

УДК 547.539 : 547.321 + 541.65

ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ КРАСИТЕЛИ

Ягупольский Л. М., Ильченко А. Я., Гандельсман Л. З.

Рассмотрены методы синтеза, свойства и применение фторсодержащих красителей всех классов. Обсуждено влияние атомов фтора и фторированных заместителей на спектральные свойства красителей. Показано, что введение фторсодержащих заместителей позволяет получать красители, прочные к окислению, свету и другим физическим воздействиям.

Библиография — 271 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1732
II. Полиметиновые красители	1732
III. Дифенилметановые и трифенилметановые красители	1742
IV. Нитродифениламиновые красители	1744
V. Азокрасители	1745
VI. Индигоидные и тиоиндигоидные красители	1750
VII. Бензо-, нафто- и антрахиноновые красители	1751
VIII. Фталоцианиновые красители с фторсодержащими заместителями	1754

I. ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное развитие химии фтороорганических соединений, разработка удобных методов их синтеза [1—7] позволили вводить атомы фтора и фторсодержащие заместители в молекулы различных органических веществ и тем самым в широких пределах модифицировать их свойства. В настоящее время синтезированы представители всех классов органических красителей с фторсодержащими заместителями. Изучено влияние этих заместителей на окраску и другие свойства красителей. Найдены красители с практическими ценностными свойствами.

В данном обзоре рассматриваются преимущественно те красители, которые дают возможность выяснить влияние фторсодержащих заместителей на их окраску и свойства. Обсуждение достигнутых результатов будет способствовать развитию теории цветности органических красителей, расширению экспериментальных работ в этой области и практическому использованию фторсодержащих красителей.

Обзор охватывает литературу по 1981 г. включительно.

II. ПОЛИМЕТИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Фторсодержащие цианиновые красители впервые синтезированы Киприановым и Ягупольским в 1950 г. [8]. С тех пор опубликовано значительное количество работ, посвященных изучению влияния атомов фтора и фторсодержащих заместителей на спектры поглощения красителей и их свойства. Некоторые фторсодержащие красители приобрели важное практическое применение в качестве фотосенсибилизаторов для кинопленки.

**1. Красители с фторсодержащими заместителями
в гетероциклических ядрах**

Влияние атомов фтора и фторсодержащих заместителей в гетероциклических ядрах на спектры поглощения детально изучено на производных бентиазола—тиакарбоцианинах (I), мероцианинах (II), красителях — стирилах (III) (табл. 1).

Атомы фтора и фторсодержащие заместители вводились в гетероциклические ядра методами, рассмотренными в монографиях и обзорах [1—7]. Красители (I—V) (см. табл. 1 и 2) синтезированы из четвертичных солей замещенных гетероциклических оснований методами, обычными для химии цианиновых красителей.

Описаны также монометиновые, ди- и трикарботиацианиновые красители с заместителями 6-F [8], 5—CF₃ [9], 5-SCF₃ [15], 6-SCF₃ [15], пентакарботиацианиты с заместителями 5-CF₃, 6-CF₃, 5-SO₂CF₃ [19], тиакарбоцианины, содержащие в β -положении цепи метильные и этильные группы, а в ядрах заместители 5-F или 6-F [8, 9], 5-CF₃ [9], 5- или 6-OCF₃ [13] 5- или 6-SCF₃ [15], 5- или 6-NHCOCF₃ [18], 6-SeCF₃ [17], красители с конденсированным 2-трифторметилоксазольным циклом в положениях 4,5 [20]. Известны некоторые несимметричные красители [8, 9, 14, 15, 21, 22], а также тиакарбоцианины с двумя заместителями в ядрах 5-OCF₃ и 6-X(X=Cl, I, SCH₃, NH₂, NHCOC₂H₅) [23], 5,6-OCF₂O [24].

Атомы фтора в бензтиазольных ядрах мало влияют на спектры поглощения красителей, уменьшают их основность [25], снижают электронодонорность [26] (основность по Бруккеру [27]) гетероциклических остатков. Еще больше понижается электронодонорность бензтиазольных остатков под влиянием электроноакцепторных заместителей CF₃, OCF₃, SCF₃, SO₂CF₃, NHCOCF₃, NHSO₂CF₃, имеющих положительные значения констант σ_n [28]. Вследствие этого электронная асимметрия и девиация в красителях-стирилах уменьшается, а в мероцианинах увеличивается [26]. Поэтому фторсодержащие заместители оказывают в красителях-стирилах (III) большие, а в мероцианинах (II) меньшие батохромные или гипсохромные эффекты, чем в симметричных карбоцианинах (I).

Для красителей (I), замещенных в положениях 6,6', найдена корреляционная зависимость между основностью красителей (pK_a) и константами σ_n заместителей [25, 29].

В табл. 2 приведены спектральные данные для бензимидазольных красителей (IV) и (V).

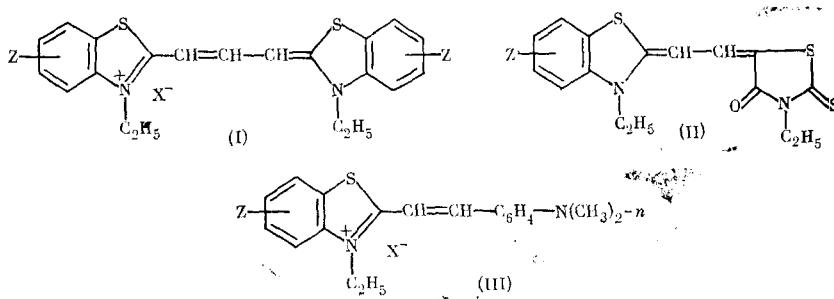
Описаны также красители типа (IV) и (V), содержащие в ядрах заместители SO₂CF₂CHF₂, SO₂CF₂CHClF, SO₂CF₂CHFCF₃ [41], SO₂CH₂CO₂CF₃ [34], CH=CF₂ [12], CF=CF—CF₃ [12, 30], N=N—CF₃ [18], у атомов азота заместители CF₂CHClF, CF₂CHFCF₃ [39, 40], C₆H₄SO₂·CF₃·n, C₆H₄CF₃·m [42], красители с двумя заместителями в положениях 5,6 (F, F [31], CF₃, COOCH₃ [38], CF₂OCF₂ [31], OCF₃, Cl [30], SO₂CF₃, Cl [30], SO₂CF₃, OCH₃ [30], CF₃, CN [44, 45]) и 5,7(SO₂CF₃, Cl [43], CF₃, CF₃ [43]), красители-стирилы с заместителями CF=CClF или CF=CFCF₃, у атома азота бензимидазольного цикла [40, 46], имидадикарбо- и трикарбоцианины с группами SO₂CF₃ в ядрах [35, 47], имидакарбоцианины с двумя атомами хлора, группами CF₃ и SO₂CF₃ в ядре и радикалом (CH₂)_nCF₃ ($n=1—3$) у атома азота [39, 40, 48], некоторые несимметричные красители с ядром бензимидазола, содержащим заместители CF₃ [22, 49], SO₂CF₃ [50], имидадикарбоцианин с заместителем SO₂CF₃ в ядре и атомом хлора в γ -положении цепи [51], красители типа (IV) и (V), у которых все атомы водорода в бензольном ядре замещены атомами фтора [52].

Фторсодержащие заместители имеют электроноакцепторный характер и при введении в бензольные кольца симметричных имидакарбоцианинов (IV) оказывают батохромное влияние (от 3—4 нм для атомов фтора и групп CF₃, до 25—30 нм для наиболее электроноакцепторных групп SO₂CF₃, SO₂C(CF₃)₃). При этом спектральные эффекты заместителей, как правило, большем, чем в аналогичных красителях бензтиазольного ряда.

Батохромный эффект электроноакцепторных заместителей в ряду бензимидазольных красителей объясняется не только удлинением хромофорной системы, но, по-видимому, и тем, что сопряжение заместителя с одним из атомов азота бензимидазольного цикла снижает гипсо-

ТАБЛИЦА 1

Максимумы поглощения красителей (I)–(III) в этаноле



Z	Краситель (I)		Краситель (II)		Краситель (III)	
	λ , нм	$\Delta\lambda$	λ , нм	$\Delta\lambda$	λ , нм	$\Delta\lambda$
H	558	—	524 [9]	—	530 [8]	—
5-F	562 [9]	4	—	—	—	—
6-F	558 [8]	0	—	—	543 [8]	4
5-CF ₃	557 [9]	—4	—	—	540 [9]	10
6-CF ₃	561 [10]	3	—	—	548 [10]	18
5,6-(CF ₃) ₂	557 [11]	—1	—	—	—	—
6-CH=CHCF ₃	582 [12]	24	530 [12]	6	550 [12]	20
6-CF=CFCF ₃	579 [12]	21	525 [12]	1	556 [12]	26
5-OCF ₃	561 [13]	3	—	—	545 [13]	15
6-OCF ₃	560 [13]	2	—	—	540 [13]	10
5-SCF ₃	560 [14, 15]	2	—	—	543 [13]	13
6-SCF ₃	568 [15]	10	—	—	540 [14]	10
5-SO ₂ CF ₃	556 [16]	—2	505 [10]	—19	555 [16]	25
6-SO ₂ CF ₃	575 [10]	17	513 [10]	—11	566 [10]	36
6-SeCF ₃	570 [17]	12	522 [17]	—2	549 [17]	19
5-NHCOCF ₃	573 [18]	15	526 [18]	2	—	—
6-NHCOCF ₃	580 [18]	22	532 [18]	8	—	—
5-NHSO ₂ CF ₃	562 [18]	4	—	—	—	—
6-NHSO ₂ CF ₃	565 [18]	7	—	—	—	—

хромное влияние этого атома как электронодонорного заместителя в полиметиновой цепи. Согласно правилу Ферстера — Дьюра — Нотта [53—54] (правило ФНД) электронодорные заместители в четных положениях полиметинового хромофора (см. нумерацию атомов в формуле (IV)) повышают окраску красителя, а электроноакцепторные — углубляют. Гипсохромным влиянием атомов азота можно объяснить более высокую окраску имидакарбоцианинов (IV) по сравнению с тиакарбоцианинами (I). Введение фенильных или полифторалкильных групп ($R=C_6H_5$, CF_2CHF и др.) к атомам азота красителей (IV) уменьшает электронодонорное гипсохромное влияние атомов азота и вызывает более глубокую окраску, чем в случае $R=C_2H_5$.

Фторсодержащие заместители в бензимидазольных ядрах, как правило, снижают основность этих красителей [25, 29], причем наблюдается корреляционная зависимость pK_a от констант σ_n заместителей в ядрах [29].

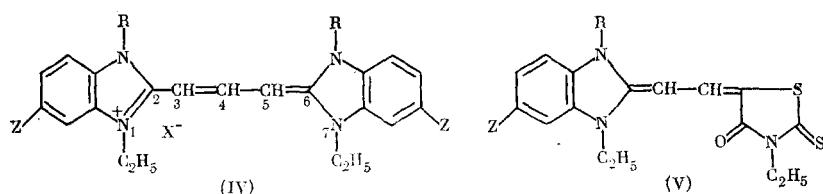
В красителях, содержащих два заместителя в ядре, спектральные эффекты и значения pK_a приблизительно аддитивны [56, 57], но в случае, когда пространственные затруднения выводят один из заместителей из плоскости бензольного кольца, влияние последнего на pK_a и λ_{\max} уменьшается [57, 58].

Для мероцианиновых красителей (III) и (V) найдены линейные корреляционные зависимости между частотами поглощения карбонильных групп и константами σ_n заместителей в ядрах [59].

Введение электроноакцепторных заместителей в молекулу имидакарбоцианина улучшает сенсибилизирующие свойства [60]. Среди ими-

ТАБЛИЦА 2

Максимумы поглощения красителей (IV) и V в этаноле



R	Z	Краситель (IV)		Краситель (V)	
		λ , нм	$\Delta\lambda$	λ , нм	$\Delta\lambda$
C ₂ H ₅	H	498 [30]	—	514 [30]	—
C ₂ H ₅	F	502 [30, 31]	4	515 [31]	1
C ₂ H ₅	CF ₃	501 [32]	3	515 [30]	1
C ₂ H ₅	C(CF ₃) ₃	504 [33]	6	514 [33]	0
C ₂ H ₅	OCF ₃	502 [31]	4	518 [31]	4
C ₂ H ₅	SCF ₃	511 [17, 31]	13	520 [30, 31]	6
C ₂ H ₅	SeCF ₃	510 [17]	12	520 [17]	6
C ₂ H ₅	SOCF ₃	516 [31, 34]	18	520 [29, 35]	6
C ₂ H ₅	SO ₂ CF ₃	522 [30, 32]	24	524 [30, 31]	10
C ₂ H ₅	SO ₂ CHF ₂	515 [36]	17	519 [36]	5
C ₂ H ₅	SO ₂ C ₃ F ₇	525 [35]	27	525 [37]	11
C ₂ H ₅	SO ₂ CF(CF ₃) ₂	526 [37]	28	525 [37]	11
C ₂ H ₅	SO ₂ C(CF ₃) ₃	528 [37]	30	525 [37]	11
C ₂ H ₅	N(CF ₃) ₂	502 [18]	4	514 [18]	0
C ₆ H ₅	H	508 [30, 38]	—	518 [38]	—
C ₆ H ₅	F	512 [31]	4	—	—
C ₆ H ₅	CF ₃	511 [32]	3	511 [32]	—8
C ₆ H ₅	SCF ₃	517 [35]	9	520 [35]	1
C ₆ H ₅	SOCF ₃	520 [35]	12	520 [35]	1
C ₆ H ₅	SO ₂ CF ₃	525 [32]	17	—	—
CF ₂ CHF ₂	H	511 [39, 40]	—	—	—

дакарбоцианинов с фторсодержащими заместителями (например, SO₂CF₃) обнаружены эффективные сенсибилизаторы, нашедшие применение в кинофотопромышленности [61].

