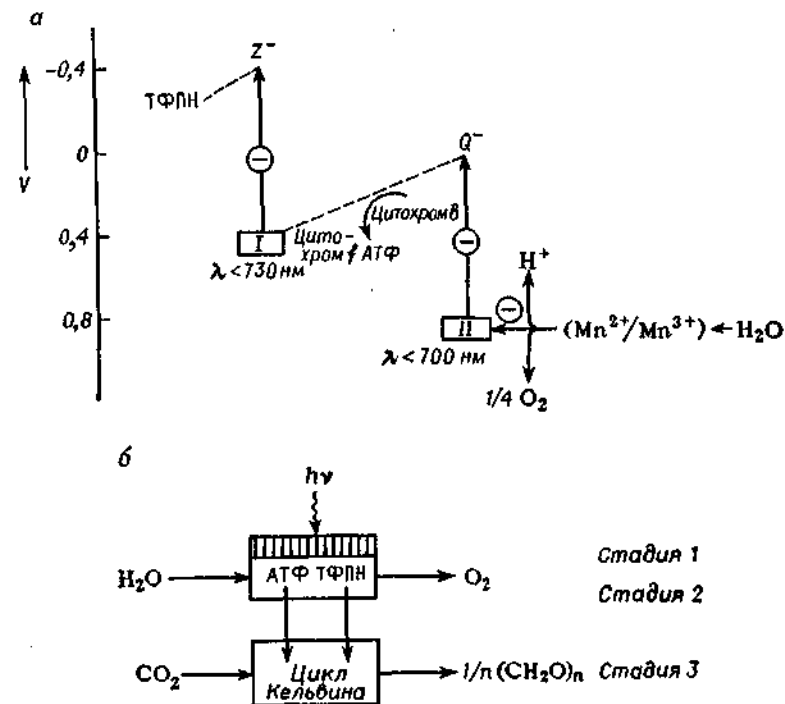


Рис. VII.19. Схема основных процессов фотосинтеза (а) и упрощенная схема общего процесса фотосинтеза (б).

сталлической донорно-акцепторной парой  $\text{Cl}^-/\text{Ag}^+$ , за которым следует вторичная реакция, приводящая к расщеплению воды.

В хлоропластах электроны гидроксильного иона воды, по-видимому, непосредственно передаются по цепи, включающей марганец [752—754], к возбужденной хлорофилловой системе II. Это сопровождается образованием кислорода. В то время как редокс-потенциал системы II соответствует 0,8 В, система I, поглощающая в далекой красной области спектра, имеет потенциал +0,4 В. В результате этого электроны, переходящие при возбуждении системы II с уровня +0,8 В на близкий к нулевому, попадают через цепь

электронных переносчиков (включая пластохинон и цитохромы) на еще более низкий энергетический уровень системы I. В результате этого процесса при фотофосфорилировании образуется аденозинтрифосфат (АТФ). Возбужденная система I может поднять перешедшие электроны на уровень  $-0,4$  В, которого достаточно для образования сильного восстановителя ТФПН (рис. VII.19) [726, 755—757].

На третьей стадии фотосинтеза образующийся в результате фотохимических процессов богатый энергией АТФ и восстановитель — гидрированный ТФПН используются для восстановления двуокси углерода в углевод в сложном темновом процессе — цикле Кельвина [719].

### Процесс зрения

При возбуждении хромофора зрительного пигмента II-цистретинина (стр. 389) происходит его изомеризация в транс-форму, которая приводит к отделению хромофора от белка, т. е. зрительный пигмент родопсин превращается в результате ряда последовательных стадий в транс-ретинин и белок — опсин. В соответствии с циклом Вальда [758] родопсин вновь синтезируется в темновой реакции. Вопрос, почему возбуждение нервных окончаний происходит в результате возбуждения родопсина, еще не выяснен. Возможно, что это связано с фотоэлектрическими явлениями в красителе [6].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, облучение органических красителей может приводить к самым разнообразным фотохимическим реакциям. В настоящее время природа этих процессов стала намного яснее и может быть объяснена с точки зрения современной органической фотохимии. Знание механизмов фотохимических реакций будет способствовать дальнейшей разработке методов предотвращения деструктивного влияния красителя при облучении как в технических, так и биологических процессах, а также позволит расширить область практического использования фотоактивности красителей. Кроме применения красителей в вышеприведенных случаях, можно указать также и на применение их в лазерах с пассивной модуляцией добротности [759—762], жидкостных лазерах [763—766а], химических дозиметрах [767—770], кислородных системах для космических кораблей [751], при защите от яркой вспышки света и в элементах памяти счетно-решающих устройств [209, 771], в фотографических процессах нового типа [103], фотоэлектрохимических преобразователях [772], катодах для топливных элементов [773—775], детекторах газов [6, 776] или светочувствительных антикатодах в кинескопах для телевидения [777].

### ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Калверт, Дж. Питтс. Фотохимия. «Мир», М., 1968. — 2. Н. Турро. Молекулярная фотохимия. «Мир», М., 1967. — 3. М. Pestemer. Anleitung zum Messen von Absorptionsspektren im Ultraviolett und Sichtbaren. Thieme, Stuttgart, 1964. — 4. С. А. Паркер. Фотоллюминесценция растворов. «Мир», М., 1972. — 5. J. Eggert, L. Hock, G.-M. Schwab. Lehrbuch der physikalischen Chemie. 9th Ed. Hirzel, Stuttgart, 1968. — 6. H. Meier. Die Photochemie der organischen Farbstoffe. Springer, Berlin, 1963. — 7. G. Baxter, C. H. Giles, W. J. Livingston. J. Soc. Dyers Colourists, 73, 386 (1957). — 8. M. Pestemer. Z. Elektrochem., 58, 121 (1954). — 9. N. Kosut, K. Uchida, M. Koizumi. Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 1958 (1965). — 10. J. Plotnikow. Allgemeine Photochemie. De Gruyter, Berlin, 1936.
11. M. Bodenstein. Z. physik. Chem., 85, 329 (1913). — 12. O. K. Rice. J. Phys. Chem., 64, 1851 (1960). — 13. O. Stern, M. Volmer. Physik. Z., 20, 183 (1919). — 14. T. Förster. Fluoreszenz organischer Verbindungen. Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen, 1951. — 15. M. R. Wright, R. P. Frosch, G. W. Robinson. J. Chem. Phys., 33, 934 (1960); 38, 1187 (1963). — 16. Г. Герцберг. Спектры и строение двухатомных молекул. Т. I. ИЛ, М., 1949; Г. Герцберг. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. «Мир», М., 1969. — 17. С. А. Паркер, С. Г. Халчард. Trans. Faraday Soc., 59, 284 (1963). — 18. C. A. Parker, C. G. Hatchard. Proc. Chem. Soc., 147 (1962); Proc. Roy. Soc., A269, 574 (1962). — 19. C. A. Parker. Chem. Brit., 2, 160 (1966). — 20. P. Debye, J. O. Edwards. J. Chem. Phys., 20, 236 (1952).
21. H. Linschütz, M. G. Berry, D. Schweitzer. J. Am. Chem. Soc., 76, 5833 (1954). — 22. W. M. McClain, A. C. Albrecht. J. Chem. Phys., 43, 465 (1965). — 23. E. Weidemann, G. Schmidt. Ann. Physik, [3] 56, 201 (1895). — 24. A. Jablonski. Z. Physik, 94, 38 (1935); Nature, 131, 839 (1933). — 25. G. N. Lewis, D. Lipkin, T. T. Magel. J. Am. Chem. Soc., 63, 3005 (1941). — 26. A. Terenin. Acta Physicochim. USSR, 18, 210 (1943). — 27. G. N. Lewis, M. Kasha. J. Am. Chem. Soc., 66, 2100 (1944); 67, 994 (1945). — 28. G. N. Lewis, M. Calvin. J. Am. Chem. Soc., 67, 1232 (1945). — 29. G. N. Lewis, M. Calvin, M. Kasha. J. Chem. Phys., 17, 804 (1949). — 30. D. F. Evans. Nature, 176, 777 (1955).
31. C. A. Hutchison, B. W. Mangum. J. Chem. Phys., 29, 952 (1958); 34, 908 (1961). — 32. L. H. Piette, J. H. Sharp, T. Kuwana, J. N. Pitts. J. Chem. Phys., 36, 3094 (1962). — 33. C. A. Hutchison. J. Phys. Chem., 7, 203 (1967). — 34. R. G. Schulman, R. O. Rahn. J. Chem. Phys., 45, 2940 (1966). — 35. T. Shiga, L. H. Piette. Photochem. Photobiol., 3, 223 (1964). — 36. S. Boudin. J. Chim. Phys., 27, 285 (1930). — 37. H. Kautsky. Chem. Ber., 68, 152 (1935). — 38. H. L. Bäckström, K. Sandros. Acta Chem. Scand., 12, 823 (1958). — 39. G. S. Hammond. In: Reactivity of the Photoexcited Organic Molecule, p. 119—144. Wiley (Interscience), New York, 1967. — 40. R. Livingston. Quart. Rev. (London), 14, 174 (1960).
41. P. G. Bowers, G. Porter. Proc. Roy. Soc., A296, 435 (1967). — 42. S. K. Lower, M. A. El-Sayed. Chem. Rev., 66, 199 (1966). — 43. R. O. Kan. Organic Photochemistry. McGraw-Hill, New York, 1966. — 44. R. Steinmetz. Fortschr. Chem. Forsch., 7, 445 (1967). — 45. P. C. Neckers. Mechanistic Organic Photochemistry. Reinhold, New York, 1967. — 46. G. Porter. In: Reactivity of Photoexcited Organic Molecule, p. 79—110. Wiley (Interscience), New York, 1967. — 47. M. Kasha. Disc. Faraday Soc., 9, 14 (1950). — 48. G. Porter, P. Suppan. Trans. Faraday Soc., 61, 1664 (1965). — 49. M. A. El-Sayed. Accounts Chem. Res., 1, 8 (1968). — 50. C. Dijkgraaf, G. J. Hoijtink. Tetrahedron, 19, 179 (1963).
51. D. F. Evans. J. Chem. Soc., 2753 (1959). — 52. M. Kasha. J. Chem. Phys., 20, 71 (1952). — 53. S. P. McGlynn, J. Diagne, F. J. Smith. J. Chem. Phys., 39, 675 (1963). — 54. S. Siegel, H. S. Judeikis. J. Chem. Phys., 42, 3060 (1965). — 55. T. Medinger, F. Wilkinson. Trans. Faraday Soc., 61, 620 (1965). — 56. M. Zander, Z. anal.

Chem., 226, 251 (1967). — 57. R. F. Borkman, D. R. Kearns. J. Chem. Phys., 46, 2333 (1967). — 58. M. A. El-Sayed, G. W. Robinson. J. Chem. Phys., 34, 1840 (1961); 35, 1896 (1961). — 59. S. P. McGlynn, F. J. Smith. In: Modern Quantum Chemistry (O. Sinanoglu, ed.). Part III, p. 67—80. Academic Press, New York, 1965. — 60. H. A. Staab. Einführung in die theoretische organische Chemie, 3d ed. Verlag Chemie, Weinheim, 1962.

61. H. B. Klevens, J. R. Platt. J. Chem. Phys., 17, 470 (1949). — 62. D. S. McClure, P. L. Hanst. J. Chem. Phys., 23, 1772 (1955). — 63. M. A. El-Sayed. J. Chem. Phys., 38, 2834 (1963). — 64. F. Dörr. Angew. Chem., 78, 457 (1966). — 65. F. Dörr. In: Optische Anregung organischer Systeme. 2nd Internationales Farbensymposium (W. Foerst, ed.), p. 566—585. Verlag Chemie, Weinheim, 1966. — 66. W. Körber, V. Zanker. Z. angew. Phys., 17, 398 (1964). — 67. C. Dijkgraaf. Spectrochim. Acta, A23, 365 (1967). — 68. A. R. Horrocks, F. Wilkinson. Proc. Roy. Soc., A306, 257 (1968). — 69. R. G. W. Norrish, G. Porter. Nature, 164, 658 (1949). — 70. G. Porter. Proc. Roy. Soc., A200, 284 (1950).

71. G. Porter, A. D. Osborne. In: Optische Anregung organischer Systeme. 2nd Internationales Farbensymposium (W. Foerst, ed.), p. 553—565. Verlag Chemie, Weinheim, 1966. — 72. G. Porter, M. W. Windsor. Proc. Roy. Soc., A245, 238 (1958). — 73. G. Jackson, R. Livingston, A. C. Pugh. Trans. Faraday Soc., 56, 1635 (1960). — 74. D. P. Craig, I. G. Ross. J. Chem. Soc., 1589 (1954). — 75. G. Porter, M. W. Windsor. Disc. Faraday Soc., 17, 178 (1954). — 76. R. Livingston, W. R. Ware. J. Chem. Phys., 39, 2539 (1963). — 77. W. F. Kosonocky, S. E. Harrison, R. Standner. J. Chem. Phys., 43, 831 (1965). — 78. M. Kasha. Radiation Res. Suppl., 2, 243 (1960). — 79. M. Kasha. In: Comparative Effects of Radiation (M. Burton, J. S. Kirby-Smith, J. L. Magee, eds.), p. 72. Wiley, New York, 1960. — 80. B. Holmström. Arkiv Kemi, 22, 329 (1964).

81. R. P. Bauman. Absorption Spectroscopy. Wiley, New York, 1962. — 82. H. H. Jaffe, M. Orchin. Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy. Wiley, New York, 1962. — 83. T. Förster. In: Optische Anregung organischer Systeme. 2nd Internationales Farbensymposium (W. Foerst, ed.), pp. 509—552. Verlag Chemie, Weinheim, 1966. — 84. E. Bancroft. Experimental Researches Concerning the Philosophy of Permanent Colours. Cadell & Davies, London, 1813 — 85. Химия синтетических красителей. Под ред. К. Венкатарамана. Т. I. Л., Госхимиздат, 1956. — 86. K. McLaren. J. Soc. Dyers Colourists, 72, 527 (1956). — 87. K. McLaren. J. Soc. Cosmetic Chemists, 18, 245 (1967). — 88. A. Landolt. J. Soc. Dyers Colourists, 65, 659 (1949). — 89. C. H. Giles, R. B. McKay. Textile Res. J., 33, 527 (1963). — 90. M. Pestemer. In: Optische Anregung organischer Systeme. 2nd Internationales Farbensymposium (W. Foerst, ed.), p. 475—508. Verlag Chemie, Weinheim, 1966.

91. N. K. Bridge, W. M. McClean. J. Soc. Dyers Colourists, 75, 147 (1959). — 92. N. K. Bridge. Trans. Faraday Soc., 56, 1001 (1960). — 93. J. L. Bolland, H. R. Cooper. Nature, 172, 413 (1953); Proc. Roy. Soc., A225, 405 (1954). — 94. H. S. Gilmour. Phys. Chem. Org. Solid State, 1, 358 (1963). — 95. F. Dörr. Chimia (Aarau), 15, 63 (1961). — 96. G. S. Egerton, J. M. Gleadle, A. G. Roach. J. Soc. Dyers Colourists, 82, 369 (1966). — 97. G. S. Egerton, N. E. N. Assaad, N. D. Uffindell. J. Soc. Dyers Colourists, 83, 45 (1967). — 98. G. S. Egerton, N. E. N. Assaad. J. Soc. Dyers Colourists, 83, 85 (1967). — 99. G. S. Egerton, N. E. N. Assaad, N. D. Uffindell. J. Soc. Dyers Colourists, 84, 220 (1968). — 100. G. Oster, A. H. Adelman. J. Am. Chem. Soc., 78, 913 (1956).

101. G. Oster, N. Wotherspoon. J. Am. Chem. Soc., 79, 4836 (1957). — 102. G. K. Oster, G. Oster, G. Prati. J. Am. Chem. Soc., 79, 595 (1957). — 103. G. Oster. Sci. Am., 219, 158 (1968). — 104. G. Porter, M. W. Windsor. Nature, 180, 187 (1957). — 105. G. Porter. Chimia (Aarau), 15, 63 (1961). — 106. R. Livingston, J. Am. Chem. Soc., 77, 2179 (1955). — 107. S. Claesson, L. Lindqvist, B. Holm-

ström. Nature, 183, 661 (1959). — 108. L. Lindqvist. Arkiv Kemi, 16, 79 (1960). — 109. L. Lindqvist. J. Phys. Chem., 67, 1701 (1963). — 110. V. Kasche, L. Lindqvist. J. Phys. Chem., 68, 817 (1964).

111. A. Kira, S. Kato. Sci. Rept. Tohoku Univ., First ser., 48, 142 (1965). — 112. L. Tegnér, B. Holmström. Photochem. Photobiol., 4, 505 (1965). — 113. K. H. Grellmann, R. Memming, R. Livingston. J. Am. Chem. Soc., 84, 546 (1962). — 114. G. Oster, J. Bellin, B. Holmström. Experientia, 18, 249 (1962). — 115. F. Millich, G. Oster. J. Am. Chem. Soc., 81, 1357 (1959). — 116. K. Kikuchi, M. Koizumi. Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 736 (1967). — 117. B. Holmström. Arkiv Kemi, 22, 281 (1964). — 118. M. Green, G. Tollin. Photochem. Photobiol., 7, 129 (1968). — 119. B. Holmström, G. Oster. J. Am. Chem. Soc., 83, 1867 (1961). — 120. W. M. Moore, G. S. Hammond, R. P. Foss. J. Am. Chem. Soc., 83, 2789 (1961).

121. F. Dörr. Z. Elektrochem., 64, 580 (1960). — 122. E. Рабинович. Фотосинтез. Гл. 4 и 18. ИЛ, М., 1951. — 123. G. Oster, A. D. McLaren. J. Gen. Physiol., 33, 215 (1950). — 124. G. Oster. Trans. Faraday Soc., 47, 660 (1951). — 125. G. Oster. J. Polymer Sci., 9, 553 (1952). — 126. G. Oster. Phot. Sci. Eng., 4, 173 (1956). — 127. G. Oster. Phot. Sci. Eng., 4, 237 (1960). — 128. G. Oster. J. Polymer Sci., B2, 1181 (1964). — 129. G. A. Delzenne. Ind. Chim. Belge, 30, 679 (1965). — 130. G. Oster. J. Polymer Sci., C12, 63 (1966).

131. H. C. A. van Beek, P. M. Heertjes. Studies Conserv., 11, 123 (1966). — 132. R. Landau, P. Pinot de Moira, A. S. Tanenbaum. J. Phot. Sci., 13, 144 (1965). — 133. R. Landau. J. Phot. Sci., 10, 32 (1962). — 134. H. Zollinger. Diazo and Azo Chemistry. Chapter 4.1. Wiley (Interscience), New York, 1961. — 135. R. Moraw, J. Munder. Phot. Sci., 8th Symp., Zürich, 1961, p. 390—399. Focal Press, London, 1963. — 136. S. Kikuchi, M. Suhigara. Intern. Congr. Phot. Sci., Tokyo, 1967, Sect. V. — 137. T. Tsunoda, T. Yamaoka. Ibid. — 138. J. Kosar. Light-Sensitive Systems, p. 194. Wiley, New York, 1965. — 139. K. H. Saunders. The Aromatic Diazo-Compounds. 2nd Ed., Chapter X. Arnold, London, 1949. — 140. J. de Jonge, R. Dijkstra. Rec. Trav. Chim., 67, 328 (1948).

141. J. Eggert. Z. Elektrochem., 34, 602 (1928); Phot. J., 76, 17 (1936). — 142. G. M. Wyman. Chem. Rev., 55, 625 (1955). — 143. G. Gabor, E. Fischer. J. Phys. Chem., 66, 2478 (1962). — 144. S. Malkin, E. Fischer. J. Phys. Chem., 66, 2482 (1962). — 145. G. S. Hammond, J. Saltiel. J. Am. Chem. Soc., 85, 2515 (1963). — 146. F. Baumgärtner, E. Günther, G. Scheibe. Z. Elektrochem., 60, 570 (1956). — 147. G. Wald. In: Light and Life (W. D. McElroy, B. Glass eds.), p. 724—749. Johns Hopkins Press, Baltimore, Maryland, 1961. — 148. R. Hubbard, G. Wald. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S., 37, 69 (1951). — 149. R. Hubbard, G. Wald. J. Gen. Physiol., 36, 269 (1952—1953). — 150. H. H. Seliger, W. D. McElroy. Light: Physical and Biological Action, p. 305—312. Academic Press, New York, 1965.

151. R. A. Weate. In: Photophysiology (A. C. Giese, ed.). Vol. 4, p. 1—45. Academic Press, New York, 1968. — 152. J. B. Thomas. Einführung in die Photobiologie, p. 151—198. Thieme, Stuttgart, 1968. — 153. S. B. Hendricks. Sci. Am., 219, 174 (1968). — 154. S. B. Hendricks, H. A. Bothwick, R. I. Down. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S., 42, 19 (1956). — 155. H. W. Siegelman, W. L. Butler. Ann. Rev. Plant Physiol., 16, 383 (1965). — 156. H. W. Siegelman, S. B. Hendricks. Federation Proc., 24, 863 (1965). — 157. S. B. Hendricks. In: Photophysiology (A. C. Giese, ed.). Vol. 1, Chapter 10, p. 305—331. Academic Press, New York, 1964. — 158. R. M. Klein, P. C. Edsall. Plant Physiol., 41, 949 (1966). — 159. H. Linschitz, V. Kasche, W. L. Butler, H. W. Siegelman. J. Biol. Chem., 241, 3395 (1966). — 160. H. Linschitz, V. Kasche. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S., 58, 1059 (1967).

161. H. A. Bothwick, S. B. Hendricks. In: Handbuch der Pflanzenphysiologie (W. Ruhland, ed.). Vol. 16, p. 299—330. Springer, Berlin, 1961. — 162. S. B. Hendricks, W. L. Butler, H. W. Siegelman, J. Phys. Chem., 66, 2550 (1962). —



163. J. B. Thomas. Primary Photoprocesses in Biology. North-Holland Publ., Amsterdam, 1965.—164. W. L. Butler, R. J. Down. Sci. Am., 203, 56 (1960).—165. G. Blauw-Jansen. Rec. Trav. Botan. Neerl., 8, 1 (1959).—166. P. Schopfer. Planta, 69, 158 (1966).—167. R. M. Klein. Physiol. Plantarum, 18, 1026 (1965).—168. G. Oster. In Photoperiodism and Related Phenomena in Plants and Animals, Publ. № 55, p. 3—14. Am. Assoc. Advance Sci. Washington, D. C., 1959.—169. W. Haupt. Planta Deut. Botan. Ges. [N. S.], 55, 465 (1960); Vortr. Gesamtgebiet Botan., 1, 116 (1962).—170. W. Haupt, G. Bock. Planta, 59, 38 (1962).

171. W. Haupt, E. Schönbohm. Naturwissenschaften, 49, 42 (1962).—172. W. Haupt, I. Schönfeld. Ber. Deut. Botan. Ges., 75, 14 (1962).—173. R. Kuhn, H. Rudy, T. Wagner-Jauregg. Chem. Ber., 66, 1950 (1933).—174. O. Warburg, W. Christian. Biochem. Z., 266, 377 (1933).—175. J. R. Merkel, W. J. Nickerson. Biochim. Biophys. Acta, 14, 303 (1954).—176. G. Strauss, W. J. Nickerson. J. Am. Chem. Soc., 83, 3187 (1961).—177. L. P. Vernon. Biochim. Biophys. Acta, 36, 177 (1959).—178. E. C. Smith, D. E. Metzler. J. Am. Chem. Soc., 85, 3285 (1963).—179. W. M. Moore, J. T. Spence, F. A. Raymond, S. D. Colson, J. Am. Chem. Soc., 85, 3367 (1963).—180. P. Song, E. C. Smith, D. E. Metzler. J. Am. Chem. Soc., 87, 4181 (1965).

181. G. K. Radda, M. Calvin. Biochemistry, 3, 384 (1967).—182. G. R. Penzer, G. K. Radda. Quart. Rev. (London), 21, 43 (1967).—183. M. M. McBride, D. E. Metzler. Photochem Photobiol., 6, 113 (1967).—184. P. Karrer, F. N. Meerwein. Helv. Chim. Acta, 18, 1126 (1935).—185. M. Halwer. J. Am. Chem. Soc., 73, 4870 (1951).—186. C. S. Yang, D. B. McCormick. J. Am. Chem. Soc., 87, 5763 (1965).—187. M. M. McBride, W. M. Moore. Photochem. Photobiol., 6, 103 (1967).—188. P. Song, D. E. Metzler. Photochem. Photobiol., 6, 691 (1967).—189. B. Holmström. Bull. Soc. Chim. Belges, 71, 869 (1962).—190. M. Green, G. Tollin. Photochem. Photobiol., 7, 145 (1968).

191. Y. Usui, H. Obata, M. Koizumi. Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 1049 (1961).—192. H. Obata. Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 1057 (1961).—193. Y. Usui, M. Koizumi. Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 1651 (1961).—194. W. Luck. In: Optische Anregung organischer Systeme. 2nd Internationales Farbensymposium (W. Foerst, ed.), p. 666—697. Verlag Chemie, Weinheim, 1966.—195. W. Marchwald. Z. physik. Chem., 30, 140 (1899).—196. G. H. Brown, W. G. Shaw. Rev. Pure Appl. Chem., 11, 2 (1961).—197. R. Dessauer, J. P. Paris. Advan. Photochem., 1, 275—321 (1963).—198. F. Feichtmayr, G. Scheibe. Z. Naturforsch., 13b, 51 (1958); J. Phys. Chem., 66, 2449 (1962).—199. R. Livingston, V. A. Ryan. J. Am. Chem. Soc., 75, 2176 (1953).—200. R. Livingston, G. Porter, M. Windsor. Nature, 173, 485 (1954).

201. E. W. Abrahamson, H. Linschitz. J. Chem. Phys., 23, 2198 (1955).—202. S. Lifschitz. Ber. Deut. Chem. Ges., 61, 1463 (1928).—203. E. Weyde, W. Frankenburg. Trans. Faraday Soc., 27, 561 (1931).—204. E. Weyde, W. Frankenburg, W. Zimmermann. Naturwissenschaften, 18, 206 (1930).—205. J. G. Calvert, H. J. L. Rechen. J. Am. Chem. Soc., 74, 2101 (1952).—206. E. Fischer, M. Kagnowich. Bull. Res. Council Israel, A10, 138 (1961).—207. E. Inoue, H. Kokado, I. Shimizu, K. Yoshida. Phot. Sci. Eng., 11, 181 (1967).—208. H. Waibel. Melliand Textilber., 36, 737 (1955).—209. Y. Hirshberg, J. Am. Chem. Soc., 78, 2304 (1956).—210. J. N. Pitts, Jr., R. L. Letsinger, R. P. Taylor et al. J. Am. Chem. Soc., 81, 1068 (1959).

211. C. R. Masson, V. Boeckelheide, W. A. Noyers, Jr. In: Technique Organic Chemistry (A. Weissberger, ed.). Vol. II, p. 257. Wiley (Interscience), New York, 1956.—212. A. Polgar. Z. wiss. Phot., Photochem. Photobiol., 46, 188 (1951).—213. J. Weiss. Trans. Faraday Soc., 35, 48 (1939).—214. E. Rabinovitch. J. Chem. Phys., 8, 551 (1940).—215. R. Havemann, H. Pietsch. Z. phys. Chem., 208, 98 (1957); 209, 210 (1958); 210, 232 (1959).—216. R. Havemann, K. G. Reimer. Z. physik. Chem. (Leipzig), 211, 26, 61 (1959).—217. H. Pietsch. Z. wiss. Phot.,

Photophysik Photochem., 54, 109 (1960).—218. L. Michaelis. J. Biol. Chem., 96, 703 (1932).—219. В. М. Латимер. Окислительные состояния электролитов и их потенциалы в водных растворах. ИЛ, М., 1954.—220. G. Oster, N. Wotherspoon. J. Chem. Phys., 22, 157 (1954).