В табл. 3 приведены максимумы поглощения карбоцианинов, мероцианинов и красителей-стирилов, содержащих ядра пиридина, 4-метилтиазола, хинолина и 3,3-диметилиндроленина. Кроме карбоцианинов описаны перфторалкилзамещенные ди- и трикарбоцианины, производные пиридина [62], хинолина [64], индоленина [68].

Из табл. 3 видно, что батохромное влияние перфторалкильных групп на спектры поглощения симметричных карбоцианинов особенно велико в тех красителях, в которых эти заместители введены непосредственно в гетероциклическое ядро. Заместители в конденсированных бензольных кольцах обычно также проявляют батохромный эффект, но более слабый, а в случае производных индоленина оказывают даже гипсохромное влияние.

Батохромное влияние заместителей увеличивается с ростом их электроноакцепторности. Наиболее электроноакцепторная группа SO₂CF₃ в положениях 6,6' лепидинового и хинальдинового красителей смещает полосы поглощения в длинноволновую область на 34 и 18 нм соответственно.

Сопоставление спектральных эффектов заместителей в красителях с различными гетероциклическими ядрами (табл. 4) показывает, что эти эффекты минимальны в производных индоленина, увеличиваются при переходе к производным бензтиазола, бензимидазола, 2-хинолина и максимальны в красителях-производных 4-хинолина.

Мероцианиновые красители — производные роданина, как правило, проявляют положительную сольватохимию, т. е. в полярных раствори-

ТАБЛИЦА 3

Максимумы поглощения красителей производных пиридина (П) [62, 63], 4-метилтиазола (Т) [63], хинолина-2 (Х) [64—66], хинолина-4 (Л) [64, 65, 67], 3,3-диметилиндоленина (И) [68]

Гетероциклическое ядро	Заместители		Карбоцианины		Мероцианины		Красители-стирилы	
	в ядрах	у атомов азота	λ , нм	$\Delta\lambda$	λ , нм	$\Delta\lambda$	λ , нм	$\Delta\lambda$
П	2-C ₃ F ₇	CH ₃	643	43	584	19	—	—
	2-C ₃ F ₇	C ₂ H ₅	645	42	—	—	547	67
	3-C ₃ F ₇	C ₂ H ₅	610	7	567	17	533	53
	2-(CF ₂) ₂ Ph	CH ₃					526	
Т	5-C ₃ F ₇ , 4-CH ₃	C ₂ H ₅	563	13	524	-15		
	4-CF ₃	CH ₃	637	32	575	7	571	49
Х	6-F	C ₂ H ₅	612	7	572	4	536	9
	6-CF ₃	C ₂ H ₅	608	3	570	2	558	31
	6-OCF ₃	C ₂ H ₅	610	5	—	—	548	21
	6-SCF ₃	C ₂ H ₅	617	12	568	0	560	33
Л	6-SO ₂ CF ₃	C ₂ H ₅	623	18	—	—	586	59
	2-CF ₃	CH ₃	731	25	588	28	632	86
	6-F	C ₂ H ₅	718	7	625	11	564	18
	6-CF ₃	C ₂ H ₅	717	6	621	7	580	34
	6-OCF ₃	C ₂ H ₅	720	9	—	—	576	30
	6-SCF ₃	C ₂ H ₅	730	19	618	4	586	40
И	6-SO ₂ CF ₃	C ₂ H ₅	745	34	618	4	626	80
	4CF ₃	CH ₃	540	-8	—	—	—	—
	5-CF ₃	CH ₃	542	-6	—	—	—	—
	6-CF ₃	CH ₃	539	-9	—	—	—	—
	5-SCF ₃	CH ₃	552	+4	—	—	570	25
4,5-Бенз-И	5-SO ₂ CF ₃	CH ₃	556	+8	—	—	581	36
	H	CH ₂ CF ₂ CF ₂ H	596	+48*	—	—	—	—
	6-CF ₃	CH ₃	580	-14	—	—	572	14
	6-SCF ₃	CH ₃	579	-45	—	—	573	15
	6-SO ₂ CF ₃	CH ₃	572	-22	—	—	576	18

* $\Delta\lambda$ относительно красителя с группой NCH₃.

ТАБЛИЦА 4

Спектральные эффекты ($\Delta\lambda$) фторсодержащих заместителей Z в *n*-положении к атому азота

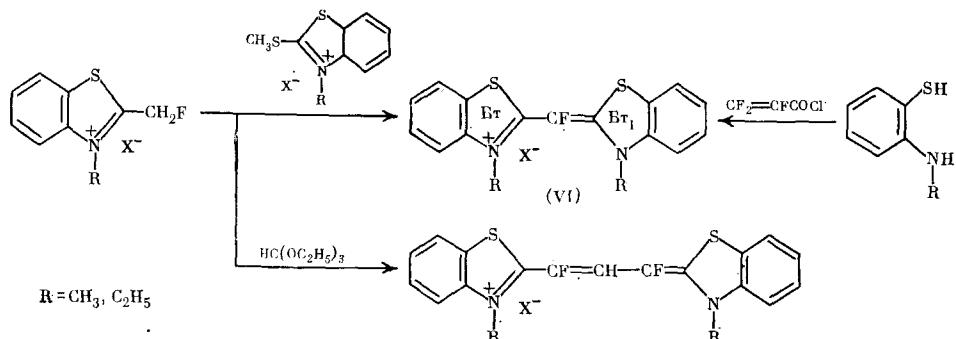
Z	И			Бт			Би			Х			Л		
	С	К	С	К	М	С	К	М	С	К	М	С	К	М	
F	—	—	4	0	—	—	4	1	9	7	4	18	7	11	
CF ₃	—	-6	18	3	—	—	3	1	31	3	2	34	6	7	
OCF ₃	—	—	10	2	—	—	4	4	21	5	—	30	9	—	
SCF ₃	25	4	10	10	—	—	13	6	33	12	0	38	10	4	
SO ₂ CF ₃	26	8	36	17	-11	53	18	10	59	18	—	80	34	4	

Обозначения. В краткой записи изъязвий и формул красителей в табл. 4—7 применяются обозначения гетероциклических ядер: Бт — бензтиазол, Бс — бензоксазол, Би — бензимидазол, Бс — бензселеназол, И — индоленин, Х — хинолин-2, Л — хинолин-4, Р — этил- или метилрэглан; те же обозначения с цифрой 1 — гетероциклические остатки в их электронодонорной форме (см., например, формулу красителя (VI) в тексте; С — краситель-стирил, К — карбоцианин, М — мероцианин (производное N-тиофроданина)).

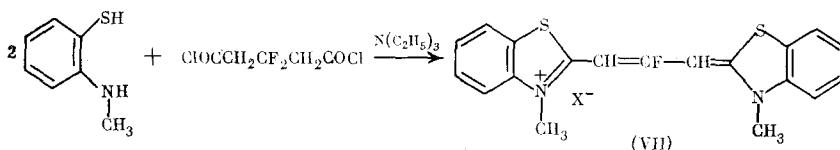
телях (спиртах) имеют более глубокую окраску, чем в неполярных (бензол) или менее полярных (хлороформ) [62—67]. Исключением являются, однако, мероцианины с бензимидазольным циклом, проявляющие отрицательную сольватохромию [30, 31].

2. Красители с фторсодержащими заместителями в полиметиновой цепи

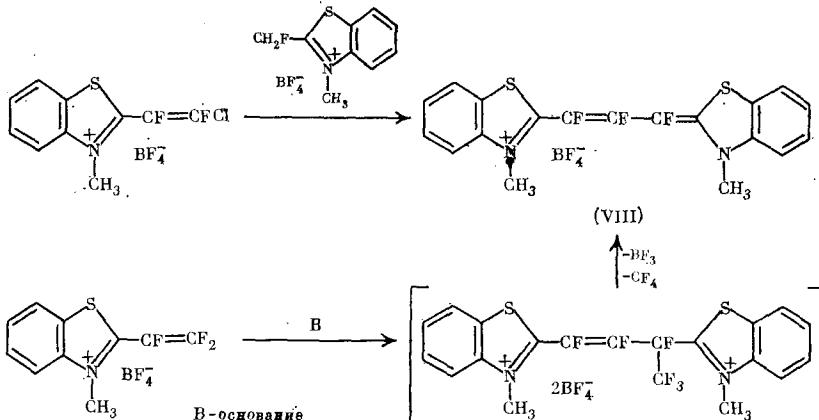
Влияние заместителей в полиметиновой цепи на окраску цианиновых красителей особенно подробно изучено на производных бензтиазола. Красители с атомом фтора в α -положении цепи были синтезированы из четвертичных солей 2-фторметилбензтиазола [69] с помощью реакций, обычно используемых для получения цианиновых красителей [69—72]. Краситель (VI) получается также при взаимодействии хлорангидрида трифторакриловой кислоты с N -этил- o -аминотиофенолом [73].



Конденсацией дихлорангидрида β, β -дифторглутаровой кислоты с N -метил- o -аминотиофенолом синтезирован β -фтортиакарбоцианин (VII) [74].



Синтез α, β -дифторзамещенных красителей осуществлен с помощью 2-трифторвинил- или (лучше) дифтор- β -хлорвинилбензтиазола и соответствующих четвертичных солей [75, 76, 79]. Из этих же соединений получен краситель с полностью фторированной полиметиновой цепью — α, β, γ -трифтортиакарбоцианин (VIII) [76, 77, 79].



- Аналогичными способами получены другие красители, содержащие в полиметиновой цепи атомы фтора (табл. 5).

Атомы фтора в полиметиновой цепи влияют на спектры поглощения красителей гораздо сильнее, чем в гетероциклических ядрах. Влияние атома фтора на спектр зависит от его положения в цепи: введение ато-

ТАБЛИЦА 5

Максимумы поглощения цианиновых красителей, содержащих в цепи атомы фтора

Формула красителя	λ , нм	$\Delta\lambda$
Бт—CF=Бт ₁	453 [69, 73]	30
Бт*—CF=CH—CH=Бт ₁	567 [72]	9
Бт—CF=CH—CH=Бт ₁	575 [71, 78]	17
Бт*—CH=CF—CH=Бт ₁ *	522 [74]	-36
Бт*—CF=CH—CF=Бт ₁ *	592 [70]	34
Бт—CF=CH—CF=Бт ₁	605 [69]	47
Бт*—CF=CF—CH=Бт ₁ *	545 [72, 79]	-13
Бт—CF=CF—CH=Бт ₁	547 [71]	-11
Бт*—CF=CF—CF=Бт ₁ *	578 [76, 79]	20
Бт—CF=CH—CH=CH—CF=Бт ₁	703 [69]	53
Бт—CH=CH—CF=CH—CH=Бт ₁	666 [80]	16
Бт*—CF=CH—C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂ —n	525 [70]	-3
Бт—CF=CH—C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂ —n	532 [69]	2
Бт—CF=CF—C ₆ H ₄ N(C ₂ H ₅) ₂ —n	530 [71]	0
Бт ₁ *=CF—CH=P	547 [70]	23
Бт*—CF=CH—CH=CH—C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂ —n	570 [81]	-2
Бо*—CF=CH—CH=Бо ₁ *	500 [82]	18
Бо*—CF=CH—CF=Бо ₁ *	517 [82]	35
Бо—CF=CH=CF=Бо ₁	518 [82]	35
Бо—CF=CH—C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂ —n	492 [82]	-4
Бо ₁ =CF—CH=P	513 [82]	21
X*—CF=CH—CH=X ₁	640	35
X—CH=CH—CF=CH—CH=X ₁	717 [80, 83]	7
H—CH=CH—CF=CH—CH=И ₁	654 [80, 83]	18
Бс—CH=CH—CF=CH—CH=Бс ₁	675 [80]	15

* У атомов азота гетероциклов метильные группы, в остальных случаях — этильные.

ТАБЛИЦА 6

Максимумы поглощения цианиновых красителей с фторалкильными группами в полиметиновой цепи

Формула красителей	λ , нм (этанол)	$\Delta\lambda$
Бт*—CH=C(CH ₃)—CH=Бт ₁ *	540 [88]	-18
Бт*—CH=C(CH ₂ F)—CH=Бт ₁ *	548 [69]	-10
Бт*—CH=C(CHF ₂)—CH=Бт ₁ *	568 [74]	10
Бт*—CH=C(CF ₃)—CH=Бт ₁ *	581 [74]	23
Бт*—CH=C(C ₂ F ₅)—CH=Бт ₁ *	590 [74]	32
Бт*—CH=C(C ₂ F ₇)—CH=Бт ₁ *	593 [74]	35
Бо*—CH=C(CF ₃)—CH=Бо ₁ *	525 [82]	43
X—CH=C(CH ₃)—CH=X ₁	649 [89]	43
Бт ₁ =CH—C(CH ₃)=P	532 [90]	11
Бт ₁ *=CH—C(CH ₂ F)=P*	538 [74]	17
Бт ₁ *=CH—C(CHF ₂)=P*	549 [74]	28
Бт ₁ *=C!I—C(CF ₃)=P*	555 [74]	34
Би ₁ *=CH—C(CF ₃)=P*	486 [74]	-25
Бт*—CF=C(CF ₃)—CH=Бт ₁ *	627 [87]	69
Бо*—CF=C(CF ₃)—CH=Бо ₁ *	556 [82]	74
Бт*—C(OCH ₂)=C(CF ₃)—CH=Бт ₁ *	624 [87]	66
Бт ₁ *=CF—C(CF ₃)=P*	597 [87]	76
Бт*—CF=C(CF ₃)—C(OH)=Бт ₁ *	672 ** [91]	114
Бт*—C(OCH ₃)=C(CF ₃)—C(OH)=Бт ₁ *	644 ** [91]	86
Бт*—CF=C(CN)—CH=Бт ₁ *	630 ** [92]	74
Бт*—C(CN)=CF—CH=Бт ₁ *	495 ** [92]	-61
Бт*—C(CF ₃)=CH—C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂ —n	495 [93]	-53
Бт—CH=C(CF ₂)—C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂ —n	530 [93]	2

* См. примечание к таблице 5.

** В нитрометане; красители с циангруппой приведены для сравнения.

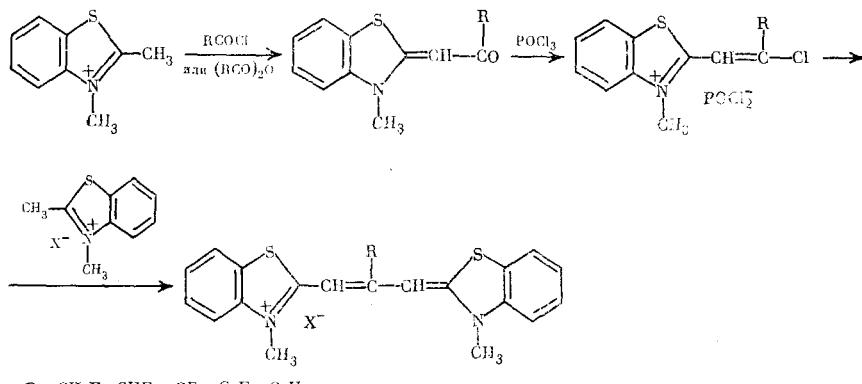
мов фтора в α - и α , γ -положения смещает полосу поглощения в область длинных волн, а введение в β -положение — в область коротких волн. В соответствии с правилом ФНД такое влияние оказывают электронодонорные заместители [84, 85]. Следовательно, атом фтора в полиметиновой цепи ведет себя как электронодонорный заместитель. Это объясняется тем, что эффект сопряжения заместителей в цепи оказывает на спектр поглощения красителей более сильное влияние, чем индуктивный эффект [84—86].

Введение атома фтора в α -положение гетероциклического остатка увеличивает его электронодонорность, в результате чего в красителях-стирилах возрастает девиация и уменьшается $\Delta\lambda$ (по сравнению с эффектом в симметричном карбоцианине), а в мероцианиновых красителях девиация уменьшается и увеличивается батохромный эффект атома фтора.

Тиакарбоцианин с полностью фторированной полиметиновой цепью поглощает свет в более длинноволновой области, чем незамещенный краситель, и имеет высокую интенсивность поглощения, что указывает на принципиальную возможность существования нового типа полиметиновых красителей с полностью фторированными цепями.

Фторалкильные группы в качестве заместителей в полиметиновой цепи цианиновых красителей введены только в β -положение.

Тиакарбоцианин и селенакарбоцианин с группой CH_2F в β -положении получены конденсацией соответствующих четвертичных солей с иминоэфиромmonoфторуксусной кислоты [71]. Для синтеза красителей с другими фторалкильными группами в β -положении использованы ацилметиленовые соединения и полученные из них β -хлоралкенилзамещенные четвертичные соли азотистых гетероциклов, например [74]:



$\text{R} = \text{CH}_2\text{F}, \text{CHF}_2, \text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5, \text{C}_3\text{H}_7$

Аналогичным образом получены красители, содержащие одновременно атомы фтора и трифторметильные группы в цепи [87] (табл. 6).

Электроноакцепторные заместители в β -положении полиметиновой цепи цианиновых красителей по правилу ФДН должны оказывать батохромное влияние. Действительно, электроноакцепторные трифторметильные группы смещают полосы поглощения в длинноволновую область.

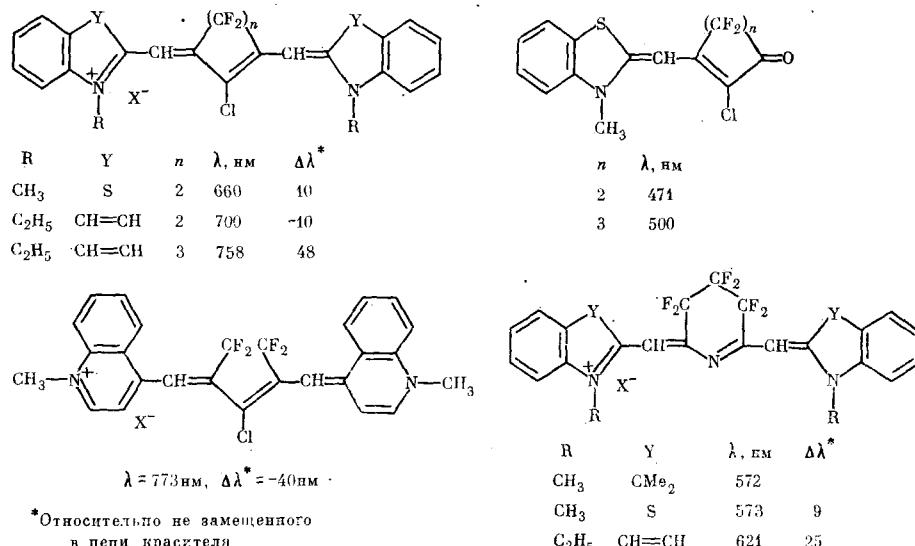
Из табл. 6 видно, что при последовательном замещении атомов водорода в метильной группе атомами фтора максимумы поглощения тиакарбоцианинов и мероцианинов постепенно смещаются в длинноволновую область. В ряду тиакарбоцианинов заместители CH_3 , CH_2F проявляют гипсохромные эффекты, а CHF_2 , CF_3 , C_2F_5 , C_3F_7 — постепенно возрастающие батохромные. Для тиакарбоцианинов, содержащих заместители в β -положении, найдена корреляционная зависимость частоты поглощения от констант σ_{α} и σ_c заместителей [84].

В мероцианиновых красителях — производных бензтиазола, фторалкильные группы оказывают батохромный эффект, отражающий их электронное и пространственное влияние. Создаваемые ими стериче-

ские помехи вызывают поворот вокруг преимущественно двойной связи, что приводит к батохромному смещению полос поглощения [74]. В аналогичном бензимидазольном красителе, в котором преобладает внутриионной граничной структура, вызванные трифторметильной группой пространственные помехи обусловливают поворот вокруг преимущественной одинарной связи и поэтому оказывают гипсохромное влияние [74].

Для цианиновых красителей, содержащих в α -положении цепи электронодонорные заместители (атомы фтора, метоксигруппы), а в β -положении — электроноакцепторные (трифторметильные или цианогруппы), характерен спектральный эффект взаимодействия заместителей: смещение полосы поглощения под влиянием двух заместителей противоположной электронной природы превышает сумму смещений, вызванных отдельными заместителями в соответствующих монозамещенных красителях [87, 91, 92]. Особенно велико (свыше 100 нм) батохромное влияние двух электронодонорных заместителей (F, OH и OCH_3 , OH) в α , γ -положениях и одной трифторметильной группы в β -положении (табл. 6).

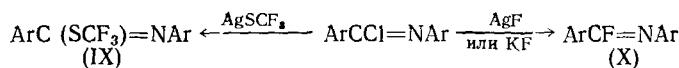
Недавно описаны цианиновые красители, содержащие фторированные циклы в полиметиновой цепи [94, 95].



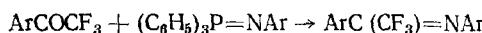
Фторированные мостики в полиметиновой цепи этих красителей можно рассматривать как электроноакцепторные перфторалкильные заместители, которые в соответствии с правилом ФДН обычно оказывают батохромное влияние. Гипсохромное влияние наблюдается только в случае пространственно затрудненных хинолиновых красителей.

3. Ароматические азометины и азацианины

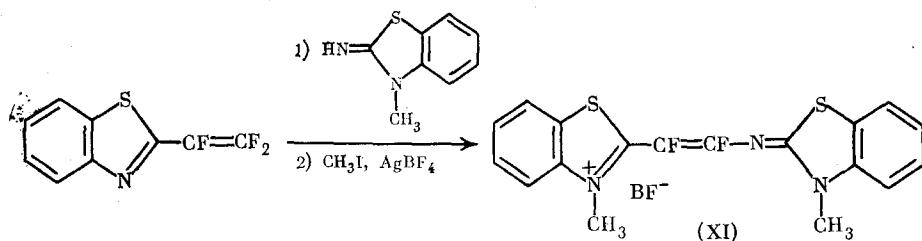
Изучено влияние атомов фтора, трифторметильных групп и других фторсодержащих заместителей в цепи азометинов и азацианинов (табл. 7). Синтез азометинов (IX) и (X) осуществлен по схеме [96]:



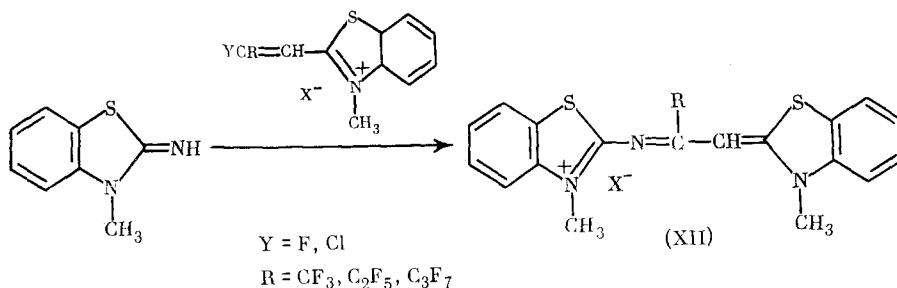
Азометины с группой CF_3 синтезированы по реакции Виттига — Штраудингера [96]:



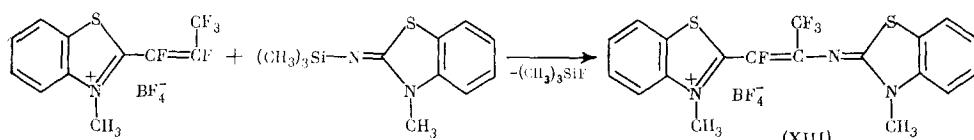
Азацианин (XI) с двумя атомами фтора в цепи получен из 2-трифторметилбензтиазола [97]:



Красители (XII) с перфторалкильными группами в цепи синтезированы с помощью соответствующих четвертичных солей бензтиазолия [98, 99]:



Краситель (XIII) получен по схеме [99]:



Описаны более сложные азометины с атомами фтора и трифторметильными группами в ароматических ядрах [103], а также триазацианины с группами CF₃ в гетероциклических ядрах [104]. Некоторые

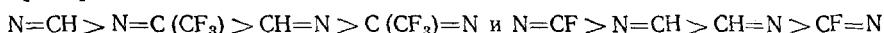
ТАБЛИЦА 7
Максимумы поглощения азометинов и азацианинов с фторсодержащими заместителями в цепи

Формула	$\lambda_{\text{макс}}$, нм (гексан)	$\Delta\lambda$
$n-(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CHF}_2-n$	400 [100]	60
$n-(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CHF}_2-n$	385 [100]	30
$n-\text{F}_2\text{CHSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2-n$	430 [100]	55
$n-\text{F}_2\text{CHSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NC}_6\text{H}_5$	332 [100]	20
$n-(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CF}_3-n$	395 [100]	40
$n-(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CHF}_2-n$	410 [100]	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}=\text{NC}_6\text{H}_5$	285 [96, 101]	-27
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CF}_3)=\text{NC}_6\text{H}_5$	322 [96, 101]	10
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{SCF}_3)=\text{NC}_6\text{H}_5$	323 [96, 101]	11
$n-\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CF}_3)=\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2-n$	412 [102]	-38
$n-(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CF}_3)=\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2-n$	365 [102]	-40
$n-\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CF}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2-n$	361 [102]	-14
$n-\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CF}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{NO}_2-n$	310 [102]	-37
Бт—CH=CF—N=Бт ₁	451 * [98]	-16
Бт—CF=CF—N=Бт ₁	477 * [97, 99]	10
Бт—CF=C(CN)—N=Бт ₁	514 * [98]	47
Бт—CH=(CF ₃)—N=Бт ₁	453 [99]	-14
Бт—CH=C(C ₂ F ₅)—N=Бт ₁	439 [99]	-28
Бт—CH=C(C ₃ F ₇)—N=Бт ₁	437 [99]	-30
Бт—CF=C(CF ₃)—N=Бт ₁	460 [99]	-7

* В нитрометане.

азометиновые красители с группами CF_3 в ядрах находят применение для крашения полиэфирных волокон [105, 106]. Группы SO_2CHF_2 и SO_2CF_3 в ароматических ядрах сильно углубляют окраску азометинов. Введение атома фтора в азометиновую группу вызывает гипсохромное смещение полос поглощения. Интенсивность поглощения при этом увеличивается, так как обычно неплоская молекула азометина в большей мере приближается к копланарности [101]. Вероятно, это связано, с тем, что атом фтора вступает в сопряжение с азометиновой связью. Введение группы CF_3 к метиновому атому углерода оказывает батохромный эффект и снижает интенсивность поглощения света, так как эта группа создает пространственные затруднения и увеличивает некопланарность молекулы [102].

Сравнением максимумов поглощения азометинов, содержащих различные заместители в цепи, установлен порядок уменьшения способности групп передавать сопряжение (смещение электронов слева направо) [102]:



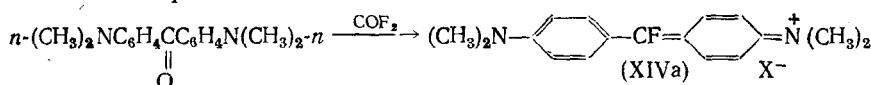
Атомы фтора в цепи азацианинов влияют на окраску как электронодонорные заместители в соответствии с правилом ФДН, но их спектральные эффекты меньше, чем в тиакарбоцианинах [97—99]. Влияние перфторалкильных групп в β -положении азотиацианинов определяется в основном создаваемыми ими пространственными затруднениями, вызывающими поворот вокруг преимущественно одинарных связей $\text{C}-\text{N}$ и, следовательно, гипсохромное смещение полос поглощения [99].