221. C. H. Sueller, D. E. Metzler. Biochim. Biophys. Acta, 44, 23 (1960).—222. W. R. Frisell, C. G. Mackenzie. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S., 45, 1568 (1959).—223. H. M. Habermann, H. Gaffron. Photochem. Photobiol., 1, 159 (1962).—224. F. G. Hopkins. Compt. Rend. Trav. Lab. Carlsberg, Ser. Chim., 22, 226 (1938).—225. W. Koschara. Z. physiol. Chem., 229, 103 (1934).—226. A. J. Swallow. Nature, 176, 793 (1955).—227. W. J. Rutter. Acta Chem. Scand., 12, 438 (1958).—228. W. J. Nickerson, J. R. Merkel. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S., 39, 901 (1953).—229. K. Enns, W. H. Burgess. J. Am. Chem. Soc., 87, 5766 (1965).—230. K. Kikuchi, Y. Usui. Sci. Pept. Tohoku Univ., First Ser., 50, 59 (1967).

231. A. H. Adelman, G. Oster. J. Am. Chem. Soc., 78, 3977 (1956).—232. G. Oster, J. S. Bellin. J. Am. Chem. Soc., 79, 294 (1957).—233. А. А. Красноокский. ДАН СССР, 60, 421 (1948).—234. G. Oster, J. S. Bellin, S. B. Broyde. J. Am. Chem. Soc., 86, 1313 (1964).—235. G. Oster, S. B. Broyde, J. S. Bellin. J. Am. Chem. Soc., 86, 1309 (1964).—236. G. Oster. Nature, 173, 300 (1954).—237. E. F. Zwicker, L. I. Grossweiner. J. Phys. Chem., 67, 549 (1963).—238. S. Kato, M. Koizumi. Nature, 184, 1020 (1959).—239. L. Grossweiner, E. Zwicker. J. Chem. Phys., 34, 1411 (1961).—240. L. Grossweiner, E. Zwicker. J. Chem. Phys., 39, 2774 (1963).

241. A. Kira, S. Kato, M. Koizumi. Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 1221 (1966).—242. M. Imamura. Bull. Chem. Soc. Japan, 31, 962 (1958).—243. G. Oster, G. K. Oster, G. Karg. J. Phys. Chem., 66, 2514 (1962).—244. V. Kasche, L. Lindqvist. Photochem. Photobiol., 4, 923 (1965).—245. B. Holmström, L. Tegnér. Photochem. Photobiol., 5, 205 (1966).—246. H. Beinert. J. Am. Chem. Soc., 78, 5323 (1956).—247. А. К. Чубисов, Б. В. Скворцов, А. В. Карякин, Н. Н. Швиндр. Химия высоких энергий, 1, 529 (1967).—248. F. Perrin. Compt. Rend., 184, 1121 (1927).—249. R. Kellmann, J. T. Dubois. J. Chem. Phys., 42, 2518 (1965).—250. H. Fischer. Z. physik. Chem. (Frankfurt). [N. S.], 43, 177 (1964).

251. L. I. Grossweiner, E. F. Zwicker. J. Chem. Phys., 31, 1141 (1959).—252. S. Matsumoto. Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 491 (1964).—253. R. M. Danziger, K. H. Bar-Eli, K. Weiss. J. Phys. Chem., 71, 2633 (1967).—254. J. Bourdon, B. Schnuriger. Phys. Chem. Org. Solid State, 3, 59—131 (1967).—255. T. Ohno, Y. Usui, M. Koizumi. Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 1022 (1965).—256. M. Koizumi, H. Obata, S. Hayashi. Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 108 (1964).—257. S. Kato, M. Morita, M. Koizumi. Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 117 (1964).—258. G. S. Hammond, W. P. Baker, W. M. Moore. J. Am. Chem. Soc., 83, 2795 (1961).—259. R. Livingston. Record Chem. Progr. (Kresge-Hooker Sci. Lib.), 16, 13 (1955).—260. Н. Турро. Молекулярная фотохимия. «Мир», М., 1967, с. 212.

261. A. A. Lamola, G. S. Hammond. J. Chem. Phys., 43, 2129 (1965).—262. R. E. Kellogg, R. G. Bennett. J. Chem. Phys., 41, 3042 (1964).—263. C. A. Parker, T. A. Joyce. Chem. Commun., p. 234 (1966); Trans. Faraday Soc., 62, 2785 (1966).—264. C. A. Parker, C. G. Hatchard. Analyst, 87, 664 (1962).—265. G. Weber, F. W. Teale. Trans. Faraday Soc., 53, 646 (1957).—266. A. S. Cherkasov, V. A. Mochanov, T. M. Veniber, K. G. Voldaikina. Soviet Phys. Doklady, 1, 427 (1957).—267. E. C. Lim. J. Chem. Phys., 36, 3497 (1962).—268. В. Л. Ермолаев. «Оптика и спектроскопия», 13, 90 (1962).—269. H. Labhardt. Helv. Chim. Acta, 47, 2279 (1964).—270. P. G. Bowers, G. Porter. Proc. Roy. Soc., A299, 348 (1967).

271. A. R. Horrocks, T. Medinger, F. Wilkinson. Chem. Commun., 452 (1965).—272. A. V. Buettner. J. Chem. Phys., 46, 1398 (1967).—273. L. Lindqvist, G. W. Lundgren. J. Chem. Phys., 44, 1171 (1966).—274. C. A. Parker, C. G. Hatchard. Trans.

Faraday Soc., 57, 1894 (1961). — 275. A. R. Horrocks, F. Wilkinson. Неопубликованные данные. — 276. R. Hurlley, A. C. Testa. J. Am. Chem. Soc., 90, 1949 (1968). — 277. В. Л. Ермолаев. «Оптика и спектроскопия», 16, 548 (1964). — 278. J. D. Laposa, E. C. Lim, R. E. Kellogg. J. Chem. Phys., 42, 3025 (1965). — 279. J. R. Merrill, R. G. Bennett. J. Chem. Phys., 43, 1410 (1965). — 280. R. L. Amster, G. Porter. Proc. Roy. Soc., A296, 38 (1966).

281. A. Müller, B. Rumberg, H. T. Witt. Proc. Roy. Soc., B157, 313 (1963). — 282. J. C. Goedheer. Biochim. Biophys. Acta, 51, 494 (1961). — 283. G. W. Robinson. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S., 49, 521 (1963). — 284. J. Franck, J. L. Rosenberg, C. Weiss. Jr. In: Luminescence of Organic and Inorganic Materials (H. P. Kallman and G. M. Spruch, eds.), p. 11—29. Wiley, New York, 1962. — 285. G. Porter, G. Strauss. Proc. Roy. Soc., A295, 1 (1966). — 286. C. Helene, R. Santus, M. Ptak. Compt. Rend., 262, 1349 (1966). — 287. T. Förster. Naturwissenschaften, 33, 166 (1946). — 288. G. Scheibe. Z. Elektrochem., 52, 283 (1948). — 289. W. West, A. V. Bueitner, W. Cooper. Congr. Intern. Phot. Sci., Paris, 1965, p. 315. Focal Press, London, 1967. — 290. J. E. Lu Valle. Symp. Spectral Sensitization, Bressanone, 1967, p. 207. Focal Press, London, 1970.

291. E. Hibbert. J. Soc. Dyers Colourists, 43, 292 (1927). — 292. R. Halbert, G. Ziersch. Melliand Textilber., 10, 951 (1929). — 293. R. Halbert, G. Ziersch. Angew. Chem., 43, 209 (1930). — 294. F. Weigert. Z. Physik., 5, 410 (1921); Naturwissenschaften, 9, 583 (1921). — 295. M. Couper. Textile Res. J., 21, 720 (1951). — 296. H. C. A. van Beek, P. M. Heertjes. J. Chem. Soc., 80, 83 (1962). — 297. P. Lasareff. Trans. Faraday Soc., 21, 475 (1925). — 298. P. J. Hillson, E. K. Rideal. Proc. Roy. Soc., A216, 458 (1953). — 299. H. F. Blum, C. R. Speakman. J. Phys. Chem., 37, 1123 (1933). — 300. M. Koizumi, Z. Kuroda, W. Watanabe. J. Inst. Polytech. Osaka City Univ., C2, 1 (1951).

301. M. Imamura, M. Koizumi. Bull. Chem. Soc. Japan, 28, 117 (1955). — 302. M. Imamura. J. Inst. Polytech. Osaka City Univ., 5, 85 (1956). — 303. J. Weiss. J. Soc. Dyers Colourists, 65, 719 (1949). — 304. N. Uri. Chem. Rev., 50, 375 (1952). — 305. Y. Usui, K. Itoh, M. Koizumi. Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 1015 (1965). — 306. J. G. Calvert, K. Theurer, G. T. Rankin, W. McNevin. J. Am. Chem. Soc., 76, 2575 (1954). — 307. Y. Usui, M. Koizumi. Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 440 (1967). — 308. G. S. Egerton. Nature, 204, 1153 (1964). — 309. G. O. Schenck. Naturwissenschaften, 35, 28 (1948); 40, 205 (1953). — 310. G. O. Schenck, K. G. Kniel, E. Koch. Naturwissenschaften, 41, 425 (1954).

311. K. Gollnick, G. O. Schenck, IUPAC Symposium on Organic Photochemistry, Strassbourg, p. 507—526. Butterworth, London—Washington, D. C., 1965. — 312. G. O. Schenck, E. Koch. Z. Elektrochem., 64, 170 (1960). — 313. G. Porter, M. R. Wright. Disc. Faraday Soc., 27, 18 (1959). — 314. H. Linschitz, L. Pekkarienen. J. Am. Chem. Soc., 82, 2411 (1960). — 315. L. Santamaria. Bull. Soc. Chim. Belges, 71, 889 (1962). — 316. P. Mauchner, J. Duchesne. Compt. Rend., 262, 705 (1966). — 317. R. Havemann, H. Pietsch, J. Barnikov. Z. wiss. Phot., Photophysik Photochem., 58, 125 (1964). — 318. C. Winther. Z. wiss. Phot., Photophysik Photochem., 11, 92 (1911). — 319. P. Lasareff. Z. physik. Chem., 78, 557 (1912). — 320. G. Oster, J. Bellin, B. Kinball, M. Schrader. J. Am. Chem. Soc., 81, 5095 (1959).

321. G. O. Schenck. Z. Elektrochem., 56, 855 (1952). — 322. J. W. Sidman. Chem. Rev., 58, 689 (1958). — 323. H. C. A. van Beek, P. M. Heertjes. J. Soc. Dyers Colourists, 79, 661 (1963). — 324. H. C. A. van Beek, P. M. Heertjes. J. Phys. Chem., 70, 1704 (1966). — 325. R. E. Bedford. J. Soc. Dyers Colourists, 73, 37 (1959). — 326. J. N. Pitts, Jr., E. A. Schuck, J. K. S. Wan. J. Am. Chem. Soc., 86, 296 (1964). — 327. C. A. Parker. J. Phys. Chem., 63, 26 (1959). — 328. G. Oster, G. K. Oster. In: Luminescence of Organic and Inorganic Materials (H. P. Kallman and G. M. Spruch, eds.) p. 186—195. Wiley, New York, 1962. — 329. G. N. Le-

wis, J. Bigeleisen. J. Am. Chem. Soc., 65, 2102 (1943). — 330. R. F. Stewart, N. Davidson. J. Chem. Phys., 39, 255 (1963).

331. G. J. Brealey, N. Uri. J. Chem. Phys., 20, 257 (1952). — 332. H. C. A. van Beek, P. M. Heertjes, F. M. Visscher. J. Soc. Dyers Colourists, 81, 400 (1965). — 333. H. Lanigan. J. Textile Inst., 39, T285 (1948). — 334. R. A. Stillings, J. J. van Nostrand. J. Am. Chem. Soc., 66, 753 (1944). — 335. Химия синтетических красителей. Под ред. К. Венкатарамана. Т. II. Л., Госхимиздат, 1957. — 336. M. R. Fox. J. Soc. Dyers Colourists, 65, 523 (1949). — 337. A. Landolt. Melliand Textilber., 10, 533 (1929); 11, 937 (1930); 14, 32 (1933). — 338. F. Scholefield, E. H. Goodyear. Melliand Textilber., 10, 867 (1929). — 339. E. Bauer. Helv. Chim. Acta, 20, 880 (1937). — 340. D. Ashton, D. Clibbens, M. E. Probert. In: Proceedings of a Symposium on Photochemistry in Relation to Textiles, pp. 66—74. Soc. Dyers Colourists, Bradford, Yorkshire, 1950.

341. N. K. Bridge, G. Porter. Proc. Roy. Soc., A244, 259 (1958). — 342. N. K. Bridge, G. Porter. Proc. Roy. Soc., A244, 276 (1958). — 343. A. Beckett, G. Porter. Trans. Faraday Soc., 59, 2038 (1963). — 344. G. S. Egerton, A. G. Roach. J. Soc. Dyers Colourists, 74, 408, 415 (1958). — 345. C. F. Wells. Trans. Faraday Soc., 57, 1703 (1961). — 346. H. L. Bäckström. Z. physik. Chem., B25, 99 (1934). — 347. D. Brück, G. Scheibe. Z. Elektrochem., 61, 901 (1957). — 348. G. S. Egerton, J. M. Gleadle, A. G. Roach. Nature, 202, 345 (1964). — 349. G. S. Egerton, N. E. N. Assaad, N. D. Uffindel. J. Soc. Dyers Colourists, 83, 409 (1967). — 350. G. S. Egerton. J. Soc. Dyers Colourists, 65, 764 (1949).