III. ДИФЕНИЛМЕТАНОВЫЕ И ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

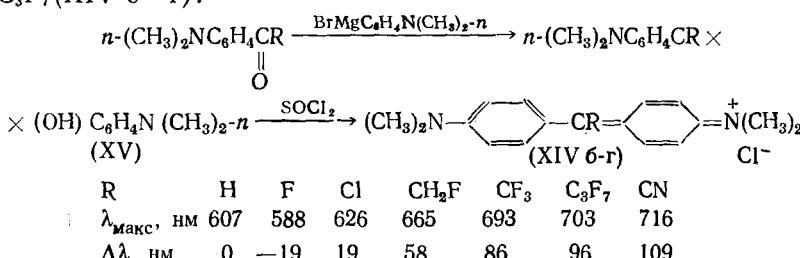
1. Дифенилметановые красители

Синтезированы дифенилметановые красители, содержащие атом фтора или фторалкильные группы у метинового атому углерода (XIV, а—г) [86].

Краситель с атомом фтора получен при действии дифторфосгена на кетон Михлера:



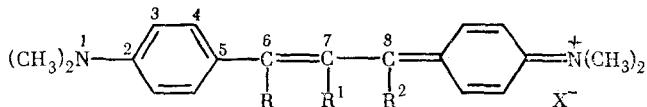
Из соответствующих карбинолов (XV) получены красители с $\text{R}=\text{CHF}_2$, CF_3 , C_3F_7 (XIV б—г).



Электронодонорные заместители в соответствии с правилом ФДН вызывают повышение окраски по сравнению с незамещенным красителем, а электроноакцепторные группировки приводят к углублению цвета. Атом фтора у метинового атому углерода влияет на спектры поглощения как электронодонорный заместитель, аналогично его влиянию в цепи полиметиновых красителей. Фторалкильные группировки подобно цианогруппе вызывают сильный батохромный сдвиг максимума поглощения. Найдено корреляционное уравнение, связывающее частоты поглощения красителей с электронной природой заместителей — их σ_{w} и

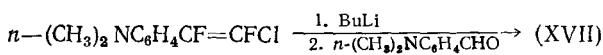
σ_c -константами [86]. Преимущественное влияние на окраску оказывают эффекты сопряжения заместителей R. Большие по размеру заместители, например группа CF_3 , нарушают копланарность молекулы красителя, снижая интенсивность поглощения.

Осуществлен синтез бис(*p*-диметиламинофенил)триметиновый краситель с одним или двумя атомами фтора в цепи [107].



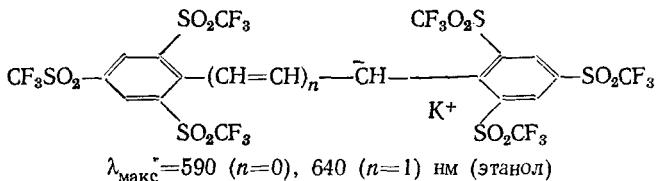
	R	R ¹	R ²	$\lambda(\text{CH}_3\text{NO}_2)$, нм	$\Delta\lambda$
(XVI)	H	H	H	700	—
(XVII)	F	F	H	693 746	—7 +26

Краситель (XVII) синтезирован по схеме:

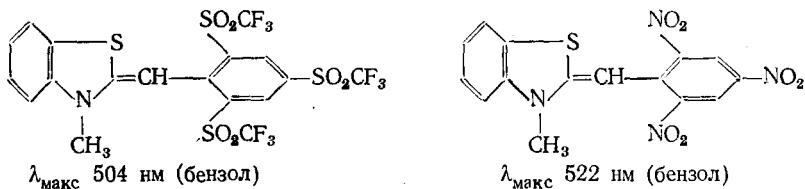


Атом фтора в цепи виниленовых гомологов дифенилметановых красителей влияет на окраску как электронодонорный заместитель в соответствии с правилом ФДН: повышает цвет в четных и углубляет в нечетных положениях цепи.

Синтезирован новый тип дифенилметановых и полиметиновых красителей с сопряженным анионом [108].



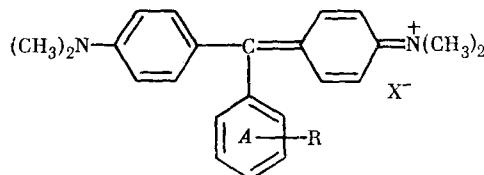
Аналогичный анионный краситель с нитрогруппами поглощает в более длинноволновой области (622 нм при $n=0$), так как труднополяризуемая группа SO_2CF_3 является более слабым ауксохромом, чем нитрогруппа [108]. Это видно также на примерах следующих красителей [109]:



2. Трифенилметановые красители

Трифенилметановые красители — аналоги малахитового зеленого, содержащие атом фтора или группу CF_3 , были получены по реакции Гриньара [110, 111]. Введение CF_3 -группы повышает светостабильность [111]. Аналогично синтезирован кристаллический фиолетовый с трифторметильной группой в *m*-положении одного из ядер [110].

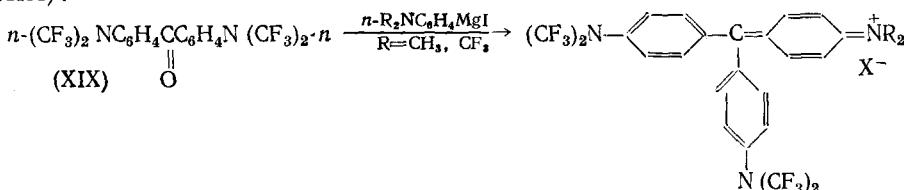
Производные малахитового зеленого, содержащие одну или две трифторметильные группы в ядре *A* (XVIII), подобно красителям с NO_2 -группой, окрашены глубже, чем незамещенный краситель [111—113].



(XVIII)

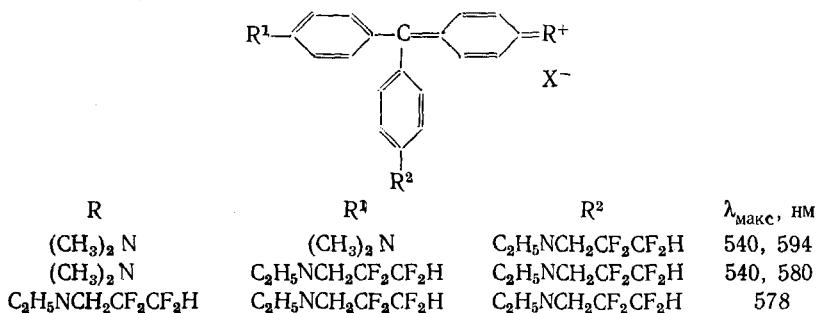
λ_{MAXC} , nm	4-CH ₃	H	3-CF ₃	4-CF ₃	4-NO ₂	3,5-(CF ₃) ₂	F ₅
$\Delta\lambda$	—5	0	13	16	24	26	37
	616	621	634	637	645	647	658

Синтезированы трифенилметановые красители, содержащие две трифторметильные группы у атома азота [115]. Аналог кристаллического фиолетового с одной $N(CF_3)_2$ -группой был получен из N, N -бис-(трифторметил)-*n*-хлоранилина и кетона Михлера при действии металлического натрия. Для получения красителей с двумя и тремя группами $N(CF_3)_2$ использован фторсодержащий аналог кетона Михлера (XIX):



Замена в кристаллическом фиолетовом одной группы $N(CH_3)_2$ на $N(CF_3)_2$ приводит к батохромному смещению длинноволновой полосы поглощения на 42 нм. Дальнейшая замена групп $N(CH_3)_2$ на $N(CF_3)_2$ вызывает существенное повышение цвета красителей, так как бис-(трифторометил) аминогруппа является очень слабым ауксохромом [115]. Для крашения полиакрилонитрильного волокна предложены трифенилметановые красители, содержащие 2,2,2-трифторэтильные группы у атома азота в одном или в двух ядрах [116].

Синтезированы трифенилметановые красители, содержащие от одной до трех групп $C_2H_5NCH_2(CF_2CF_2)_nH$, где $n=1,2$ [117]. Максимумы поглощения таких красителей при $n=1$ или 2 практически не отличаются друг от друга. Накопление групп $C_2H_5NCH_2(CF_2CF_2)_nH$ в красителе вызывает гипсохромный сдвиг максимума поглощения, хотя красители с одной такой группой, как и в случае $N(CF_3)_2$, окрашены глубже, чем кристаллический фиолетовый. Группы $C_2H_5NCH_2(CF_2CF_2)_nH$ являются довольно сильными ауксохромами, как было показано и на красителях-стирилах [117].

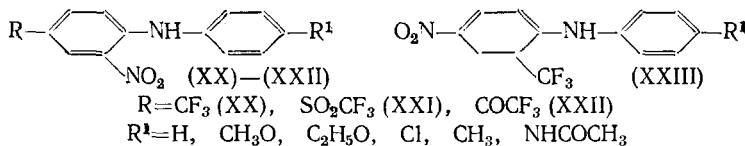


IV. НИТРОДИФЕНИЛАМИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Нитродифениламиновые красители, содержащие фторированные группировки, находят применение в качестве желтых дисперсных красителей для искусственных и синтетических волокон. Красители этого

типа получены при конденсации замещенных хлорбензолов, содержащих группы CF_3 [118—120], CF_3CO [121] или CF_3SO_2 [119, 122] с ариламиналами.

Красители (XX—XXII) дают желтые окраски, обладающие высокими показателями прочности к свету, мылу и сублимации на ацетатном шелке и лавсане [121, 124, 125].



У производных трифторацетофенона (XXII) светопрочность достигает 7 баллов — на 1—2 балла выше, чем у соответствующих производных ацетофенона; прочности к мылу, трению и сублимации отличные. Нитродифениламиновый краситель (XX, R=H) более светопрочен, чем его изомер с группой NO_2 в *n*-положении [126]. Введение в краситель (XX, R=H) второй нитрогруппы в положение 6 приводит к снижению светопрочности [127]. В 2-R-4- NO_2 - и 4-R-2- NO_2 -дифениламинах электронодонорные заместители R вызывают батохромный сдвиг длинноволновой полосы, а электроноакцепторные — гипсохромное смещение максимума поглощения [120, 128, 129]. Такое влияние заместителей согласуется с правилом ФДН.

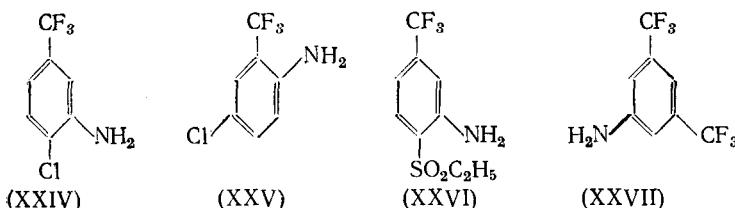
		$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-$ NO_2					
$\lambda_{\text{макс}}$, нм	R	CH ₃ O	H	CF ₃ CO	CF ₃	CF ₃ SO ₂	NO ₂
$\Delta\lambda$	(спирт)	465	425	417 (бензол)	410	397	353
		40	0	—8	—15	—28	—72

Заместители R¹ в красителях (XX) и (XXIII) оказывают аналогичное влияние, но более слабое чем заместители R.

Нитродифениламиновые красители проявляют положительную сольватохромию, например, для красителя (XX, R=H) $\lambda_{\text{макс}}$ в воде 432 нм, в спирте 410 нм в гексане 401 нм.

V. АЗОКРАСИТЕЛИ

Азокрасители с заместителями, содержащими фтор, составляют значительную группу дисперсных, ледяных, катионных и активных красителей. Они применяются для крашения натуральных, искусственных и синтетических волокон и часто обнаруживают высокие прочности к свету, окислению и другим физическим и химическим воздействиям. Фторсодержащие заместители введены как в диазо-, так и в азосоставляющие. Способы их введения хорошо разработаны [6, 7, 132]. Для ледяного крашения хлопка применяются азоамины (XXIV) — (XXVII) с трифторметильной группой [130, 131]. Они производятся в промышленных масштабах.

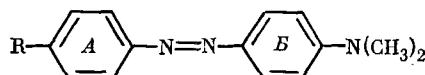


Эти амины дают яркие и прочные оранжевые и красные окраски. Особенной яркостью и высокой светопрочностью обладают красители на основе азоамина яркооранжевого К (XXIV) и азоамина яркоалого Ж (XXV).

В табл. 8 приведены максимумы поглощения диметиламиноазобен-

ТАБЛИЦА 8

Максимумы поглощения диметиламиноазокрасителей и их солей [133—137]



R	$\lambda_{\text{макс.}}$, нм		$\Delta\lambda^*$	R	$\lambda_{\text{макс.}}$, нм		$\Delta\lambda$
	спирт	спирт + HCl			спирт	спирт + HCl	
CH ₃ O	407	555	148	CF ₃	427	505	78
CH ₃ S	420	555	135	(CF ₃) ₃ CS	444	512	68
CH ₃	407	533	126	CHF ₂ SO	445	511	66
H	407	518	111	CF ₃ SeO	448	510	62
F	407	518	111	CF ₃ SO	447	507	60
Cl	417	522	105	(CF ₃ SO ₂) ₂ N	449	507	58
CF ₃ O	419	512	93	CHF ₂ SO ₂	463	503	40
CHF ₂ S	429	520	91	FSO ₂	463	498	35
CF ₃ Se	430	517	87	NO ₂	475	508	33
CF ₃ S	432	514	82	CF ₃ SO ₂	476	500	24
CF ₃ SO ₂ O	424	508	84	(CF ₃) ₃ CSO ₂	485	500	15

* $\Delta\lambda = \lambda_{\text{макс.}}(\text{спирт} + \text{HCl}) - \lambda_{\text{макс.}}(\text{спирт})$.

золов (ДААБ), содержащих фторированные группировки в диазосоставляющей части красителя. Максимумы поглощения ДААБ с электронодонорными заместителями в спирте близки к $\lambda_{\text{макс.}}$ незамещенного красителя. Электроноакцепторные заместители вызывают батохромное смещение максимума поглощения тем значительнее, чем больше их акцепторные свойства. Атом фтора не влияет на спектр поглощения. Группы CHF₂SO₂ и FSO₂ близки по своему влиянию к группе NO₂, а группы CF₃SO₂ и (CF₃)₃CSO₂ превосходят ее и являются самыми сильными акцепторами электронов. При возбуждении светом молекул азокрасителей электроны смещаются из кольца *Б* на азогруппу и кольцо *А*. Поэтому электроноакцепторные группы в кольце *А* и электронодонорные в кольце *Б*, как правило, углубляют окраску азокрасителей. В солях азокрасителей возбуждение молекул сопровождается смещением электронов в обратном направлении. Максимумы поглощения азокрасителей в кислой среде смещаются в длинноволновую область при введении электронодонорных заместителей в кольцо *А* и электроноакцепторных — в кольцо *Б* (см. табл. 8) [133, 138, 139]. Влияние заместителей в кольце *Б* показано ниже:

$\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$							
R	CH ₃ O	CH ₃	H	F	NO ₂	CF ₃	CN
$\lambda_{\text{макс.}}$, нм	спирт	497	486	469	470	467	472
спирт + HCl	486	513	515	505	514	530	550
$\Delta\lambda$	—15	16	29	36	44	63	78

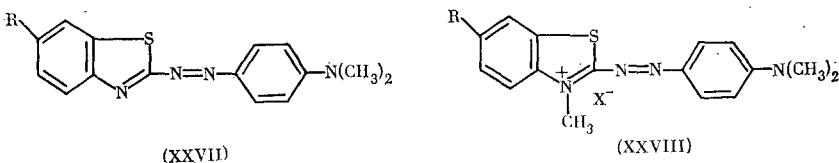
Разность максимумов поглощения производных ДААБ и их солей является показателем галохромности азокрасителей. Она линейно связана с σ -константами Гамметта заместителей:

$$\Delta\lambda = 125 - 101\sigma_{\text{п}} \quad (\tau = 0,997); \quad \Delta\lambda = 115 - 70\sigma_{\text{М}} \quad (\tau = 0,986)$$

Аналогичные уравнения получены для N, N-ди(оксиэтил)аминоазокрасителей [133] и для оснований диазастирилов (XXVII) [140].

Влияние заместителей в положении 6 бензтиазольного ядра на окраску оснований (XXVII) и красителей диазастирилов (XXVIII) [140]

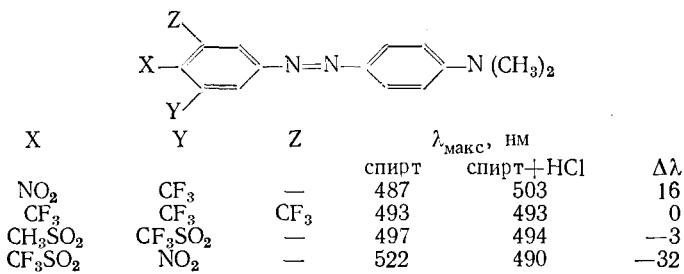
аналогично их влиянию в ДААБ и их солях.



R	CH ₃ O	CH ₃	H	CF ₃ O	CF ₃	CF ₃ S	CF ₃ SO	NO ₂	CF ₃ SO ₂
спирт	511	510	509	518	526	529	536	548	546
$\lambda_{\text{макс, нм}}$	спирт + HCl	610	600	508	596	598	588	584	562
$\Delta\lambda$		99	90	89	78	62	59	51	36

Кривые и максимумы поглощения диазастирилов (XXVIII) и соляно-кислых солей их оснований (XXVII) не отличаются друг от друга. Это свидетельствует о том, что протон присоединяется к атому азота, принадлежащему не азогруппе, а бензтиазольному ядру. Несмотря на отличие в строении диазастирилов и ДААБ, влияние заместителей в них однотипно.

Введение электронодонорных заместителей в ДААБ приводит к высоким значениям $\Delta\lambda$ (табл. 8). Эти красители обладают индикаторными свойствами. Электроноакцепторным заместителям соответствуют меньшие значения $\Delta\lambda$. Такие красители менее галохромны и более пригодны для крашения тканей, проявляют устойчивость к дымовым газам. Введение сильно акцепторных фторсодержащих группировок в молекулу ДААБ дало возможность обнаружить явление отрицательной галохромии — смещение максимума поглощения в кислой среде в коротковолновую область спектра [138].

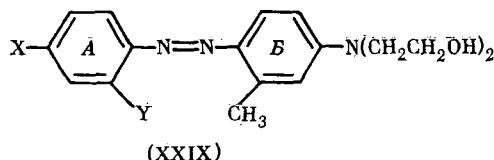


Отрицательная галохромия объясняется тем, что в случае сильных электроноакцепторных заместителей граничные резонансные структуры для основания красителя приближаются к энергетической эквивалентности. Такие красители глубоко окрашены. В солях красителей при введении электроноакцепторных заместителей резко возрастает вес и без того преобладавшей структуры с положительным зарядом на азоте диалкиламиногруппы, что приводит к повышению цвета красителя по сравнению с окраской в нейтральной среде.

Ценным качеством многих фторсодержащих азокрасителей является высокая светопрочность, большую роль при этом играет положение и характер фторированных группировок (табл. 9). [141]. В случае монозамещенных красителей (№ 1—13) по мере увеличения электроакцепторности заместителей в *o*- и *n*-положениях наблюдается батохромный сдвиг. *n*-Замещенные красители (№ 10 и 12) поглощают в более длинноволновой области, чем их *o*-изомеры (№ 11 и 13). Монозамещенные красители с электронодонорными и слабыми электроакцепторными заместителями (№ 1, 2, 4—9) менее прочны к свету по сравнению с незамещенным красителем (№ 3). Акцепторы — нитро- и трифторометилсульфонильная группы — несколько повышают прочность к свету. Не наблюдается различия в светопрочности монозамещенных красителей с одним и тем же заместителем в *o*- или *n*-положениях.

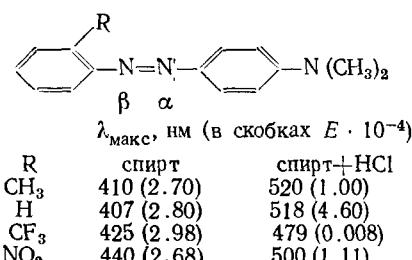
ТАБЛИЦА 9

Максимумы поглощения и прочность к свету фторсодержащих азокрасителей [141]



№ п.п.	Х	Y	$\lambda_{\text{макс.}}$, нм		Прочность к свету, баллы
			спирт	спирт+HCl	
1	CH ₃	H	416	538	3
2	H	CH ₃	418	522	3
3	H	H	415	524	5
4	CF ₃ O	H	424	515	3—4
5	H	CF ₃ O	430	505	3—4
6	CF ₃	H	434	509	3
7	H	CF ₃	434	492	3—4
8	CF ₃ S	H	440	515	2—3
9	H	CF ₃ S	438	508	3
10	NO ₂	H	492	520	5—6
11	H	NO ₂	450	518	5
12	CF ₃ SO ₂	H	484	503	5—6
13	H	CF ₃ SO ₂	470	493	5—6
14	CF ₃	NO ₂	485	504	4—5
15	NO ₂	CF ₃	522	490	6—7
16	CF ₃ S	NO ₂	490	510	4—5
17	NO ₂	NO ₂	533	504	5
18	CF ₃ SO ₂	NO ₂	538	492	5
19	NO ₂	CF ₃ SO ₂	564	484	6—7

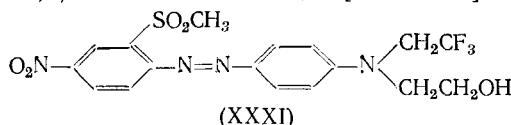
Из изомерных дизамещенных красителей № 14, 15 и 18, 19 глубже окрашены и более светопрочны красители № 15 и 19, содержащие CF₃- и CF₃SO₂-группы в *o*-положении. В случае заместителя в *n*-положении главное влияние на окраску оказывает длина хромофорной цепи. Три-фторметилсульфонильная группа, более электроноакцепторная, чем нитрогруппа, как все серусодержащие заместители, имеет тетраэдрическое строение. В связи с этим сопряжение не достигает атома кислорода, ограничиваясь атомом серы, благодаря участию его *d*-орбиталей, и цепь сопряжения оказывается короче, чем в случае *n*-NO₂-группы [147]. На сопряжение *o*-NO₂-группы значительно влияют пространственные факторы. Для группы CF₃SO₂ нарушение коллинеарности не сказывается существенно на ее сопряжении с хромофором красителя. Светопрочность дизамещенных красителей зависит от положения заместителей. Красители № 15 и № 19 более прочны к свету, чем № 16—18. По-видимому, это объясняется тем, что объемистые электроноакцепторные CF₃- и CF₃SO₂-группы в *o*-положении к азогруппе экранируют азогруппу от фотохимического окисления в большей степени, чем нитрогруппа. Это подтверждается сравнением интенсивностей поглощения солей замещенных ДААБ [145]. Даже малый по размеру протон в незначительной степени присоединяется к β -атому азота азогруппы при наличии группы CF₃ в *o*-положении.



Для получения светопрочных красителей необходимо наличие двух электроноакцепторных заместителей в кольце *A*. В *o*-положении благоприятно влияет объемистая фторсодержащая группировка. В тех красителях, где в *o*-положении к азогруппе уже имеется трифторметильная группа, введение атома брома или CF_3 -группы во второе *o*-положение не приводит к дальнейшему повышению прочности окрасок к свету [146].

Из красителей типа (XXIX) (табл. 9) самую высокую светопрочность при различных азосоставляющих проявляют те, у которых $\text{X} = \text{NO}_2$, $\text{Y} = \text{CF}_3$, C_2F_5 , CF_2SO_2 , CHF_2SO_2 . Такие красители представляют практический интерес [146—164]. Прочные окраски на полiamидных и полиэфирных волокнах получены при крашении дисперсными азокрасителями, содержащими фторсульфонильную группу [165—167]. Для получения пигментов, ледяных, дисперсных, катионных и кислотных азокрасителей применяются азоамины (XXIV)—(XXVII) [168—180], а также их трифторметилсульфонильные аналоги [181, 182]. Практический интерес для крашения искусственных и синтетических волокон представляют дисперсные и катионные азокрасители на основе гетероциклических диазосоставляющих, полученных из аминопроизводных тиазола, тиадиазола, бентиазола, пиразола, содержащих группы CF_3 и $(\text{CF}_3)_2\text{COH}$ [183—190]. Некоторые дисперсные азокрасители, содержащие группы CF_3 [191—196] и COCF_3 [197], имеют низкую прочность к сублимации. Благодаря этому «недостатку» они нашли применение в качестве красителей для переводной термопечати на полиэфирных и полiamидных волокнах. В патенте [194] упомянуты также красители с заместителями CHF_2 , SO_2F , SO_2CHF_2 и SO_2CF_3 в бензоизотиазольном ядре, применяющиеся для переводной печати на полиакрилонитрильном и полиэфирном волокнах.

В качестве азосоставляющих используются ариламины $\text{C}_6\text{H}_5\text{NRCH}_2\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ (XXX) [198], где $\text{R} = \text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2$, CF_3CH_2 , CHF_2CH_2 , $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, CH_2FCH_2 , $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$. Они получены взаимодействием анилина с фторсодержащими бромистыми алкилами и последующей обработкой окисью этилена [199—200]. Изучение свойств азокрасителей с азосоставляющими типа (XXX) показало, что по мере увеличения расстояния от атома азота до связанного с фтором атома углерода и по мере уменьшения числа атомов фтора в алкильном радикале цвет красителей углубляется. Прочность к свету растет с увеличением числа атомов фтора в *N*-алкильной группе и приближением их к атому азота [201]. Отличную прочность к свету на ацетатном шелке обнаруживают краситель (XXXI) [201], а на полиэфирном волокне — красители с группами $\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{C}_2\text{F}_5$ ($n = 1, 2$) в азосоставляющей [202—206].



Ряд новых фторсодержащих азосоставляющих $\text{C}_6\text{H}_5\text{NRCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{H}$ (XXXII) ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}, \text{C}_2\text{H}_4\text{CN}; n = 1, 2$) синтезирован алкилированием ариламинов полифторалкансульфонатами фторированных спиртов-тегомеров $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ (ФСТ) [207, 208].

В дисперсных азокрасителях, полученных из азосоставляющих (XXXII), по углублению окраски радикалы R располагаются в ряд: $\text{C}_2\text{H}_5 \geq \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} > \text{CH}_3 > \text{C}_2\text{H}_4\text{CN}$ [209]. Увеличение числа дифторметиленовых групп (n) приводит к гипсохромному смещению максимума поглощения на 6—7 нм. Все красители проявляют высокую прочность к свету, некоторые из них при этом легко сублимируются и пригодны для переводной термопечати.

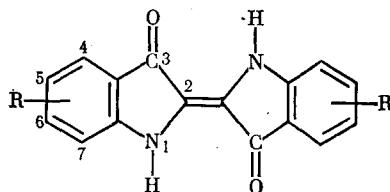
Красители, содержащие CF_3 -группы в *o*-положении бензольного ядра азосоставляющей являются более светопрочными, чем соответствующие красители с CH_3 -группой [140, 210—217].

Изучены спектры поглощения и прочность к свету дисперсных азокрасителей — производных N-(2,2,2-трифторэтил)тетрагидрохинолина [216].

Широкое применение находят активные красители, в которых фторсодержащие группировки, например, фторзамещенная триазиновая или полифторциклическая [218—221], используются для образования прочной связи с волокном, хотя некоторые атомы фтора при этом замещаются и в красителе на волокне уже не содержатся. Если в молекулах азокрасителей, входящих в состав активного красителя, содержатся трифторметильные группы [222—228], то такие красители дают прочные к свету окраски.

VI. ИНДИГОИДНЫЕ И ТИОИНДИГОИДНЫЕ КРАСИТЕЛИ

Описаны изатины и индигоидные красители, содержащие атомы фтора и трифторметильные группы [126, 229—234]. В положениях 5,5' индиго электронодонорные заместители вызывают углубление цвета, а электроноакцепторные повышают цвет. В 6,6'-положениях заместители действуют противоположным образом.