351. G. S. Egerton, E. Attle, F. Guirguis, M. A. Rathor. J. Soc. Dyers Colourists, 79, 49 (1963). — 352. J. Wiess. Naturwissenschaften, 35, 610 (1935). — 353. H. Kautsky, H. de Brujn, H. Neuwirth, W. Baumeister. Chem. Ber., 66, 1588 (1933). — 354. H. Kautsky. Trans. Faraday Soc., 35, 216 (1939). — 355. C. S. Foote. Accounts Chem. Res., 1, 104 (1968). — 356. J. L. Rosenberg, D. J. Shombert. J. Am. Chem. Soc., 82, 3257 (1960). — 357. J. L. Rosenberg, F. S. Humphries. Photochem. Photobiol., 3, 343 (1964); 4, 1185 (1965). — 358. J. Moran, J. Stonehill. J. Chem. Soc., 788 (1957). — 359. N. K. Bridge. J. Soc. Dyers Colourists, 76, 484 (1960). — 360. E. W. Abrahamson, I. Panik, K. V. Sakranen. Proc. 2nd Cellulose Conf., Syracuse, 1959, p. 127—141. State Univ. Coll. Forestry, Syracuse University, Syracuse, New York; J. Soc. Dyers Colourists, 76, 309 (1960).

361. F. Dörr. In: Optische Anregung organischer Systeme, 2nd Internationales Farbensymposium, p. 732—743 (W. Foerst, ed.), Verlag Chemie, Weinheim, 1966. — 362. G. Eigenmann. Chimia (Aarau), 19, 333 (1965). — 363. K. Nitzl, F. Dörr. Melliand Textilber., 45, 893 (1964). — 364. G. O. Philips, J. C. Arthur, Jr. Textile Res. J., 34, 572 (1964). — 365. Z. Yoshida, F. Takabayashi. Tetrahedron, 24, 933 (1968). — 366. J. W. Cumming, C. H. Giles, A. E. McEachran. J. Soc. Dyers Colourists, 72, 373 (1956). — 367. P. L. Goodfriend, F. W. Birss, A. B. Duncan. Rev. Mod. Phys., 32, 307 (1960). — 368. H. E. Zimmerman. Adv. Photochem., 1, 184—208 (1963). — 369. T. Godfrey, G. Porter, P. Suppan. Disc. Faraday Soc., 39, 194 (1965). — 370. C. Walling, M. J. Gibian. J. Am. Chem. Soc., 86, 3902 (1964).

371. J. W. Sidman, D. S. McClure. J. Am. Chem. Soc., 77, 6461 (1955). — 372. T. Anno, I. Matubara, A. Sado. Bull. Chem. Soc. Japan, 30, 168 (1957); 31, 728 (1958). — 373. A. Kuboyama. Bull. Chem. Soc. Japan, 31, 752 (1958). — 374. P. J. Wagner, G. S. Hammond. Adv. Photochem., 5, 99—104 (1968). — 375. H. Rau. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 72, 408 (1968). — 376. G. M. Nabar, V. A. Shenai. Textile Res. J., 33, 471 (1963). — 377. G. M. Nabar, V. A. Shenai, R. B. P. Sinha. Indian J. Technol., 4, 182 (1966). — 378. E. R. Champlin, R. L. Fyans. Am. Dyestuff Repr., 54, 1000 (1965). — 379. R. Gröger, H. Pietrzok. Veröfentl. Wiss. Photolab. Agfa, 10, 309—315 (1965). — 380. B. E. Blaisdell. J. Soc. Dyers Colourists, 65, 618 (1949).



381. П. Прингсгейм. Флуоресценция и фосфоресценция. ИЛ, М., 1951. — 382. R. M. Acheson, L. E. Orgel. Acridines. Wiley (Interscience), New York, 1956. — 383. A. Kellmann, G. Oster. J. Chim. Phys., 58, 355 (1961). — 384. V. Zanker, E. Erhardt, F. Mader, J. Thies. Z. Naturforsch., 21b, 102 (1966). — 385. M. Koizumi, Y. Ikeda, H. Yamashita. Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 1056 (1968). — 386. A. Kira, Y. Ikeda, M. Koizumi. Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 1073 (1966). — 387. A. Kellmann. J. Chim. Phys., 57, 1 (1960). — 388. V. Zanker, P. Schmidt. Z. physik. Chem. (Frankfurt) [N. S.], 17, 11 (1958). — 389. M. Guirgea, G. Mikai, V. Topa, M. Masa. J. Chim. Phys., 61, 619 (1964). — 390. S. Kato, S. Minagawa, M. Koizumi. Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 1026 (1962).
391. E. Vander-Donckt, G. Porter. J. Chem. Phys., 46, 1173 (1967). — 392. F. Wilkinson, J. T. Dubois. J. Chem. Phys., 48, 2651 (1968). — 393. A. Weller. Z. Elektrochem., 51, 956 (1957). — 394. J. B. Birks, D. J. Dyson. Proc. Roy. Soc., A275, 135 (1963). — 395. M. Kleinerman, L. Azarraga, S. P. McGlynn. In: Luminescence of Organic and Inorganic Materials (H. P. Kallmann and G. M. Spruch, eds.), p. 196. Wiley, New York, 1962. — 396. G. Coppens, J. Nasielski, C. Gillet, E. Vander-Donckt. Spectrochim. Acta, 18, 1441 (1962). — 397. J. J. Hedges. J. Soc. Dyers Colourists, 43, 261 (1927); 44, 52 (1928). — 398. W. L. Lead. J. Soc. Dyers Colourists, 65, 723 (1949). — 399. P. W. Cunliffe. J. Soc. Dyers Colourists, 72, 330 (1956). — 400. M. J. Babey. Am. Dyestuff Repr., 42, 748 (1953).
401. K. McLaren. J. Soc. Dyers Colourists, 72, 86, 527 (1956). — 402. W. Appel, W. C. Smith. Am. Dyestuff Repr., 17, 410 (1928). — 403. R. E. Bedford. J. Soc. Dyers Colourists, 75, 37 (1959). — 404. C. H. Giles, S. M. K. Rahman, D. Smith. J. Chem. Soc., 1209 (1961). — 405. E. Coates, B. Rigg. J. Soc. Dyers Colourists, 81, 469 (1965). — 406. K. McLaren. J. Soc. Dyers Colourists, 70, 553 (1954). — 407. British Standard 1006 (1953). — 408. T. Padfield, S. Landi. Studies Conserv., 11, 181 (1966). — 409. T. E. Thorpe, J. J. Hummel, W. H. Perkin e. a. Rept. Brit. Assoc. Adv. Sci., 63, 373 (1893); 64, 238 (1894); 65, 263 (1895); 69, 363 (1899). — 410. The Society of Dyers and Colourists, «Standard Methods for the Determination of the Colour Fastness of Textiles», p. 46. Yorkshire, England, 1962.
411. J. C. Schofteld. J. Soc. Dyers Colourists, 80, 642 (1964). — 412. H. Zukriegel. Melliland Textilber., 46, 1213 (1965). — 413. W. Busber. Ber. Original Hanau Quarzlampen GmbH, 1, Part 2, 63 (1968). — 414. O. Rawland. J. Soc. Dyers Colourists, 79, 697 (1963). — 415. K. McLaren. J. Soc. Dyers Colourists, 80, 250 (1964). — 416. British Standard 2662 (1961). — 417. R. S. Asquith, E. Coates, A. T. Peters, R. E. Todd. J. Soc. Dyers Colourists, 81, 360 (1965). — 418. P. Rabe. Reyon Zellwolle, 12, 855 (1957). — 419. K. McLaren. J. Soc. Dyers Colourists, 75, 597 (1959). — 420. S. M. Jazckel, C. D. Ward, D. M. Hutchings. J. Soc. Dyers Colourists, 79, 702 (1963).
421. K. McLaren. J. Soc. Dyers Colourists, 73, 121 (1957). — 422. K. McLaren. J. Soc. Dyers Colourists, 79, 618 (1963). — 423. L. F. C. Friede. J. Soc. Dyers Colourists, 79, 623 (1963). — 424. W. Ingamells. In: Optische Anregung organischer Systeme, p. 744—768. 2nd Internationales Farbensymposium (W. Foerst, ed.), Verlag Chemie, Weinheim, 1966. — 425. H. Toepffer. Melliland Textilber., 39, 1 (1958). — 426. A. H. Little, I. W. Clayton. J. Soc. Dyers Colourists, 79, 671 (1963). — 427. E. Brunnschweiler. Textil-Rundschau, 14, 508 (1959); 18, 8 (1963); 19, 463 (1964). — 428. E. Brunnschweiler. Textilveredlung, 1, 399 (1966). — 429. E. Brunnschweiler. SVF Fachorgan Textilveredlung, 19, 521 (1964). — 430. C. H. Giles. J. Appl. Chem., 15, 541 (1965).
431. G. S. Egerton. J. Soc. Dyers Colourists, 63, 161 (1947); 64, 336 (1948); 65, 764 (1949). — 432. A. Schaeffer. Melliland Textilber., 37, 94 (1956). — 433. D. Ashton, D. Clibbens, M. E. Probert. J. Soc. Dyers Colourists, 65, 650 (1949). — 434. D. K. Appleby. Am. Dyestuff Repr., 38, 149 (1949). — 435. C. H. Bamford, M. J. S. Devar. J. Soc. Dyers Colourists, 65, 674 (1949). — 436. T. N. Kleinert,

- Textil-Rundschau, 20, 336 (1965). — 437. A. Little. J. Soc. Dyers Colourists, 80, 527 (1964). — 438. M. B. Celap, T. J. Janjić, V. D. Jevtić. Microchim. Technol. Acta № 4, 647 (1965). — 439. C. H. Giles, S. M. K. Rahman, D. Smith. Textile Res. J., 31, 679 (1961). — 440. P. W. Cunliffe, P. N. Lambert. J. Soc. Dyers Colourists, 45, 313 (1929).
441. H. R. Chipalkatti, N. F. Desai, C. H. Giles, N. Macaulay. J. Soc. Dyers Colourists, 70, 487 (1954). — 442. C. H. Giles, G. Baxter, S. M. K. Rahman. Textile Res. J., 31, 831 (1961). — 443. C. H. Giles. Proc. 2nd Intern. Congr. Surface Activity, London, 1957 Vol. 1, p. 92, 140. Academic Press, New York, 1958. — 444. D. S. E. Campbell, D. Cathcart, C. H. Giles, S. M. K. Rahman. Trans. Faraday Soc., 55, 1631 (1959). — 445. L. Weissbein, G. E. Couen. Textile Res. J., 30, 58 (1960). — 446. T. H. Morton. J. Soc. Dyers Colourists, 65, 597 (1949). — 447. C. H. Giles. J. Soc. Dyers Colourists, 73, 127 (1957). — 448. G. Baxter, C. H. Giles, M. N. McKee, N. Macaulay. J. Soc. Dyers Colourists, 71, 218 (1955). — 449. D. S. E. Campbell, C. H. Giles. J. Soc. Dyers Colourists, 74, 164 (1958). — 450. C. H. Giles. Ind. Chim. Belge, 2, 490 (1959).
451. A. T. Вартамян. ЖФХ, 20, 1065 (1946); 24, 1361 (1950); 27, 272 (1953). — 452. R. C. Nelson. J. Chem. Phys., 19, 798 (1951); 20, 1327 (1952). — 453. W. Noddack, G. Echerl, H. Meier. Z. Elektrochem., 56, 735 (1952). — 454. W. Noddack, H. Meier. Z. Elektrochem., 57, 691 (1953). — 455. H. Meier. Z. Elektrochem., 58, 859 (1954). — 456. H. Meier. Angew. Chem., 77, 633 (1965); Angew. Chem. Intern. Ed., Engl., 4, 619 (1965). — 457. H. Meier. Spectral Sensitization. Focal Press, London, 1968. — 458. Ф. Гутман, Л. Е. Лайонс. Органические полупроводники. «Мир», М., 1970. — 459. D. D. Eley. In: Optische Anregung organischer Systeme. 2nd Internationales Farbensymposium (W. Foerst, ed.), p. 600—633. Verlag Chemie, Weinheim, 1966. — 460. O. H. LeBlanc, Jr. Hys. Chem. Org. Solid State, 3, 133—198 (1967).
461. M. Smith, J. W. Weigl. In: Xerography and Related Processes (J. H. Desauer and H. E. Clark eds.), p. 169—199. Focal Press, London, 1965. — 462. H. Meier. Z. physik. Chem. (Leipzig), 208, 325 (1958). — 463. H. Meier. Z. physik. Chem. (Leipzig), 208, 340 (1958). — 464. D. D. Eley, G. D. Parfitt. Trans. Faraday Soc., 51, 1529 (1955). — 465. R. C. Nelson. J. Chem. Phys., 22, 892 (1954). — 466. H. Meier. Z. wiss. Phot., Photophysik Photochem., 53, 1 (1958). — 467. H. Meier. Z. physik. Chem. (Leipzig), 212, 73 (1959). — 468. G. H. Heilmeyer, G. Warfield. J. Chem. Phys., 38, 163 (1963). — 469. A. Epstein, B. Wildi. In: Symposium on Electrical Conductivity in Organic Solids (H. Kallmann and M. Silver, eds.), p. 337—357. Wiley (Interscience), New York, 1961. — 470. G. Delacote, M. Schott. Phys. Status Solidi, 2, 14, 60 (1962).
471. C. Hamann, I. Storbeck. Naturwissenschaften, 50, 327 (1963). — 472. N. Petruzella, R. C. Nelson. J. Chem. Phys., 37, 3010 (1961). — 473. H. Meier, W. Albrecht. Z. Naturforsch., 24a, 257 (1969). — 474. W. Noddack, H. Meier, A. Haus. Z. wiss. Phot., Photophysik Photochem., 55, 7 (1961). — 475. H. Meier. J. Phys. Chem., 69, 719 (1965). — 476. H. Meier, A. Haus. Angew. Chem., 72, 631 (1960). — 477. D. R. Kearns, M. Calvin. J. Chem. Phys., 29, 950 (1959). — 478. H. Meier, W. Albrecht. Z. Elektrochem., 68, 64 (1964). — 479. H. Meier, W. Albrecht. Z. Elektrochem., 69, 160 (1965). — 480. H. Meier, W. Albrecht. Z. physik. Chem. (Frankfurt) [N. S.], 39, 249 (1963). — 480a. H. Meier, W. Albrecht, U. Tschirwitz. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 73, 795 (1970).
481. D. Patterson, B. Pilling. Trans. Faraday Soc., 62, 1976 (1966). — 482. K. Hauße. Reaktionen in und an festen Stoffen. Springer, Berlin, 1955. — 483. G. M. Schwab, J. Block. Z. physik. Chem. (Frankfurt) [N. S.], 1, 42 (1954). — 484. R. Suhrmann. Z. Elektrochem., 60, 804 (1956). — 485. G. Oster, M. Yamamoto. J. Phys. Chem., 70, 3033 (1966). — 486. W. Noddack, H. Meier, A. Haus. Z. physik. Chem. (Leipzig), 212, 55 (1959). — 487. H. Meier, Z. Wiss. Phot., Photophysik

Photochem., 53, 117 (1959). — 488. R. W. Moncrieff. Textile Mir., 92, 462 (1966). — 489. Н. П. Федоров, Б. М. Яворский. Изв. вузов. Технол. текст. пром., № 2, 115 (1966). — 490. D. D. Eley, M. R. Willis. In: Pigments (D. Patterson, ed.), p. 66—83. Elsevier, Amsterdam, 1967.