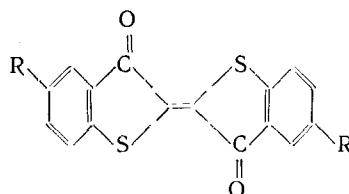


	$\lambda_{\text{макс}}$, нм (тетрахлорэтан)			
R	5,5'	6,6'	4,4'	7,7'
CH_3O	645	570	—	—
H	605	605	605	605
F	615	570	—	560
CF_3	—	—	605	580
NO_2	580	635	—	—

Атомы фтора в 5,5'- и 6,6'-положениях влияют на окраску как электронодонорные заместители. В 7,7'-положениях значительное влияние оказывает индуктивный эффект заместителей. При этом атомы фтора вызывают больший гипсохромный сдвиг максимума поглощения красителя, чем группа CF_3 . При сравнении прочностей окрасок 5,5'- и 7,7'-дифториндиго с окрасками 5,5'-дигроминдиго оказалось, что фторпроизводные более прочны к свету [234].

В кубовом красителе диэтоксивиолантрона замена этильного радикала на трифторэтильный приводит к повышению цвета красителя — вместо зеленого он становится синим [126].

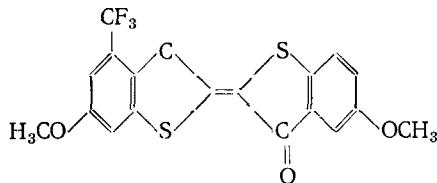
Производные тиоиндиго, содержащие атомы фтора и фторированные группировки, получены окислением соответствующих тиоафтенов [235—239].



$\lambda_{\text{макс}}$, нм (бензол)	F	H	CF_3O	CF_3S	CF_3	NO_2
$\Delta\lambda$	559	545	549	548	535	513

Электроноакцепторные заместители в 5,5'-положениях тиоиндиго затрудняют смещение электронов атома серы на карбонильную группу.

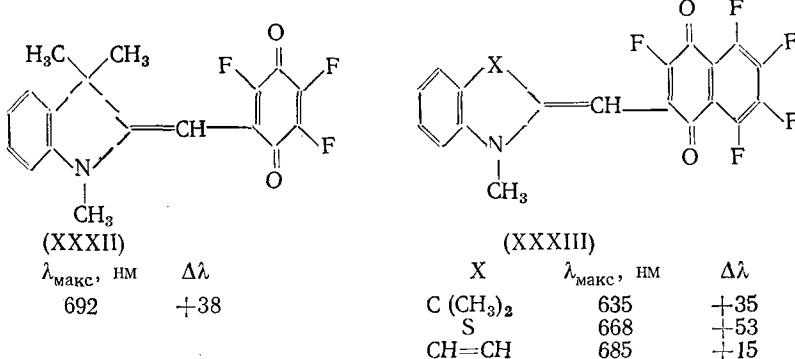
Это приводит к гипсохромному смещению максимума поглощения красителя. Значение $\Delta\lambda$ уменьшается в ряду заместителей в 5,5'-положениях $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} > \text{I} > \text{F}, \text{Cl}, \text{Br} > \text{CH}_3 > \text{CF}_3\text{O} > \text{CF}_3\text{S} > \text{H} > \text{CF}_3 > \text{CH}_3\text{SO}_2 > \text{NO}_2$. 5,5'-*бис*(Трифторметил)производные тиоиндиго обладают слабым сродством к волокну [239]. Несимметричные красители типа:



окрашивают хлопок в яркие прочные красные цвета, пригодны для крашения и печати [236].

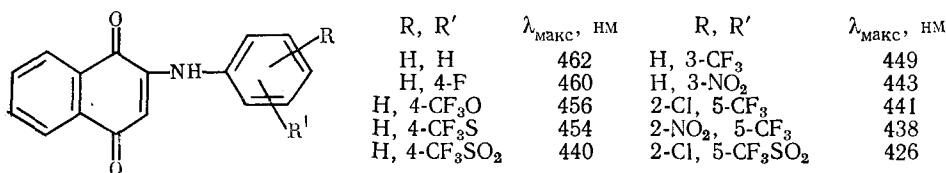
VII. БЕНЗО-, НАФТО- И АНТРАХИНОНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Мероцианиновые красители (XXXII) и (XXXIII) получены при реакции метиленовых оснований азотистых гетероциклов с соответствующими перфторхинонами [240].



Введение атомов фтора в хиноидные ядра красителей приводит к значительному батохромному смещению. Так же как соответствующие соединения, не содержащие фтора, краситель (XXXII) с перфторбензохиноновым ядром поглощает в более длинноволновой области, чем краситель (XXXIII) с перфторнафтохиноновым остатком. По мере увеличения электронодонорности гетероциклических остатков цвет красителей углубляется.

Синтезированы нафтохиноновые красители — 2-фениламино-1,4-нафтохиноны, содержащие фторированные группировки в фенильном ядре [241].



Фторсодержащие заместители сдвигают максимум поглощения красителя в коротковолновую часть спектра, так как они оттягивают электроны от аминогруппы и препятствуют их передаче на атом кислорода. Нафтохиноновые красители с заместителями, содержащими фтор, на лавсане более прочны ко всем обработкам, чем красители этого ряда с нефторированными группировками.

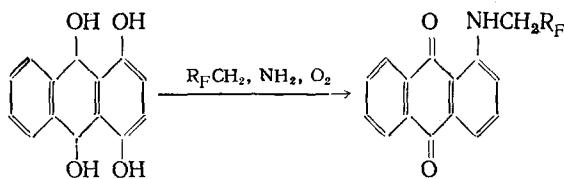
2-Трифторметилантрахинон использовался в качестве промежуточного продукта в синтезе кубовых красителей [242]. Недавно для этой цели запатентован 1-изоцианато-5-трифторметилантрахинон [243].

ТАБЛИЦА 10

Максимумы поглощения производных антрахинона, содержащих полифторалкильные группировки [246]

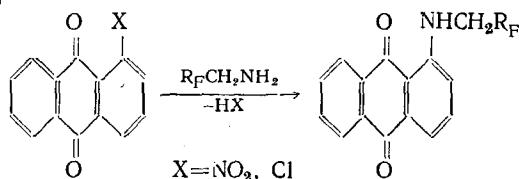
№ пп	Заместители в ядре	$\lambda_{\text{макс.}}$, нм	
		хлористый метилен	спирт
1	1-NH ₂	465	483
2	1-NHCH ₂ CF ₂ CF ₂ H	470	480
3	2-NH ₂	410	452
4	2-NHCH ₂ CF ₂ CF ₂ H	420	450
5	1,4-(NH ₂) ₂	545, 582	552, 593
6	2-NHCH ₂ (CF ₂ CF ₂) ₂ H	—	442
7	1,4-(NHCH ₃) ₂	620	593, 641
8	1,4-(NHCH ₂ CF ₂ CF ₂ H) ₂	555, 594	568, 608
9	1-OH	405	408
10	1-OCH ₂ CF ₂ CF ₂ H	336	367
11	1-OCH ₂ (CF ₂ CF ₂) ₂ H	343	351
12	2-OH	365	380
13	2-OCH ₂ CF ₂ CF ₂ H	328	330
14	1-NH ₂ -4-OH	528, 554	534, 570
15	1-NHCH ₂ CF ₂ CF ₂ H-4-OH	534, 570	537, 571
16	1-NH ₂ -4-Cl	472	484
17	1-NH ₂ -4-OCH ₂ CF ₂ CF ₂ H	476	496
18	1-NH ₂ -4-OCH ₂ (CF ₂ CF ₂) ₂ H	476	496

Красители аминооксиантрахинонового ряда, содержащие фторалкильные заместители у атома азота аминогруппы, получены при действии фторалкиламинов на лейкохинизарин с последующим окислением [244].



Фторсодержащие алкильные заместители в алкиламиногруппе вызывают гипсохромный сдвиг и увеличивают светопрочность красителей в следующем порядке: $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ < $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2$ < CHF_2CH_2 , CF_3CH_2 , $\text{CH}_3(\text{CF}_3)\text{CH}$ (табл. 10).

α -Полифторалкиламиноантрахиноновые красители синтезированы также взаимодействием фторалкиламинов с α -NO₂- [245] или α -Cl-антрахинонами [246]:



Получен 1,4-бис(1',1',3'-тригидротетрафторпропил)антрахинон замещением двух оксигрупп в лейкохинизарине полифторалкиламиногруппами. Тот же продукт, а также β -полифторалкиламиноантрахинон синтезирован алкилированием аминоантрахинонов сульфонами ФСТ [246, 247]. При действии натриевых алкоголятов ФСТ на α - и β -хлорантрахиноны получены полифторалкиоантрахиноны [246].

Замещение атома водорода оксигруппы полифторалкильным радикалом влияет на максимум поглощения сильнее, чем замещение атома водорода аминогруппы; повышение окраски достигает 50 нм. При этом β -полифторалкиламино- и β -полифторалкиоантрахиноны окрашены выше, чем соответствующие α -производные.

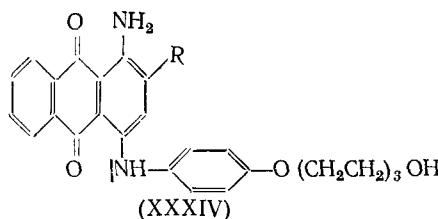
Замещение двух атомов водорода в 1,4-диаминоантрахиноне (по одному в каждой аминогруппе) вызывает батохромное смещение остатка — на 15 нм. Однако краситель № 8 (табл. 10) окрашен значительно выше, чем 1,4-бис(метиламино)антрахинон (№ 7).

1-Амино-4-полифтораллоксантрахиноны (№ 17, 18) имеют только один максимум поглощения в видимой области, в отличие от 1-амино-4-окси- и 1,4-диаминоантрахинонов, вследствие того, что полифтораллоксигруппы не участвуют в сопряжении с карбонильной группой и в образовании водородной связи.

Ариламиноантрахиноновые красители, содержащие фторированные заместители в фенильном ядре, пригодны в качестве дисперсных красителей для синтетических волокон. Как и непосредственно в ядре антрахинона, электронодонорные заместители в фенильном ядре вызывают батохромное смещение максимума поглощения красителя, а электроноакцепторные — гипсохромное [249].

R	$\lambda_{\text{макс.}}$, нм (спирт)		
	<i>n</i> -	<i>m</i> -	<i>o</i> -
CH ₃ O	515	506	521
H	508	508	508
CF ₃	496	492	486
NO ₂	482	486	481

Красители, содержащие группу CF₃, окрашивают полиэфирное волокно в красный цвет, устойчивый к свету [248—251]. При сравнении прочностей окрасок на ацетатном шелке оказалось, что краситель (XXXIV), содержащий CF₃-группу, обладает наибольшей светопрочностью [244]:



R=CF₃, CONH₂, CN, CH₃S, CH₃SO₂

Кроме CF₃-группы в ариламиноантрахиноны введена группа CF₃O [252, 253]. На полиэфирном волокне получены окраски, более устойчивые к мокрым обработкам и свету, чем для не содержащих фтора красителей. Запатентован ряд 1-окси-4-ариламиноантрахинонов с заместителями в фенильном ядре: CF₃ [254, 255], CHF₂ [256], OCF₂CHFX (X=H, F, Cl) [257], CF₃O [253], C(CF₃)₂OH [258], а также пентафторбензоиламиноантрахинон [259].

1,4-Диариламиноантрахиноны получают арилированием 1,4-диаминоантрахинона. Замещение *n*-положения фенильного ядра фторсодержащими заместителями CF₃CO, CF₃SO₂ приводит к гипсохромному смещению длинноволнового максимума поглощения вследствие их электроноакцепторного влияния: CF₃SO₂>NO₂>CF₃CO>H>CH₃ [260, 261].

R	$\lambda_{\text{макс.}}$, нм (трихлорбензол) ($\Delta\lambda$)	
	<i>n</i> -	<i>m</i> -
CH ₃	442 (10)	677 (11)
H	432	666
CF ₃ CO	440 (8)	617 (-49)
NO ₂	448 (16)	612 (-54)
CF ₃ SO ₂	419 (-13)	595 (-71)

Эти красители окрашивают полиэфирное волокно в яркий зеленый цвет с высокими показателями прочности ко всем физическим и химическим воздействиям. Описаны 1,4- и 1,5-диариламиноантрахиноновые

красители, содержащие в фенильных ядрах группы CF_3 [262—264], CF_3O , CF_3CO , CF_3SO_2 [260, 261, 265, 266], OCHF_2 , OCF_2CHF_2 [267]. Они применяются для крашения эфиров целлюлозы, полиэфиров и полиамидов в прочные синие и зеленые цвета.

VIII. ФТАЛОЦИАНИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ С ФТОРСОДЕРЖАЩИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Введение атомов фтора и фторсодержащих заместителей во фталоцианиновые красители не только влияет на их спектры поглощения, но и увеличивает светопрочность, растворимость, стойкость к действию окислителей.