491. T. Hayashi, K. Maeda, S. Shida, K. Nakada, J. Chem. Phys., 32, 1568 (1960). — 492. W. Noddack, H. Meier, A. Haus. Z. physik. Chem. (Frankfurt) [N. S.], 20, 233 (1959). — 493. P. Lasareff. Ann. Phys., [4] 24, 661 (1907). — 494. W. Scharwin, A. Pakschwer. Z. angew. Chem., 40, 1008 (1927). — 495. W. Aston. Report and Memoirs Advisory Committee for Aeronautics, № 396 (1917). — 496. G. Schwen, G. Schmidt. J. Soc. Dyers Colourists, 75, 101 (1959). — 497. A. Richardson. Rept. Brit. Assoc. Adv. Sci., 58, 641 (1888). — 498. V. Watson, H. F. Clay. J. Oil Colour Chem. Assoc., 38, 167 (1955). — 499. A. Seyewetz, D. Mounier. Bull. Soc. Chim. Belges, 43, 648 (1928). — 500. F. Gasser, H. Zukriegel. Melliand Textilber., 33, 44 (1952).

501. Shin Yi Wang. Nature, 200, 879 (1963). — 502. H. Tsuneaki, K. Takashi, M. Osamu, H. Hachiro. Kogyo Kagaku Zasshi, 70, 1538 (1967). — 503. C. H. Giles, G. Baxter, W. A. Black e. a. Textile Res. J., 30, 934 (1960). — 504. A. Cameron, C. H. Giles. J. Chem. Soc., 3140 (1957). — 505. Б. М. Богусловский, Ф. И. Садов. Текст. пром., 12, 31 (1952); J. Soc. Dyers Colourists, 68, 269 (1952). — 506. W. Ingamelles. J. Soc. Dyers Colourists, 79, 651 (1963). — 507. J. G. Frick, Jr., R. M. H. Kullman, R. M. Reinhardt, J. D. Reid. Textile Res. J., 37, 894 (1967). — 508. A. B. Boldstein, D. N. Koenig. Textile Res. J., 29, 66 (1959). — 509. G. Eigenmann. Helv. Chim. Acta, 46, 298 (1963). — 510. G. S. Egerton, A. G. Roach. Nature, 180, 1349 (1957); J. Soc. Dyers Colourists, 74, 401 (1958).

511. E. Kornreich. J. Soc. Dyers Colourists, 62, 318 (1946). — 512. E. I. Valko. J. Am. Chem. Soc., 63, 1433 (1941). — 513. Т. Вуккерграфф. Физическая химия крашения. Гизлегпром, М., 1956. — 514. J. Weinstein, G. M. Wyman. J. Am. Chem. Soc., 78, 2387 (1956). — 515. R. A. Brooks. Dyer, 120, 161 (1958). — 516. E. I. Valko. Textile Res. J., 27, 883 (1957). — 517. C. H. Giles, K. V. Dadye, B. J. Hojiwala e. a. Textile Res. J., 36, 587 (1966). — 518. A. Kirkpatrick, J. A. MacLaren. Textile Res. J., 34, 1082 (1964). — 519. T. Förster. Naturwissenschaften, 36, 186 (1949). — 520. A. Weller. Progress in Reaction Kinetics, Vol. I, p. 187. Pergamon Press, Oxford, 1961.

521. G. Jackson, G. Porter. Proc. Roy. Soc., A260, 13 (1961). — 522. R. F. Johnson, O. A. Stamm, H. Zollinger. In: Optische Anregung organischer Systeme. 2nd Internationales Farbensymposium (W. Foerst, ed.) p. 375—390. Verlag Chemie, Weinheim, 1966. — 523. F. Feichtmayr, J. Schlag. In: Optische Anregung organischer Systeme. 2nd Internationales Farbensymposium (W. Foerst, ed.), p. 356—374. Verlag Chemie, Weinheim, 1966. — 524. R. S. Asquith, B. Campbell. J. Soc. Dyers Colourists, 79, 678 (1963). — 525. Z. Hajós, J. Fodor. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 16, 291 (1958). — 526. C. T. Speiser. Am. Dyestuff Repr., 41, 349 (1952). — 527. G. von Hornuff. Textil-Praxis, 20, № 3, 225 (1965). — 528. BIOS, 1661, p. 19. — 529. G. Eigenmann. Швейц. пат. 405229. — 530. H. Kling, F. Galil. Textil-Praxis, 5, 336 (1967).

531. Northern Piedmont Section. Am. Dyestuff Repr., 54, 37 (1965). — 532. H. Herzog, J. Kosziczka. Am. Dyestuff Repr., 54, 29 (1965). — 533. Nippon Rayon Co. Ltd. Яп. пат. 8377/64; англ. пат. 984485. — 534. H. Kuhn, K. H. Drexhage, F. P. Schäfer. Пат. ФРГ 1260432. — 535. M. Griffiths, W. R. Sstrom, G. Cohen-Bazire, R. Y. Stanier. Nature, 176, 1211 (1955). — 536. W. R. Sstrom, M. Griffiths, R. Y. Stanier. J. Cellular Comp. Physiol., 48, 473 (1956). — 537. N. J. Krinsky. In: Photophysiology (A. C. Giese, ed.), Vol. 3, p. 122—195. Academic Press, New York, 1968. — 538. S. Aronoff, G. Mackinney. J. Am. Chem. Soc., 65, 956 (1943). — 539. E. Fujimori, R. Livingston. Nature, 180, 1036 (1957). — 540. А. А. Краснояский, Н. Н. Дроздова, Е. В. Пакина. Биохимия, 25, 288 (1960).

541. E. Fujimori, M. Taula. Photochem. Photobiol., 5, 877 (1966). — 542. W. A. Maxwell, J. D. Macmillan, C. O. Chichester. Photochem. Photobiol., 5, 567 (1966). — 543. H. Claes, T. O. M. Nakayama. Z. Naturforsch., 14b, 746 (1959). — 544. H. Claes. Biochem. Biophys. Res. Commun., 3, 585 (1960). — 545. H. Gaffron. Proc. 5th Intern. Congr. Biochem., Moscow, 1961, Vol. 6, p. 223. Pergamon Press, Oxford, 1963. — 546. R. K. Clayton. Molecular Physics in Photosynthesis, p. 103. Ginn (Blaisdell), Boston, Massachusetts, 1965. — 547. M. Chesin, R. Livingston, T. G. Truscott. Trans. Faraday Soc., 62, 1519 (1966). — 548. G. K. Oster, G. Oster. J. Am. Chem. Soc., 81, 5543 (1959). — 549. C. H. Bamford, M. J. S. Dewar. Proceedings of the Society of Dyers and Colourists: Symposium on Photochemistry in Relation to Textiles, J. Soc. Dyers Colourists, 65, 674 (1949). — 550. G. Oster, Y. Mizutani. J. Polymer Sci., 22, 173 (1956).

551. N. Uri. J. Am. Chem. Soc., 74, 5808 (1952). — 552. G. Delzenne, W. Dewinter, S. Toppet, G. Smets. J. Polymer Sci., A2, 1069 (1964). — 553. S. Chabereck, A. Shepp, R. J. Allen. J. Phys. Chem., 69, 641 (1965). — 554. G. Delzenne, S. Toppet, G. Smets. J. Polymer Sci., 48, 347 (1960). — 555. S. Chabereck, R. J. Allen. J. Phys. Chem., 69, 647 (1965). — 556. S. Chabereck, R. J. Allen, G. Goldberg. J. Phys. Chem., 69, 2834 (1965). — 557. S. Chabereck, R. J. Allen, A. Shep. J. Phys. Chem., 69, 2842 (1965). — 558. C. S. H. Chen. J. Polymer Sci., B2, 891 (1964). — 559. Cr. Simionescu, C. Ungureanu. Studii Cercetari Chim., 13, 757 (1964). — 560. A. I. M. Sheriff, M. Santappa. J. Polymer Sci., A3, 3131 (1965).

561. G. Oster. J. Polymer Sci., 22, 185 (1956). — 562. G. Oster, G. K. Oster, H. Moroson. J. Polymer Sci., 34, 671 (1959). — 563. G. Oster. Polymer Letters, 2, 1181 (1964). — 564. G. K. Oster, G. Oster. J. Polymer Sci., 48, 321 (1960). — 565. G. Oster. J. Polymer Sci., B2, 891 (1964). — 566. J. Eggert, M. Biltz, F. G. Kleinschrod. Z. Wiss. Phot., Photophysik Photochem., 39, 140, 155 (1941). — 567. W. F. Berg. Rept. Prog. Phys., 11, 264 (1946—1947). — 568. F. Dörr. In: Grundlagen der photographischen Prozesse mit Silberhalogeniden (H. Friese, G. Haase, and E. Klein, eds.), Vol. 3, pp. 603—663. Akad. Verlagsges., Frankfurt a. M., 1968. — 569. J. Bourdon. J. Phys. Chem., 69, 705 (1965). — 570. E. Klein, R. Matejec. In: Optische Anregung organischer System. 2nd Internationales Farbensymposium (W. Foerst, ed.), p. 698. Verlag Chemie, Weinheim, 1966.

571. R. W. Gurney, N. F. Mott. Proc. Roy. Soc., A164, 151 (1938). — 572. W. Noddack, H. Meier. Z. Elektrochem., 63, 971 (1959). — 573. J. Eggert. Ann. Physik, [7] 4, 140 (1959). — 574. R. C. Nelson. J. Opt. Soc. Am., 48, 948 (1958). — 575. A. Terenin, I. Akimov. J. Phys. Chem., 69, 730 (1965). — 576. У. Уэст, Б. Кэрролл. В кн.: К. Муз, Т. Джеймс. Теория фотографического процесса. Пер. с англ. Под ред. А. Л. Картужанского и В. Н. Сициова. «Химия», Л., 1973, с. 253. — 577. J. Eggert, W. Noddack. Naturwissenschaften, 15, 57 (1927). — 578. G. Scheibe, F. Dörr. Sci. Phot., Proc. 7th Intern. Colloq. Liege, 1959, p. 512. Pergamon Press, Oxford, 1962. — 579. W. Weigl. Phot. Sci., 8th Symp., Zürich, 1961, p. 345. Focal Press, London, 1963. — 580. S. J. Dudkowski, A. G. Kepka, L. I. Grossweiner. J. Phys. Chem. Solids, 28, 485 (1967).

581. T. Tani, S. Kikuchi, K. Honda. Phot. Sci. Eng., 12, 80 (1968). — 582. B. Zucherman. Phot. Sci. Eng., 11, 156 (1967). — 583. J. P. Sage, J. Phys. Chem. Solids, 26, 1245 (1965). — 584. B. H. Carroll. Sci. Phot. Proc. 7th Intern. Colloq., Liege, 1959, p. 427. Pergamon Press, Oxford, 1962. — 585. R. C. Nelson, J. Opt. Soc. Am., 46, 13 (1956). — 586. W. West. Phot. Sci. Eng., 6, 92 (1962). — 587. H. Friese, A. Graf, D. Eschrich. Z. Elektrochem., 65, 870 (1961). — 588. H. Wolff. Fortschr. Chem. Forsch., 3, № 3, 5031 (1955). — 589. H. Friese, M. Schlesinger. Phot. Sci. Eng., 12, 17 (1968). — 590. E. Inoue, T. Yamaguchi. Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 1573 (1963).