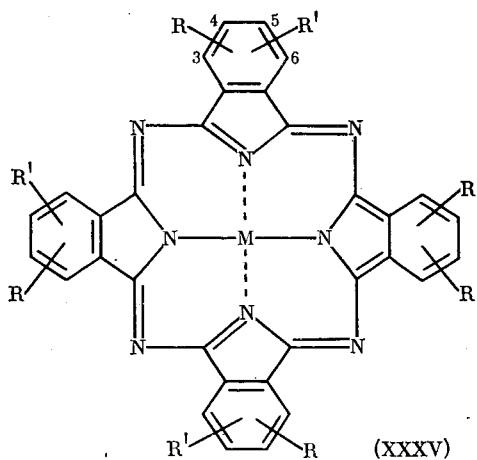
ТАБЛИЦА 11

Максимумы поглощения фторсодержащих фтало- и нафталоцианинов [268—270]

№ пп	Соединение	$\lambda_{\text{макс.}}$, нм (в $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$)	№ пп	Соединение	$\lambda_{\text{макс.}}$, нм (в $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$)
1	PcH_2	92, 665, 638, 601 [271]	14	$(\text{CF}_3\text{S})_4\text{-3-PcH}_2$	701, 670, 639
2	PcCu	678, 648, 611 [271]	15	$(\text{CF}_3\text{S})_4\text{-3-PcCu}$	682, 625
3	$\text{F}_4\text{-3-PcCu}$	680, 646, 611 [271]	16	$(\text{CF}_3\text{S})_4\text{-4-PcH}_2$	699, 663, 645, 633, 603
4	$\text{F}_4\text{-4-PcCu}$	666, 632, 597 [271]	17	$(\text{CF}_3\text{S})_4\text{-4-PcCu}$	679, 610
5	$(\text{CF}_3)_4\text{-3-PcH}_2$	681, 646, 620, 584	18	$(\text{CF}_3\text{S})_8\text{-4,5-PcH}_2$	708, 675, 652, 612
6	$(\text{CF}_3)_4\text{-3-PcCu}$	660, 631, 595	19	$(\text{CF}_3\text{S})_8\text{-4,5-PcCu}$	687, 616
7	$(\text{CF}_3)_4\text{-4-PcCu}$	669, 637, 601	20	$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_4\text{-4-PcH}_2$	700, 672, 636, 610
8	$(\text{CF}_3)_8\text{-4,5-PcCu}$	669, 639, 601	21	$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_4\text{-4-PcCu}$	682, 610
9	$(\text{CF}_3)_8\text{-3,6-PcH}_2$	702, 674	22	NcCu	776, 695
10	$(\text{CF}_3)_8\text{-3,6-PcCu}$	680, 616	23	$(\text{CF}_3)_4\text{-6-NcCu}$	770, 688
11	$(\text{CF}_3)_{12}\text{-3,4,5-PcCu}$	669, 639, 602	24	$(\text{CF}_3)_3\text{Cl}_4\text{-6-NcCu}$	772, 684
12	$[(\text{CF}_3)_3\text{C}]_4\text{-4-PcH}_2$	692, 655, 593	25	$(\text{CF}_3)_8\text{-6,7-NcCu}$	766, 714, 678
13	$[(\text{CF}_3)_3\text{C}]_4\text{-4-PcCu}$	672, 602			

* PcH_2 — фталоцианин, не содержащий металла; PcCu — медьсодержащий фталоцианин; NcCu — нафталоцианин меди.

В табл. 11 приведены максимумы поглощения фталоцианинов, не содержащих металла [268—270], медьсодержащих фталоцианинов (XXXV) и нафталоцианинов [270].



Атомы фтора в положениях 4 фталоцианинов практически не влияют на максимумы поглощения, а в положениях 3 вызывают небольшой батохромный сдвиг. Для тетракис(трифторметил)фталоцианинов характерен гипсохромный сдвиг полос поглощения (красители № 5—7). Введение двух или трех трифторметильных групп в положения 4, 5 (краситель № 8) или 3, 4, 5 (краситель № 11) не приводит к сдвигу максимумов поглощения по сравнению с 4-замещенным красителем (№ 7). Перфтор-трет-бутильная группа (красители № 12, 13) практически не вли-

яет на положение длинноволнового максимума поглощения. Трифторметилогруппы и трифторметилсульфонильные группы в красителях № 14—21 оказывают небольшие батохромные эффекты.

В спектрах поглощения нафталоцианинов (№ 23—25) наблюдается батохромный сдвиг полосы поглощения примерно на 100 нм по сравнению с перфторалкилзамещенными фталоцианинами.

Введение трифторметильных и перфтор-*трет*-бутильных групп в молекулы фталоцианинов значительно повышает их растворимость в органических растворителях, понижает основность и увеличивает стабильность к окислению [269].

Как видно из изложенного, в результате проведенных исследований найдены некоторые закономерности влияния атомов фтора и фторсодержащих заместителей на окраску и свойства всех классов органических красителей. Эти данные могут быть использованы для направленного синтеза красителей с ценными в практическом отношении свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шеппарт *У.*, Шартс *К.* Органическая химия фтора. М.: Мир, 1972.
2. Гудлицкий *М.* Химия органических соединений фтора. М.: ГНТИХЛ, 1961.
3. Hudlicky *M.* Chemistry of Organic Fluorine Compounds. New York: Wiley, 1976.
4. Schiemann *G.*, Cornils *B.* Chemie und Technologie cyclischer Fluorverbindungen. Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag, 1969.
5. Chambers *R. D.* Fluorine in Organic Chemistry. New York: Wiley, 1973.
6. Синтезы фторорганических соединений. М.: Химия, 1973; Синтезы фторорганических соединений (мопомеры и промежуточные продукты). М.: Химия, 1977.
7. Ягупольский *Л. М.*, ЖВХО им. Менделеева, 1970, т. 15, с. 64; 1976, т. 21, с. 299.
8. Киприанов *А. И.*, Ягупольский *Л. М.* Ж. общ. химии, 1950, т. 20, с. 211.
9. Киприанов *А. И.*, Ягупольский *Л. М.* Там же, 1952, т. 22, с. 2209.
10. Ягупольский *Л. М.*, Назаретян *В. П.* Укр. хим. ж., 1967, т. 33, с. 617.
11. Троицкая *В. И.*, Бурмаков *А. И.*, Кудрявцева *Л. С.*, Ягупольский *Л. М.* Там же, 1971, т. 37, с. 808.
12. Ягупольский *Л. М.*, Кондратенко *Н. В.*, Фиалков *Ю. А.* Ж. общ. химии, 1966, т. 36, с. 828.
13. Ягупольский *Л. М.*, Троицкая *В. И.* Там же, 1957, т. 27, с. 518.
14. Ягупольский *Л. М.*, Киприанов *А. И.* Там же, 1952, т. 22, с. 2216.
15. Ягупольский *Л. М.*, Маренец *М. С.* Там же, 1955, т. 25, с. 1771.
16. Ягупольский *Л. М.*, Маренец *М. С.* Там же, 1959, т. 29, с. 278.
17. Ягупольский *Л. М.*, Волошук *В. Г.* Укр. хим. ж., 1970, т. 36, с. 66.
18. Дронкина *М. И.*, Макаров *С. П.*, Кондратенко *Н. В.*, Ягупольский *Л. М.* Там же, 1969, т. 39, с. 535.
19. Монич *Н. В.*, Формина *Л. В.*, Левкоев *И. И.*, Вомпе *А. Ф.*, Дейчмайстер *М. В.*, Киприанов *А. И.*, Ягупольский *Л. М.*, Фридман *С. Г.*, Троицкая *В. И.* Авт. свид. СССР 303339 (1970); Бюл. изобр., 1971, № 16, с. 96.
20. Фридман *С. Г.*, Котова *Л. И.*, Туров *А. В.* Укр. хим. ж., 1978, т. 44, с. 399.
21. Ягупольский *Л. М.*, Маренец *М. С.* Ж. общ. химии, 1953, т. 23, с. 481.
22. Sato *A.*, Ikeda *T.* Пат. США 4147553 (1979); РЖХим, 1980, 10Н250.
23. Ягупольский *Л. М.* Ж. общ. химии, 1959, т. 29, с. 1312.
24. Ягупольский *Л. М.*, Троицкая *В. И.* Там же, 1961, т. 31, с. 628.
25. Лифшиц *Э. Б.*, Спасокукоцкий *Н. С.*, Ягупольский *Л. М.*, Козлова *Е. С.*, Народицкая *Д. Я.*, Левкоев *И. И.* Там же, 1968, т. 38, с. 2025.
26. Ильченко *А. Я.* Укр. хим. ж., 1976, т. 42, с. 160.
27. Brooker *L. G. S.* Rev. Modern Phys., 1942, v. 14, p. 275.
28. Ягупольский *Л. М.*, Ильченко *А. Я.*, Кондратенко *Н. В.* Успехи химии, 1974, т. 43, с. 64.
29. Лифшиц *Э. Б.*, Ягупольский *Л. М.*, Народицкая *Д. Я.*, Козлова *Е. С.* Реакц. способ. орг. соед., 1969, т. 6, с. 317.
30. Ягупольский *Л. М.*, Троицкая *В. И.*, Левкоев *И. И.*, Лифшиц *Э. Б.*, Юфа *П. А.*, Барвыйн *Н. С.* Ж. общ. химии, 1967, т. 37, с. 191.
31. Ягупольский *Л. М.*, Клюшник *Г. Н.*, Троицкая *В. И.* Там же, 1964, т. 34, с. 307.
32. Ягупольский *Л. М.*, Троицкая *В. И.* Там же, 1959, т. 29, с. 2409.
33. Кондратенко *Н. В.*, Юрченко *Л. Г.*, Ягупольский *Л. М.* Укр. хим. ж., 1978, т. 44, с. 1192.
34. Ягупольский *Л. М.*, Кондратенко *Н. В.* Ж. общ. химии, 1963, т. 33, с. 920.
35. Ягупольский *Л. М.*, Троицкая *В. И.*, Груз *Б. Е.*, Кондратенко *Н. В.* Там же, 1965, т. 35, с. 1644.
36. Седова *Л. И.*, Гандельсман *Л. З.*, Алексеева *Л. А.*, Ягупольский *Л. М.* Там же, 1969, т. 39, с. 2057.
37. Троицкая *В. И.*, Попов *В. И.*, Рудык *В. И.*, Кондратенко *Н. В.*, Ягупольский *Л. М.* Укр. хим. ж., 1980, т. 46, с. 1181.
38. Лифшиц *Э. Б.*, Ильченко *А. Я.*, Ягупольский *Л. М.*, Шагалова *Д. Я.*, Шумеляк *Г. П.*, Левкоев *И. И.* Докл. АН СССР, 1977, т. 236, с. 1375.

39. Троицкая В. И., Рудык В. И., Лишиц Э. Б., Ягупольский Л. М. Ж. орг. химии, 1973, т. 9, с. 1051.
40. Троицкая В. И., Рудык В. И. Успехи научной фотографии, 1975, т. 17, № 1, с. 152.
41. Троицкая В. И., Гандельман Л. З., Хазанов И. И., Ягупольский Л. М. Укр. хим. ж., 1969, т. 35, с. 830.
42. Троицкая В. И., Рудык В. И. Там же, 1977, т. 43, с. 729.
43. Ягупольский Л. М., Троицкая В. И. Ж. общ. химии, 1959, т. 29, с. 2730.
44. Bannert K. J., Ficken G. Пат. Великобритания 1235622 (1971), С. А., 1972, в. 76, 4902.
45. Bannert K. J., Fry D. Пат. Великобритания 1241587 (1971); С. А. 1972, в. 76, 4903.
46. Троицкая В. И., Рудык В. И., Коновалов Е. В., Ягупольский Л. М. Ж. общ. химии, 1974, т. 10, с. 1524.
47. Троицкая В. И., Ягупольский Л. М. Хим. гетероцикл. соед., 1974, с. 275.
48. Шагалова Д. Я., Троицкая В. И., Ягупольский Л. М., Лишиц Э. Б., Левкоев И. И. Ж. научн. и прикл. фотографии и кинематографии, 1977, т. 22, № 5, с. 377.
49. Yao S.-K. Пат. США 3794498 (1974); РЖХим, 1975, 5Н258.
50. Зубаровский В. М. Укр. хим. ж., 1975, т. 41, с. 851.
51. Зубаровский В. М., Ходот Г. П., Николаенко Т. К. Хим. гетероцикл. соед., 1975, с. 254.
52. Троицкая В. И., Рудык В. И., Якобсон Г. Г., Ягупольский Л. М. Там же, 1981, с. 1675.
53. Ферстгер Т. Успехи химии, 1940, т. 9, с. 71.
54. Dewar M. J. S. J. Chem. Soc., 1950, p. 2359.
55. Knott E. B. Ibid. 1951, p. 1024.
56. Лишиц Э. Б., Ягупольский Л. М., Народицкая Д. Я., Левкоев И. И. Реакц. способ. орг. соед., 1970, т. 7, с. 953.
57. Шагалова Д. Я., Лишиц Э. Б., Барвинь Н. С., Ягупольский Л. М., Левкоев И. И. Ж. научн. и прикл. фотографии и кинематографии, 1971, т. 16, с. 384.
58. Лишиц Э. Б., Ильченко А. Я., Ягупольский Л. М., Шагалова Д. Я., Шумеляк Г. П., Левкоев И. И. ДАН СССР, 1977, т. 236, с. 1375.
59. Лишиц Э. Б., Леонтьева Л. О., Шагалова Д. Я., Ягупольский Л. М. Труды ГосНИИхимфотопроект, 1976, № 1, с. 41.
60. Лишиц Э. Б., Левкоев И. И., Ягупольский Л. М., Барвинь Н. С. Ж. научн. и прикл. фотографии и кинематографии, 1966, т. 11, № 3, с. 175.
61. Левкоев И. И., Лишиц Э. Б., Ягупольский Л. М., Борин А. В. Авт. свид. СССР 118091 (1964); Бюл. изобр., 1965, № 3, с. 301.
62. Ягупольский Л. М., Галушко А. Г., Троицкая В. И. Ж. орг. химии, 1968, т. 38, с. 1736.
63. Ягупольский Л. М., Галушко А. Г. Там же, 1969, т. 39, с. 2087.
64. Ковальчук Р. Е., Ильченко А. Я., Крайнер З. Я., Ягупольский Л. М. Укр. хим. ж., 1980, т. 46, с. 833.
65. Крайнер З. Я., Гудзь П. Ф., Лишиц Э. Б., Ягупольский Л. М. Успехи научной фотографии, 1975, т. 17, с. 156.
66. Крайнер З. Я., Гудзь П. Ф., Ягупольский Л. М. Хим. гетероцикл. соед., 1978, с. 76.
67. Крайнер З. Я., Гудзь П. Ф., Ягупольский Л. М. Там же, 1979, с. 235.
68. Троицкая В. И., Оксенгендлер И. Г., Пазенок С. В., Любич М. С., Ларина С. М., Ягупольский Л. М. Там же, 1982, с. 47.
69. Ягупольский Л. М., Груз Б. Е. Ж. общ. химии, 1961, т. 31, с. 3955.
70. Ягупольский Л. М., Груз Б. Е., Катериненко Л. И. Там же, 1968, т. 38, с. 1732.
71. Ягупольский Л. М., Груз Б. Е. Там же, 1967, т. 37, с. 2470.
72. Ягупольский Л. М., Ильченко А. Я., Кульчицкий М. М. Докл. АН СССР, 1973, т. 209, с. 138.
73. Груз Б. Е., Стерлин Р. Н., Ягупольский Л. М. Ж. общ. химии, 1964, т. 34, с. 4122.
74. Ильченко А. Я., Трушанина Л. И., Ягупольский Л. М. Ж. орг. химии, 1971, т. 8, с. 1729.
75. Ягупольский Л. М., Маличенко Н. А. Ж. общ. химии, 1967, т. 37, с. 1798.
76. Ягупольский Л. М., Кульчицкий М. М., Ильченко А. Я. Ж. орг. химии, 1972, т. 8, с. 2447.
77. Кульчицкий М. М., Ильченко А. Я., Ягупольский Л. М. Там же, 1973, т. 9, с. 827.
78. Ягупольский Л. М., Кульчицкий М. М., Дмитренко В. Н. Там же, 1978, т. 14, с. 1740.
79. Ягупольский Л. М., Ягупольский Ю. Л. Там же, 1977, т. 13, с. 1996.
80. Reichardt C., Halbritter K. Chem. Ber., 1971, B. 104, S. 822.
81. Ковальчук Р. Е., Ильченко А. Я. Укр. хим. ж., 1976, т. 42, с. 1174.
82. Ягупольский Л. М., Трушанина Л. И., Ильченко А. Я. Ж. орг. химии, 1975, т. 11, с. 2168.
83. Кульчицкий М. М. Укр. хим. ж., 1979, т. 45, с. 872.
84. Ильченко А. Я., Лишиц Э. Б., Ягупольский Л. М. Там же, 1978, т. 44, с. 942.
85. Ильченко А. Я. Укр. хим. ж., 1978, т. 44, с. 1187.
86. Ильченко А. Я., Косальчук Р. Е., Ягупольский Л. М. Ж. орг. химии, 1973, т. 9, с. 1744.
87. Ягупольский Л. М., Кульчицкий М. М., Ильченко А. Я. Там же, 1972, т. 8, с. 2182.
88. West W., Pearce S., Grummt F. J. Phys. Chem., 1967, v. 71, p. 1316.