591. H. Gerischer, H. Tributsch. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 72, 437 (1968). — 591a. H. Tributsch, H. Gerischer. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 73, 850 (1969). —

592. S. W. Ing, Y. S. Chiang, J. Chem. Phys., 46, 478 (1967). — 593. H. Meier, *Chimia* (Aarau), 18, 179 (1964). — 594. A. Schönberg, *Ann. Chem.*, 518, 219 (1935). — 595. R. Livingston, V. Subba Rao, *J. Phys. Chem.*, 63, 794 (1959). — 596. T. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 2898 (1966). — 597. R. F. Weiner, H. H. Seliger, *Photochem. Photobiol.*, 4, 1207 (1965). — 598. L. Bourdon, B. Schnuriger, *Photochem. Photobiol.*, 5, 507 (1966). — 599. R. Livingston, *J. Phys. Chem.*, 46, 233 (1942). — 600. V. Kasche, *Photochem. Photobiol.*, 6, 643 (1967).
601. H. Kautsky, H. De Bruyn, *Naturwissenschaften*, 19, 1043 (1931). — 602. H. Kautsky, *Biochem. Z.*, 291, 271 (1937). — 603. C. S. Foote, S. Wexler, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 3879 (1964). — 604. D. R. Kearns, R. A. Hollins, A. U. Khan e. a. *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 5455 (1967). — 605. E. J. Corey, W. C. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 3881 (1964). — 606. S. N. Foner, R. L. Hudson, *J. Chem. Phys.*, 25, 601 (1956). — 607. J. Arnold, R. J. Browne, E. A. Ogrzylo, *Photochem. Photobiol.*, 4, 963 (1965). — 608. A. U. Khan, M. Kasha, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 1574 (1966). — 609. E. McKeown, W. A. Waters, *Nature*, 203, 1063 (1966). — 610. H. H. Wasserman, J. R. Scheffer, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 3073 (1967).
611. C. S. Foote, S. Wexler, W. Ando, R. Higgins, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 975 (1968). — 612. C. S. Foote, S. Wexler, W. Ando, *Tetrahedron Letters*, 46, 4111 (1965). — 613. S. Arnold, E. A. Ogrzylo, H. Witzke, *J. Chem. Phys.*, 40, 1769 (1964). — 614. G. O. Schenck, W. Müller, H. Pfennig, *Naturwissenschaften*, 41, 374 (1954). — 615. J. S. Bellin, G. Entner, *Photochem. Photobiol.*, 5, 251 (1966). — 616. G. S. Egerton, N. E. N. Assaad, *Chem. & Ind. (London)*, p. 2112 (1967). — 617. G. O. Schenck, H. D. Becker, K. H. Schulte-Elte, C. H. Krauch, *Chem. Ber.*, 96, 509 (1963). — 618. E. H. Daruwalla, A. P. D'Silva, G. N. Tandon, *Textile Res. J.*, 37, 160 (1967). — 619. G. O. Schenck, H. Schulze-Buschhoff, *Deut. Med. Wochschr.*, p. 341 (1948). — 620. G. O. Schenck, K. Ziegler, *Naturwissenschaften*, 38, 356 (1951).
621. G. O. Schenck, W. Eggert, *W. Denk. Ann. Chem.*, 584, 177 (1953). — 622. K. H. Schulte-Elte, G. Ohloff, *Helv. Chim. Acta*, 51, 494 (1968). — 623. G. O. Schenck, K. Gollnick, G. Buchwald e. a. *Ann. Chem.*, 674, 93 (1964). — 624. W. Klein, W. Rojahn, *Tetrahedron*, 21, 2173 (1965). — 625. A. Nickon, F. Bagli, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 6330 (1959); 83, 1498 (1962). — 626. W. H. Schuller, R. V. Lawrence, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 2563 (1962). — 627. H. D. Dässler, *Ann. Chem.*, 622, 194 (1959). — 628. A. Schönberg, *Preparative Organic Photochemistry*, 2nd Ed. Springer, Berlin, 1968. — 629. K. Gollnick, G. O. Schenck, In: *1,4-Cycloaddition Reactions*, (J. Hamer, ed.), p. 255. Academic Press, New York, 1967. — 630. K. Gollnick, G. O. Schenck, *Pure Appl. Chem.*, 9, 507 (1964).
631. E. J. Bowen, *Adv. Photochem.*, 1, 23 (1963). — 632. G. O. Schenck, *Angew. Chem.*, 69, 579 (1957). — 633. A. Maracci, *Arch. Ital. Biol.*, 9, 2 (1888). — 634. O. Raab, *Z. Biol.*, 39, 524 (1900). — 635. H. von Tappeiner, A. Jodlbauer, *Deut. Arch. Klin. Med.*, 80, 427 (1904). — 636. H. von Tappeiner, A. Jodlbauer, Die sensibilisierende Wirkung fluoreszierender Substanzen. Gesammelte Untersuchungen über die photodynamische Erscheinung. Vogel, Leipzig, 1907. — 637. L. Weil, *Arch. Biochem. Biophys.*, 110, 57 (1965). — 638. D. A. Boroff, B. R. Dasgupta, *J. Biol. Chem.*, 239, 3694 (1964). — 639. S. Gurnani, M. Arifuddin, K. T. Augusti, *Photochem. Photobiol.*, 5, 495 (1966). — 640. E. R. Lochmann, W. Stein, *Biophysik*, 4, 243 (1968).
641. E. R. Lochmann, *Z. Naturforsch.*, 22b, 196 (1967). — 642. A. Knowles, E. M. F. Roe, *Photochem. Photobiol.*, 7, 421 (1968). — 643. K. Uehara, T. Mizoguchi, Y. Okada, *J. Umemoto J. Biochem. (Tokyo)*, 59, 556 (1966). — 644. M. J. Simon, H. Van Vunakis, *Arch. Biochem. Biophys.*, 105, 197 (1964). — 645. M. J. Simon, H. Van Vunakis, *J. Mol. Biol.*, 4, 488 (1962). — 646. E. W. Westhead, *Biochemistry*, 4, 2139 (1965). — 647. D. B. S. Millar, G. W. Schwert, *J. Biol. Chem.*, 238, 3249 (1963). — 648. D. Robinson, D. Stollar, S. White, N. O. Kaplan, *Biochemistry*, 2, 486 (1963). — 649. S. Yamagata, K. Takahashi, F. Egami, *J. Biochem. (Tokyo)*, 52, 261 (1962). — 650. C. Wallis, J. L. Melnich, *J. Bacteriol.*, 89, 41 (1965).
651. H. F. Blum, *Photodynamic Action and Diseases Caused by Light*, Reinhold, New York, 1941. — 652. W. Hausmann, *Biochem. Z.*, 30, 276 (1911). — 653. C. E. Cornelius, I. M. Arias, B. J. Osburn, *J. Am. Vet. Med. Assoc.*, 146, 709 (1965). — 654. M. M. Cahn, *J. Soc. Cosmetic Chemists*, 17, 81 (1966). — 655. B. A. Kirshbaum, H. Beerman, *Am. J. Med. Sci.*, 248, 445 (1964). — 656. M. Borst, H. Koenigsdoerfer, Untersuchungen über die Porphyrine mit besonderer Berücksichtigung der Porphyrin congenita, *Hirzel*, Leipzig, 1929. — 657. R. L. Baer, L. C. Harber, *Federation Proc.*, 24, Suppl., 14, 15 (1965). — 658. S. Epstein, In: *Dermatoses Due to Environmental and Physical Factors* (R. B. Rees, ed.), p. 119—135. Thomas, Springfield, Illinois, 1962. — 659. J. D. Spikes, B. W. Glad, *Photochem. Photobiol.*, 3, 471 (1964). — 660. J. D. Spikes, In: *Photophysiology* (A. C. Giese, ed.), Vol. 3, p. 33—64. Academic Press, New York, 1968.
661. C. Hiatt, *Bacteriol. Rev.*, 28, 150 (1964). — 662. A. D. McLaren, S. Shugar, *Photochemistry of Proteins and Nucleic Acids*, Pergamon Press, Oxford, 1964. — 663. J. Jagger, *Bacteriol. Rev.*, 22, 99 (1958). — 664. J. A. Duine, W. Berends, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 24, 888 (1966). — 665. D. Shugar, *Israel J. Med. Sci.*, 1, 1347 (1965). — 666. C. S. Rupert, In: *Photophysiology* (A. C. Giese, ed.), Vol. 2, p. 283—327. Academic Press, New York, 1964. — 667. R. Beukers, W. Berends, *Biochim. Biophys. Acta*, 49, 181 (1961). — 668. R. G. Bennett, R. E. Kellogg, *Progr. Reaction Kinet.*, 4, 215—238 (1967). — 669. T. Förster, *Ann. Physik.* [6] 2, 55 (1948). — 670. T. Förster, *U. S. At. Energy Comm. Div. Biol. Med.*, 18 (1965).
671. K. H. Drexhage, M. M. Zwick, H. Kuhn, *Z. Elektrochem. Chem.*, 67, 62 (1963). — 672. H. Bücher, K. H. Drexhage, M. Fleck e. a. *Mol. Cryst.*, 2, 199 (1967). — 673. H. Kuhn, *Naturwissenschaften*, 54, 429 (1967). — 674. D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.*, 21, 836 (1953). — 675. A. Terenin, V. L. Ermolaev, *Trans. Faraday Soc.*, 52, 1042 (1956). — 676. J. K. Roy, M. A. El-Sayed, *J. Chem. Phys.*, 40, 3442 (1964). — 677. S. Siegel, L. Goldstein, *J. Chem. Phys.*, 43, 4185 (1965). — 678. N. K. Chaudhuri, M. A. El-Sayed, *J. Chem. Phys.*, 42, 1947 (1965). — 679. J. T. Dubois, R. L. Van Hemert, *J. Chem. Phys.*, 40, 923 (1964). — 680. G. Porter, *F. Wilkinson, Proc. Roy. Soc.*, A264, 1 (1961).
681. J. T. Dubois, F. Wilkinson, *J. Chem. Phys.*, 38, 2541 (1963). — 682. H. L. Bäckström, K. Sandros, *Acta Chem. Scand.*, 14, 48 (1960). — 683. P. A. Leermakers, G. W. Byers, A. A. Lamola, G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 2670 (1963). — 684. D. E. Breen, R. A. Keller, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 1935 (1968). — 685. M. L. Bhaumik, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem.*, 68, 275 (1965). — 686. J. McCarthy, J. D. Winefordner, *Anal. Chem.*, 38, 848 (1966). — 687. H. C. Wolf, *Adv. At. Mol. Phys.*, 3, 119—142 (1967). — 688. A. Schmitten, *J. Phys. Chem.*, 69, 751 (1965). — 689. S. S. Brody, *Z. Elektrochem.*, 64, 187 (1960). — 690. A. Szent-Györgyi, *Nature*, 9, 157 (1941).
691. W. Arnold, *J. Phys. Chem.*, 69, 788 (1965). — 692. N. R. Murry, E. Rabino-witch, *J. Chem. Phys.*, 41, 602 (1964). — 693. W. M. Moore, M. Ketchum, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 1368 (1962). — 694. G. S. Hammond, N. J. Turro, P. A. Leermakers, *J. Phys. Chem.*, 66, 1144 (1962). — 695. F. Wilkinson, *J. Phys. Chem.*, 66, 2569 (1962). — 696. J. R. Fox, G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 4031 (1964). — 697. P. S. Engel, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 5731 (1967). — 698. G. S. Hammond, N. J. Turro, R. S. H. Liu, *J. Org. Chem.*, 28, 3297 (1963). — 699. R. S. H. Liu, N. J. Turro, G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 3406 (1965). — 700. G. S. Hammond, P. Wyatt, C. D. De Boer, N. J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 2532 (1964).
701. L. Horner, G. Bauer, J. Dörge, *Chem. Ber.*, 98, 2631 (1965). — 702. G. O. Schenck, R. Steinmetz, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 71, 782 (1962). —

703. L. M. Minsk, J. G. Smith, W. P. Van Deusen, J. F. Wright. *J. Appl. Polymer Sci.*, **2**, 302 (1959). — 704. E. M. Roberison, W. P. Van Deusen, L. M. Minsk. *J. Appl. Polymer Sci.*, **2**, 308 (1959). — 705. Ю. Э. Курш. Журн. научн. и прикл. фототр. и кинематогр., **11**, 355 (1966). — 706. M. Tsuda. *J. Polymer Sci.*, B2, 1143 (1964). — 707. M. Tsuda. Intern. Congr. Phot. Sci. Tokyo, 1967, Sect. V. — 708. P. Walker. *Phot. Sci. Eng.*, **9**, 55 (1965). — 709. B. Stevens, W. S. Bingham. *J. Soc. Dyers Colourists*, **79**, 632 (1963). — 710. H. Gaffron, K. Wohl. *Naturwissenschaften*, **24**, 81, 103 (1936).

711. R. Emerson, W. Arnold. *J. Gen. Physiol.*, **15**, 391 (1932); **16**, 191 (1932). — 712. J. C. Goedheer. *Nature*, **176**, 928 (1955). — 713. G. Weber. *Biochem. J.*, **47**, 114 (1950). — 714. T. Trosper, R. B. Park, K. Sauer. *Photochem. Photobiol.*, **7**, 451 (1968). — 715. D. R. Kearns, M. Calvin. *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2110 (1961). — 716. M. D. Kamen. *Primary Processes in Photosynthesis*. Academic Press, New York, 1963. — 717. L. N. M. Duysens. *Photosynthesis*, *Progr. Biophys. Mol. Biol.*, **14**, 1—104 (1964). — 718. G. Tollin. *Radiation Res. Suppl.*, **2**, 387 (1960). — 719. M. Calvin. *Rev. Mod. Phys.*, **31**, 147 (1959). — 720. R. Emerson, E. Rabinowitch. *Plant Physiol.*, **35**, 477 (1960).

721. R. Emerson. *Ann. Rev. Plant Physiol.*, **9**, 1 (1958). — 722. B. Kok. *Biochim. Biophys. Acta*, **22**, 399 (1956); **48**, 527 (1961). — 723. H. Kautsky, W. Appel, H. Amann. *Biochem. Z.*, **332**, 277 (1960). — 724. L. N. M. Duysens. *J. Amesz, B. M. Kamp. Nature*, **190**, 510 (1961). — 725. H. T. Witt, A. Müller, B. Rumberg. *Nature*, **191**, 194 (1961). — 726. H. T. Witt, B. Rumberg, P. Schmidt-Mende e. a. *Angew. Chem.*, **77**, 821 (1965). — 727. O. Warburg, E. Birkicht, R. Stevens. *Biochem. Z.*, **346**, 407 (1967). — 728. O. Warburg, G. Krippahl, E. Birkicht. *Biochem. Z.*, **340**, 1 (1964). — 729. J. A. Basshan, M. Calvin. *Path of Carbon in Photosynthesis*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1952. — 730. R. Govindjee, R. Rabinowitch. *J. Sci. Ind. Res. (India)*, **24**, 591 (1965).

731. R. H. Ruby, I. D. Kuntz, M. Calvin. *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **46**, 1595 (1964). — 732. R. Hill, R. Scarisbrick. *Proc. Roy. Soc.*, **B129**, 238 (1940). — 733. E. Fujimori, M. Tava. *Photochem. Photobiol.*, **8**, 31 (1968). — 734. R. Livingston, R. Pariser. *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2948 (1956). — 735. G. R. Seely. *J. Phys. Chem.*, **69**, 821 (1965). — 736. H. K. Wong. *Diss. Abstr.*, **27B**, № 4, 1121 (1966). — 737. R. Livingston, H. K. Wong. *Photochem. Photobiol.*, **5**, 271 (1966). — 738. A. K. Banerjee, G. Tollin. *Photochem. Photobiol.*, **5**, 315 (1966). — 739. G. Tollin, G. Gree. *Biochim. Biophys. Acta*, **60**, 524 (1962). — 740. A. A. Красновский, H. H. Дроздова. *ДАН СССР*, **150**, 1378 (1963); **158**, 730 (1964).

741. E. Rabinowitch, J. Weiss. *Proc. Roy. Soc.*, **A162**, 251 (1937). — 742. M. Hertogs, J. S. C. Wessels. *Biochim. Biophys. Acta*, **109**, 610 (1965). — 743. B. Ke, L. P. Vernon, E. R. Shaw. *Biochemistry*, **4**, 137 (1965). — 744. A. K. Чубуков, A. B. Карякин, M. E. Зубрилина. *ДАН СССР*, **170**, 198 (1966). — 745. R. Livingston, P. J. McCartin. *J. Phys. Chem.*, **67**, 2511 (1963). — 746. L. P. Vernon. *Acta Chem. Scand.*, **15**, 1645 (1961). — 747. W. S. Zaugg, L. P. Vernon, A. Tirpak. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.*, **51**, 232 (1964). — 748. L. P. Vernon. *Acta Chem. Scand.*, **15**, 1651 (1961). — 749. T. T. Bannister, J. E. Bernardini. *Biochim. Biophys. Acta*, **59**, 188 (1962). — 750. G. R. Seely. *J. Phys. Chem.*, **69**, 2779 (1965).

751. H. Metzner. *Z. physiol. Chem.*, **349**, 1586 (1968). — 752. E. Kessler. *Arch. Biochem. Biophys.*, **59**, 527 (1955). — 753. E. Kessler. In: *Handbuch der Pflanzenphysiologie* (W. Ruhland, ed.), Vol. 5, Part 1, p. 951—965. Springer, Berlin, 1960. — 754. R. Bachofen. In: *Energy Conversion by the Photosynthetic Apparatus*, p. 478—484. Brookhaven Natl. Lab., New York, 1967. — 755. B. Rumberg, E. Reinwald, H. Schröder, U. Siggel. *Naturwissenschaften*, **55**, 77 (1968). — 756. W. Junge, H. T. Witt. *Z. Naturforsch.*, **23b**, 244 (1968). — 757. D. I. Arnon. In: *Light and Life* (W. D. McElroy and B. Glass, eds.), p. 489—566. Johns Hopkins Press, Balti-

more, Maryland, 1961. — 758. G. Wald. *Ann. Rev. Biochem.*, **22**, 497 (1953). — 759. F. Gires, F. Combaud. *J. Phys. (Paris)*, **26**, 325 (1965). — 760. V. Degiorgio. *Appl. Phys. Letters*, **10**, 175 (1967).

761. M. L. Spaeth, W. R. Sooy. *J. Chem. Phys.*, **48**, 2315 (1968). — 762. K. Kawabe, K. Yoshino, Y. Inuishi. *J. Phys. Soc. Japan*, **24**, 966 (1968). — 763. W. Schmidt, F. P. Schäfer. *Z. Naturforsch.*, **22a**, 1563 (1967). — 764. O. G. Peterson, B. B. Snavelly. *Appl. Phys. Letters*, **12**, 238 (1968). — 765. M. L. Spaeth, D. P. Bortfeld. *Appl. Phys. Letters*, **9**, 179 (1966). — 766. T. F. Deutsch, M. Bass, P. Meyer, S. Protópapa. *Appl. Phys. Letters*, **11**, 379 (1967). — 766a. F. P. Schäfer. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **73**, 773 (1969); *Angew. Chem.*, **82**, 25 (1970). — 767. J. Patko, Zs. Szentirmay, Z. Dézsi, M. Görgey. *Acta Phys. Chim., Debrecina Ludovico Kossuth Nom., Ser. Phys. Chim.*, **12**, 29 (1966). — 768. W. L. McLaughlin. *Intern. J. Appl. Radiation Isotopes*, **17**, 85 (1966). — 769. J. J. Farrell, R. L. Vale. *Nucleonics*, **21**, 78 (1963). — 770. W. Stolz. *Isotopenpraxis*, **3**, 77 (1967).

771. R. N. Macnair. *Photochem. Photophys.*, **6**, 779 (1967). — 772. L. B. Anderson, S. A. Greenberg, G. B. Adams. *Adv. Chem. Ser.*, **64**, 213 (1967). — 773. R. Jasinski. *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 526 (1965); *nar. CIIIA 3424175*. — 774. R. Bosch GmbH. *Фр. пат.* 1538821. — 775. H. Jahnke. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **72**, 1053 (1968). — 776. B. Rosenberg, T. N. Misra, R. Switzer. *Naturr.* **217**, 423 (1968). — 777. H. Meier, W. Albrecht. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **73**, 86 (1969).

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Агфакolor 324  
 Адипиновая кислота 27  
 Азакарбонанины 182, 184  
 Азапентаметицианины 265  
 Азатриметицианины 264  
 Азазианины 263, 266  
 Азины 180  
 Азозол прочный бриллиантовый крас-  
 ный ВА 112  
 Азокрасители 167, 356, 414, 424, 434  
 Азометин 354  
 Азулентиазолы 224, 225  
 Азуленцианины 251  
 Акрибель 164  
 Акридин 401  
 Акридиновый желтый G 149  
 Акридиновый оранжевый 201, 451  
 Акридины 180  
 Акрилан 164  
 Акрилонитрил 31  
 Акрифлавин 399, 419, 451  
 Актинометры 427  
 Аксиальный коэффициент 444  
 Алдан желтый GXS 167  
 Альдегид Фишера 183, 184  
 Амакрил 165  
*n*-Аминодиалкиланилины 332  
 Аминометансульфинат натрия 93  
 $\omega$ -Аминоундекановая кислота 28  
 Амины гетероциклические 334  
 Арганол 12 122  
 Астразол красный GTL 110  
 Астразон 165  
 Астразон красно-фиолетовый FRR 198  
 Астразон розовый FG 182  
 Астрофлорсин 231  
 Астрофлорсин розовый FF 184  
 Аурамин 110, 115, 116, 117, 177  
 Асенафтиазол 224  
 Ацетилцеллюлоза 19  
  
 Базакрил 165  
 Базакрил синий 189  
 Батиковая печать 86  
 Бенгальский розовый 399, 400, 451, 459  
 Бензимидазолы 228  
 Бензоилацетанилиды 337  
  
 Бензоксазолы 219  
 Бензойная кислота 73  
 Бензо оранжевый S 113  
 Бензотиазолы 219  
 Бензофенон 386  
 Бензпиримидины 240  
 Берберин 110  
 Бисмарк коричневый 109  
 Бриллиантовый зеленый 115, 151  
  
 Верел 164  
 Верофиксы 91, 102  
 Виктория синий В 125  
 Виктория чисто голубой ВО 115  
 Витамин В<sub>2</sub> 391  
 Волокна (о)  
     акриловые см. Волокна полнакри-  
     ловитрильные  
     ацетатные 19, 20, 37, 56  
     белковые 26  
     вискозные 20, 29, 41, 44, 49, 53  
     идентификация 35  
     «модакриловые» 33  
     на основе сополимеров 37, 38  
     полнакрилонитрильные 22, 29, 31,  
     37, 38, 78, 104, 114, 163, 178, 182,  
     187, 202  
     полиамидные 27, 28, 37, 64, 103  
     поливинилспиртовые 24, 34, 37, 38  
     поливинилхлоридные 24  
     полинозные 20  
     полипропиленовые 24, 34, 37, 38  
     полиуретановые эластомерные 22,  
     23, 37, 38, 83  
     полиэфирные 22, 29, 37, 38, 71, 105,  
     165  
     свойства 20, 37  
     триацетатные 20, 37, 57  
     фотодеградация 429  
     хлопковое 16, 17, 21, 29, 38, 41  
     целлюлозные 16, 38, 92  
     шерстяные 26, 29, 197  
     НWM 19, 20  
 Воннел 164  
  
 Галлоцианин 149  
 Гексаметилендиамин 27  
  
 Гельвеция синий 111  
 Гемноксонолы 277  
 Гемшианины 182, 207, 254, 288, 290  
 Гептаметицианин 303  
 Гетероциклы 270, 271  
 2-Гидроксидифенил 73  
 Гидроксиметансульфинат 93  
 Гидрол Михлера 118, 126  
 Гидроцеллюлоза 17  
 Глицерин PFD 104  
 Голубой Мельдола 150  
  
 Деорлия 165  
 Дженакрил 165  
 Дженакрил красный 4В 182  
 Джиггеры 39, 49, 66  
 Диазагемицианины 182, 187, 193  
 Диазакарбонанины 182  
 Диазаполиметины 182  
 Диазастирилы 182  
 Диазепины 240  
 Диазосоединения 389  
 Диазотипия 389  
*N,N'*-Дибензилбензимидазолидин 56  
 2,2'-Дигидроксидифенил 73  
 Диметилдигидроксиэтиленмочевина  
 18  
 Диметилпропиленмочевина 17, 18  
 Диметилэтиленмочевина 17, 18  
 Дитиольевые циклы 246  
 Дитионит натрия 43, 94  
 Дифенил 73  
 Дифенилметаны 180  
*N,N'*-Дифенилэтилендиамин 56  
 Дицианогенетилформамид 104  
 Долан 164  
 Дрален 164  
  
 Закон (ы)  
     Бугера—Ламберта—Бера 367  
     Гретгуса—Дреппера 364  
     поглощения света 366  
     Турро 365  
     фотохимии 364  
     Штарка, Эйнштейна, Безенштейна  
     364  
 Замедлители крашения 79  
 Запаривание 91, 98  
  
 Изобензофуранцианины 249, 250  
 Изоксазолы 243  
 Изоцианины 209  
 Икслан Л 164  
 Имидазолы 239  
 Индазолиноны-3 343  
 Индазолы 239  
 Индамыны 180  
 Индиго 389  
 Индоанилины 333  
  
 Индолизины 237  
 Индолинолины 233  
 Индолы 231  
 Индофенол синий 149  
 Индоцианиновый зеленый 303  
 Иратралы 97  
 Иргазол DA 114  
 Истакрил 165  
  
 Каландры плюсовочные 51  
 Калкозин 165  
 Калкозин акриловый красный 3G 190  
 Калкозин акриловый фиолетовый  
 3R 190  
 Калкозин желтый FW 117  
 $\epsilon$ -Капролактан 27  
 Карбонанины 184  
 Карбоциклы 250, 269  
 Катанол 115  
 «Квадратная кислота» 261  
 Кератин 26  
 Кислотный голубой 130  
 Кислотный желтый 99 112  
 Кислотный синий 93 111  
 Кислотный синий 104 438  
 Кодак 320  
 Кожа, крашение 113  
 Коэффициент выцветания Мак Ларена  
 444  
 Красильная барка 39, 40  
 Красители  
     азазианиновые 185  
     азиновые 179, 354  
     азометиновые 329, 338, 344  
     акридиновые 426  
     активные 47, 53, 97  
     аннонные 253  
     антрахиноновые 172, 421  
     астрофлорсинные 231, 232  
     бензимидазолные 220, 228  
     1,2-бензодитиольевые 200  
     бензотиазолные 189, 220, 223  
     бензотипирильевые 249  
     голополярные 280  
     диазагемицианиновые 187, 193  
     диазастириловые 187  
     дисперсные 67, 71, 84, 104, 105  
     дифенилметановые 116, 117  
     для полиакрилонитрильных воло-  
     кон 110, 123  
     для цветной фотографии 328  
     индоанилиновые 329, 345  
     катионные 78, 163  
     кислотные 59, 64  
     классификация 412  
     ксантенные 416  
     кубовые 38, 43, 52, 92, 418  
     ледяные 38, 46  
     мероцианиновые 269

## Красители

металлсодержащие 61, 66, 84  
 метинцианиновые 209  
 многоядерные 278  
 нафтоловые 38, 46, 52  
 нафтостириловые 197  
 несимметричные 292  
 нефлуоресцирующие 378  
 оксидационные 95  
 основные 78, 109  
 пентаметинцианиновые 216  
 пиридининовые 190  
 полимерные 285  
 полнметиновые 290  
 полиэстреновые 105  
 прямые 38, 40, 42, 51, 92  
 светопрочность 180, 378, 426, 438, 444, 448  
 сернистые 38, 95  
 с N,α-мостиком 262  
 с открытой цепью 290  
 с разветвленной цепью 278  
 стириловые 182, 240, 287  
 сульфоновые 200  
 тетрагидрохиноксалиновые 302  
 тетрациклические 283, 284  
 тиазиновые 416  
 триметинцианиновые 212  
 трифенилметановые 120, 177, 394, 400  
 трифторметилбензотиазольные 224  
 трициклические 281  
 фиксация 90, 91  
 флуоресцирующие 378  
 фосфониевые 200  
 фотоактивность 417  
 фотовосстановление 395  
 фотовыцветание 386, 424, 440, 442, 445  
 фотообесцвечивание 392, 396, 417  
 фотоокисление 412  
 фотопроводимость 435  
 фоторазложение 414  
 фотосенсибилизирующее действие 363, 449, 450, 454  
 фотохимия 363, 386, 426, 459  
 фотохромные 393  
 фталоцианиновые 38, 47, 91  
 хинолиновые 223, 232  
 хромировочные 60, 66, 84, 101  
 цвет 180  
 цветокорректирующие 353  
 цианиновые 181, 207, 240, 295, 299  
 эгалзирующая способность 65, 79

Краски биологические 113  
 Красный сафранин 181

Крашение  
 вискозных волокон 41, 44  
 волокон из вторичного ацетата 56

## Крашение

замедлители 79  
 избирательное 67  
 кожи 113  
 многоотепочное 67  
 непрерывными методами 50—53, 70  
 периодическими методами 39, 40, 43, 46, 47, 59—62  
 плюсовочно-джиггерный процесс 52  
 плюсовочно-запарным методом 54  
 плюсовочно-роликовый процесс 52, 54  
 плюсовочно-термозольным методом 54, 75  
 полнакрилонитрильных волокон 78, 104, 114, 163, 178, 182, 187, 202  
 полиамидных волокон 64  
 полиуретановых эластомерных волокон 83  
 полиэфирных волокон 71  
 полунепрерывным методом 50  
 смесей полиакрилонитрильных волокон с другими волокнами 81  
 с последующим хромированием 61, 66, 84  
 термозольно-плюсовочно-запарным методом 77  
 триацетатных волокон 57  
 хлопка 38, 43, 49  
 целлюлозных волокон 38, 43, 47  
 шелка 113  
 шерсти 58, 113, 197

Кривые скорости выцветания 429  
 Крилор 164  
 Кристаллический фиолетовый 115, 116, 123, 140, 143, 144, 151, 158, 400  
 аналоги 131  
 дифенильные гомологи 134

Ксенотест 428  
 Куртель 114, 164

Лактофлавин 391  
 Ланазол 102, 91  
 Леакрил 164  
 Левафикс 91  
 Лейкотионин 417  
 Люмифлавин 387, 401, 415

Маджента новый 126  
 Максилон 165  
 Максилон красный В 190  
 Максилон синий 190  
 Малахитовый зеленый 109, 115, 116, 120, 140, 149, 151, 158, 176, 209, 400  
 дифенильные гомологи 134  
 производные 128

Машины для крашения 39, 68  
 пряжи в мотках 40  
 роликовые 40, 41, 49  
 сушильно-ширильные 76

Мезитол PNR 103  
 Меданж 64  
 Меддола голубой 115  
 Мериоцианины 207, 216, 251, 260, 269, 275, 294, 301  
 Метиленовый зеленый 115, 116  
 Метиленовый синий 114, 115, 116, 148, 150, 209, 392, 398, 415, 443, 451, 459  
 1-Метилндола 197  
 Метиловый зеленый 109, 115, 116  
 Метиловый красный 464  
 Метиловый фиолетовый 122  
 Метинцианины 209

Метод  
 ложной крутки 30  
 модельных систем 418  
 флеш-фотолиза 406

Мовенн 109  
 Модуль ванны 39  
 Модуляторы добротности 300  
 Молекулярные орбитали 378

Набивные ткани 86  
 Найлон 6 22, 27, 29, 37, 38, 64, 102  
 Найлон 11 22, 28, 37, 38, 64  
 Найлон 66 22, 27, 29, 37, 38, 64, 102  
 Найлоновый эластик 29  
 1,8-Нафтиридины 233  
 Нафтол AS 91  
 Нафтолы 345  
 Нафтотиазолы 224  
 Нафтохинонтиазолы 224  
 Нейбор 165  
 Нейтральный красный 148, 149  
 Нейтрогены 97  
 Неопнанина изомеры 278  
 Нильский голубой 113

Окраска, светопрочность 115  
 Оксазины 180  
 Оксазолы 217  
 Оксополы 277  
 Ониксан S 122  
 Оптическая плотность 367  
 Оптическая сенсibilизация 453  
 Орлон 114, 164, 172, 176  
 Основание Шиффа 352  
 Основной голубой 12 113  
 Основной желтый 2 110, 116, 117  
 Основной желтый 11 184  
 Основной желтый 12 184, 185  
 Основной зеленый 4 120  
 Основной зеленый 5 116  
 Основной красный 1 112, 113, 116  
 Основной красный 5 148, 149  
 Основной красный 9 110  
 Основной красный 12 184  
 Основной красный 13 182  
 Основной красный 18 110, 167, 170

Основной красный 22 190  
 Основной красный 30 190  
 Основной синий 3 181  
 Основной синий 4 181  
 Основной синий 9 148  
 Основной синий 20 109  
 Основной синий 26 125  
 Основной синий 41 190  
 Основной синий 49 174  
 Основной фиолетовый 1 122  
 Основной фиолетовый 2 126  
 Основной фиолетовый 3 116, 123  
 Основной фиолетовый 10 113, 147  
 Основной фиолетовый 18 190  
 Основной фиолетовый 20 198  
 Основной фиолетовый 26 183

Парарозанилин 110, 111, 126, 153  
 Пентаметинцианины 216, 257

Печатание тканей  
 вытравной способ 94  
 двухфазный метод 93  
 из полнакрилонитрильных волокон 104  
 из полиамидных волокон 102  
 из полиэфирных волокон 105  
 из целлюлозных волокон 92, 95—97  
 на машинах с цилиндрическими гравированными валами 88  
 нафтолятный процесс 96  
 основной способ 96  
 пигментами 86, 99  
 плюсовочно-запарный способ 98  
 прямой способ 87  
 резервный способ 86, 87, 95, 96  
 ручной способ 88  
 сетчатыми шаблонами 86, 89  
 сплошными шаблонами 86  
 шелковых 102  
 шерстяных 101

Печатные машины  
 ротационные сетчатые 90  
 цилиндровые 89

Печать «вигуре» 64, 101  
 Пивалоилацетанилиды 339

Пигменты  
 из основных красителей 156  
 крашение 54  
 печатание 99

Пиразолины 269, 341  
 Пиразолы 238  
 Пираны 180, 247  
 Пирентиазол 224  
 Пиридазин 240  
 Пиронин В 146  
 Пиронин G 150  
 Пирролы 236  
 Полоколор 320

- Полиакрилаты 55  
 Перлон, печатание 102  
 Поливиниловый спирт 35  
 Полиметин 254  
 Полиоксиметилен 18  
 Полиоксэтилен 66  
 Полипропилен изотактический 34  
 Полиэстрен 91  
 Правило  
   Варбурга 365  
   Франка—Кондона 375  
 Природный желтый 18 110  
 Протравной коричневый 130  
 Протравной синий 428  
 Протравы синтетические 115  
 Процесс  
   вязания-распускания 68  
   зрения 466  
   инжекторный 69  
   коацерватный 63  
   печатания на пряже 68  
   термозольный 75  
   фитохромный 391  
   центрифугирования 69  
 Прочно-голубой для шерсти FBL 130  
 Проявление селективное 325, 326  
 Прямой оранжевый 26 113  
  
 Рапидоген(ы) 91, 96, 97  
 Растворимый небесно-голубой 178  
 Реактивы гистохимические 113  
 Реакция  
   Дильса—Альдера 458  
   Красновского 400, 464  
 Редон Ф 164  
 Резистон 115  
 Ремакрил 165  
 Ретен 387  
 Рибофлавин 387, 391, 396, 401  
 Рибофлавин-5'-фосфат 451  
 Родамин В 113, 115, 147, 451  
 Родамин ЗВ 181  
 Родамин 6G 115, 116  
 Родамин 6GDN 116  
 Роданил синий 113  
 Роданины 269  
 Родацианины 281  
 Ронгалит 91, 93  
 Ронгаль 91, 94  
  
 Сафранин В экстра 149, 399  
 Сафранин Т 180, 399, 401, 464  
 Свет белый 320  
 Светопрочность 180, 378, 426, 438, 444, 448  
 Севрон 165  
 Севрон красный GL 110  
 Севрон ярко-красный 23, 182, 183  
 Сендакрил 165  
  
 Серая шкала 107  
 Синий гидрод Михлера 143  
 Синий для чернил 111  
 Ситтепечатание 86  
 Соллюбилизованный кубовый синий 8 428  
 Сольватахромия 276  
 Сольвент красный 36 112  
 Сольвент синий 23 111  
 Стирилы 182, 207  
 Сумиакрил 165  
 Сушилка воздушная 76  
  
 Такрил 164  
 Танниол ВМ 115  
 Теория Юнга 320  
 Термостабилизация 88  
 Термофиксация 49, 57, 91  
 Тетразолы 241  
 Тетраметиллолэтиленмочевина 18  
 Тетрапианоникелат натрия 43  
 Техпиколор 320  
 Тиазепины 243  
 Тиазины 180, 243  
 Тиазолметилцианин симметричный 212  
 Тиазолхинолины 227  
 Тиазолы 217  
 Тинегаль NA 114  
 Тиогидантоины 269  
 Тионин 398, 416, 451  
 Тиопираны 180, 247  
 Тиофен 245  
 Тризакарбонцианины 182  
 Триазины 241  
 Триазолы 241  
 Триметинцианины 212, 219, 223, 255, 258  
 «Трипак» 323  
 Трипафлавин 459  
 Триpletные состояния 376, 387, 401, 407  
 Трифенилпрозанилин 124  
 1,2,4-Трихлорбензол 73  
  
 Уранин 401  
 Уропорфирин 459  
 Установка  
   пед-рол 51  
   плюсовочно-запарная 51  
   флеш-фотолиза 384  
 Устойчивость окраски 106  
  
 Феназины 240  
 о-Фенилендиамины 354  
 п-Фенилендиамины 331  
 Фенолы 345  
 Фиксация красителей 90, 91, 103  
   активных 98, 102  
   хромировочных 101  
 Фиолетовый Дебнера 153

- Фиолетовый Лаута 148  
 Фитохром 390  
 Флуоресценн 147, 377, 387, 401  
 Формальдегидсульфоксилат натрия 93  
 Фосфинны 292  
 Фосфоцианины 292  
 Фотоактивность 417  
 Фотовосстановление 395, 422, 450  
 Фотовыцветание 386, 388, 424, 429, 440, 442  
   Фотодеструкция 429, 457  
   Фотоизомеризация 394  
   Фотокатализаторы 363, 416  
   Фотокаталитические процессы 416  
   Фотоматериалы типа негатив-позитив 328  
   Фотообесцвечивание 392, 396, 417, 462  
   Фотоокисление 408, 454, 457  
   Фотополимеризация 451  
   Фоторазложение 388, 414  
   Фотосенсибилизаторы 299, 363  
   Фотосенсибилизация 363, 449, 457, 463  
   Фотосинтез 463  
   Фотохимические реакции 363  
   внутримолекулярные 388  
   закономерности 369  
   красителей 386  
   порядок 370  
   скорость 369  
 Фотохимия 363  
 Фотохромные переходы 393  
 Фталогены 38, 47, 91  
 Фталоцианины 38, 300  
 Фуксин 109, 115, 149, 176  
 Фуран 245  
  
 Хиноксалины 240  
 Хинолины 232  
 Хлопок 16, 21, 29, 38, 39, 44, 49, 53  
 Хлорофилл 387, 459, 463  
 Хризондин 201  
 Хромоксан коричневый 5R 130  
  
 Цвет 321, 342  
 Цветная вытравка 88  
 Цветная пленка  
   обратимая 325, 327  
   трехслойная 323, 324  
  
 Цветная фотография 320, 321  
 Цветообразователи 320  
 Цветные компоненты 320, 323, 326, 335, 355  
   образующие азокрасители 357  
   окрашенные 351  
   пурпурные 340, 341  
   содержащие заместитель в реакционном центре 348  
 Цветные проявители 331, 334, 354  
 Целлюлоза 16  
 Целлюлоза 16, 18, 20, 25, 38  
 Цианиновые основания 287  
 Цианины 207, 242, 267, 293, 295, 299  
 Цианобензотиазолин 211  
 Цианейтрены 97  
 Цибатекс РА 103  
 Цилхром 320  
  
 Черный анилин 95, 149  
 Черный Приюдома 95  
  
 Шелк 113  
 Шерстяной муслин 101  
 Шерсть 22, 26, 197  
   влагопоглощение 29  
   камвольная 63  
   крашение 58, 59, 63, 113  
   печатание 101  
  
 Экран растровый 321  
 Эктахром 324  
 Электропно-возбужденные состояния 378  
 Электронные переходы 374  
   безызлучательные 375, 382  
   излучательные 377  
 Эозин 387, 399, 400, 401, 409, 419, 451, 459  
 Эпихлоргидрин 18  
 Эрипол NWS 103  
 Эритрозин 406  
 N-Этилафтостирил 197  
 Этиловый красный 209  
 Этиловый фиолетовый 115, 400  
 Эффект Беккереля 434  
  
 Янусовый красный В 167



**ХИМИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ**  
**Т. IV**

Редакторы *А. Е. Пинчук, Э. Э. Ярцева*  
Технический редактор *Ф. Т. Черкасская*  
Корректор *Б. Н. Тамаркина*

Сдано в наб. 31/XII 1974 г. Подп. в печ. 27/V 1975 г. Формат бумаги 60×90<sup>1/8</sup>.  
Бумага тип. № 2. Усл. печ. л. 30,5. Уч-изд. л. 36,01. Тираж 3500 экз. Зак. 526.  
Изд. № 193. Цена 2 р. 72 к.

Издательство «Химия», Ленинградское отделение  
191186, Ленинград, Д-186, Невский пр., 28

Ордена Трудового Красного Знамени Ленинградская типография № 2  
имени Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете  
Совета Министров СССР по делам издательства, полиграфии  
и книжной торговли.  
193052, Ленинград, Л-82, Измайловский пр., 29