89. Киприанов А. И., Дядюша Г. Г., Михайленко Ф. А. Усп. химии, 1966, т. 35, с. 823.
90. Дейчмайстер М. В., Сытник З. П., Левкоев И. И., Лифишиц Э. Б. Ж. общ. химии, 1954, т. 24, с. 898.
91. Ягупольский Л. М., Кульчицкий М. М., Ильченко А. Я., Альперович М. А., Авдеева В. И. Ж. орг. химии, 1975, т. 11, с. 880.
92. Ягупольский Л. М., Кульчицкий М. М., Ильченко А. Я. Там же, 1974, т. 10, с. 1321.
93. Ильченко А. Я., Ковальчук Р. Е., Ягупольский Л. М. Там же, 1975, т. 11, с. 2163.
94. Ильченко А. Я., Трушанина Л. И., Ягупольский Л. М. Там же, 1979, т. 15, с. 1532.
95. Трушанина Л. И., Ильченко А. Я., Растрогуева Н. М., Ягупольский Л. М. Там же, 1981, т. 17, с. 1034.
96. Ягупольский Ю. Л., Кондратенко Н. В., Ягупольский Л. М. Там же, 1972, т. 8, с. 1253.
97. Ягупольский Л. М., Ягупольский Ю. Л. Там же, 1975, т. 11, с. 1140.
98. Кульчицкий М. М., Ягупольский Ю. Л., Ягупольский Л. М. Укр. хим. ж., 1976, т. 42, с. 204.
99. Ягупольский Ю. Л., Ильченко А. Я., Ягупольский Л. М. Ж. орг. химии, 1977, т. 13, с. 2000.
100. Скрипкина В. Т., Винецкая Ю. М., Переяслова Д. Г., Ягупольский Л. М. Ж. прикл. спектроскопии, 1975, т. 22, с. 703.
101. Ильченко А. Я., Ягупольский Ю. Л., Ягупольский Л. М. Ж. орг. химии, 1975, т. 11, с. 2473.
102. Ягупольский Ю. Л., Ильченко А. Я., Корженевская Н. Г., Ягупольский Л. М. Там же, 1976, т. 12, с. 166.
103. Begland R. W., Neutler J. F. Пат. ФРГ 2500168 (1977); РЖХим, 1978, 6Н275.
104. Balli H., Maul R. Helv. Chim. Acta, 1976, v. 59, p. 148.
105. Begland R. W. Пат. США 3962220, 3962221 (1975); РЖХим, 1977, 6Н275, 6Н276.
106. Neutler J. F. Пат. США 4002616 (1975); РЖХим, 1977, 19Н189.
107. Ильченко А. Я., Ковальчук Р. Е., Ягупольский Л. М. Ж. орг. химии, 1977, т. 13, с. 1992.
108. Ягупольский Л. М., Кондратенко Н. В., Коломейцев А. А., Игнатьев Н. М. Там же, 1982, т. 18, с. 2891.
109. Yagupols'kii L. M., Pasenok S. V., Kondratenko N. V., Il'chenko A. Ya. Dyes and Pigments 1983, v. 4, p. 25.
110. Calcott W., Carleton P., Mattison E. Пат. США 2085736 (1933); С. А., 1937, v. 31, 60269.
111. Inukai K., Maki J., Ueda T. Kogyo Kagaku Zasshi, 1956, v. 59, p. 515; С. А., 1958, v. 52, p. 5351.
112. Hallas G., Grocock D., Hepworth J. J. Soc. Dyers Colour., 1970, v. 86, p. 200.
113. Hallas G., Hepworth J. Ibid, 1973, v. 89, p. 214.
114. Hallas G., Grocock D., Hepworth J., Jones A. Tetrahedron, 1972, v. 28, p. 893.
115. Дронкина М. И., Ягупольский Л. М. Ж. орг. химии, 1973, т. 9, с. 2167.
116. Kremer G., Pechmeze J., Sureau R. Франц. пат. 2241590 (1973); РЖХим., 1976, 16Н297.
117. Dronkina M. I., Khomenko L. A., Gandel'sman L. Z., Yagupol'skii L. M. Dyes and Pigments, 1981, v. 2, p. 153.
118. Пат. США 2769816 (1960) Chem. Zbl., 1958, S. 5219.
119. Шейн С. М. Ж. прикл. химии, 1962, т. 35, с. 2582.
120. Day M., Peters A. J. Soc. Dyers Colour., 1967, v. 83, p. 137.
121. Шейн С. М., Красносельская М. И., Голомб Л. М., Морозова И. А. Укр. хим. ж., 1966, т. 32, с. 1098.
122. Ягупольский Л. М., Троицкая В. И. Ж. общ. химии, 1959, т. 29, с. 2730.
123. Пат. Великобритании 585940 (1947); С. А., 1947, v. 41, p. 7131.
124. Шейн С. М., Голомб Л. М., Карпов В. В. Укр. хим. ж., 1963, т. 29, с. 738.
125. Шейн С. М., Красносельская М. И. Авт. свид. СССР 16818 (1965); Бюл. изобр., 1965, № 5, с. 56.
126. Таррант П. В. кн.: Фтор и его соединения, т. 2. М.: Изд-во ин. лит., 1956, с. 212.
127. Peters A. J. Appl. Chem. Biotech., 1973, v. 23, p. 751.
128. Bell M., Day M., Peters A. J. Soc. Dyers Colour, 1966, v. 82, p. 410.
129. Day M., Peters A. Ibid, 1969, v. 85, p. 8.
130. Thomaes H., Modersohn A., Müller F., Muth F. Герм. пат. 588781 (1931) Chem. Zbl., 1932, B, I, S. 1114.
131. Пат. США 1939416 (1933); Chem. Zbl., 1934, B, II, S. 133.
132. Ягупольский Л. М., Бурмаков А. И., Алексеева Л. А. В кн.: Реакции и методы исследования органических соединений т. 22. Химия. М.: 1971, с. 40.
133. Ягупольский Л. М., Гандельман Л. З. Ж. общ. химии, 1965, т. 35, с. 1252.
134. Ягупольский Л. М., Волощук В. Г. Укр. хим. ж. 1970, т. 36, с. 66.
135. Ягупольский Л. М., Назаретян В. П. Ж. орг. химии, 1971, т. 7, с. 996.
136. Кондратенко Н. В., Попов В. И., Юрченко Л. Г., Коломейцев А. А., Ягупольский Л. М. Там же, 1978, т. 14, с. 1914.
137. Гандельман Л. З., Ягупольский Л. М. Укр. хим. ж., 1975, т. 41, с. 640.
138. Ягупольский Л. М., Гандельман Л. З. Ж. общ. химии, 1967, т. 37, с. 2101.
139. Gregory P., Thorp D. J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1979, p. 1990.
140. Ягупольский Л. М., Гандельман Л. З. Ж. общ. химии, 1963, т. 33, с. 2301.
141. Ягупольский Л. М., Гандельман Л. З., Трушанина Л. И. Укр. хим. ж., 1965, т. 31, с. 1301.

142. Ягупольский Л. М., Гандельман Л. З. Там же, 1979, т. 45, с. 145.
143. Hallas G. J. Soc. Dyers Colour., 1979, v. 95, p. 285.
144. Yagupol'skii L. M., Gandel'sman L. Z. Dyes and Pigments, 1982, v. 3, p. 1.
145. Ягупольский Л. М., Маренец М. С. Ж. общ. химии, 1957, т. 27, с. 1395.
146. Гандельман Л. З., Мостославская Э. И., Ягупольский Л. М. Укр. хим. ж., 1975, т. 41, с. 61.
147. Dawson J. F. Пат. Великобритании 1324367 (1970); РЖХим, 1974, 7Н191.
148. Bernardin J., Pechmeze J. Франц. пат. 2346409 (1975); РЖХим, 1978, 24Н264.
149. Barker P., Boyd V. Пат. Великобритании 1444097 (1973); РЖХим, 1977, 8Н215.
150. Ягупольский Л. М., Гандельман Л. З., Мостославская Э. И. Авт. свид. СССР 478040 (1975); Бюл. изобр., 1975, № 24, с. 75.
151. Kubba P., Jenny W. Швейц. пат. 543568 (1969); РЖХим, 1974, 15Н257.
152. Hamprecht R. Пат. ФРГ 2759103 (1977); РЖХим, 1980, 9Н240.
153. Lamm G. Пат. ФРГ 2801951 (1979); РЖХим, 1980, 12Н185.
154. Пат. США 4234483 (1976); РЖХим, 1981, 13Н183.
155. De Feo F., Cipolli R., Verdi R., Tumminello A., Mazzocchi A. Франц. пат. 2444065 (1979); РЖХим, 1981, 18Н169.
156. Brieley D., Roche M. Пат. Великобритании 1354700 (1971); РЖХим, 1975, 8Н289.
157. Angliger H.-J. Швейц. пат. 459410 (1968); РЖХим, 1975, 10Н260.
158. Hoyer E., Schicklupf R., Steckelberg W. Angew. Chem., 1973, B. 85, S. 984.
159. Mueller C. Швейц. пат. 468444 (1969); С. А., 1969, в. 71, р. 71916.
160. Sasa T., Asahi M., Takizuka H. Яп. пат. 7013472 (1970); С. А., 1970, в. 73, в 57145.
161. Buttner B., Klauke E., Leverenz K. Пат. ФРГ 2364205 (1973); РЖХим, 1976, 9Н256.
162. Sasa T., Asahi M., Kunihiro T., Takizuka. Яп. пат. 6915311 (1969); С. А., 1970, в. 72, 13809.
163. Angliger H.-J., Kruger U., Portmann R. Швейц. пат. 580140 (1974); РЖХим, 1977, 4Н258.
164. Leverenz K. Пат. ФРГ 2816031 (1975); РЖХим, 1977, 17Н243.
165. Maruyama T. Яп. 7036233 (1970); С. А., 1971, в. 74, 113201.
166. Nakagawa R. Яп. пат. 6930629 (1969); С. А., 1970, в. 72, 914616.
167. Nakagawa R., Maruyama T. Яп. пат. 7028310 (1970); С. А., 1971, в. 74, 113233.
168. Dawson J., Teale E. Пат. Великобритании 1233729 (1971); С. А., 1971, в. 75, 65287.
169. Франц. пат. 1581428 (1969); С. А., 1970, в. 73, 46647.
170. Пат. Великобритании 1122559 (1968); С. А., в. 70, 20975.
171. Booth G. Пат. Великобритании 1154006 (1969); С. А. 1969, в. 71, 71906.
172. Hamprecht R. Пат. ФРГ 2739842 (1977); РЖХим, 1980, 8Н209.
173. Hann E., Wippel H. Пат. ФРГ 1644069 (1967); РЖХим, 1976, 6Н239.
174. Ritter H., Heinrich E. Пат. ФРГ 154446 (1965); РЖХим, 1976, 7Н306.
175. Benquerel E. Швейц. пат. 573465 (1972); РЖХим, 1976, 21Н306.
176. Benquerel F., Grandjean P. Швейц. пат. 586736 (1974); РЖХим, 1977, 23Н209.
177. Benquerel F. Швейц. пат. 585778 (1973); РЖХим, 1978, 1Н157.
178. Gregory P. Пат. Великобритании 1520423 (1974); РЖХим, 1979, 3Н270.
179. Sommer R., Wiesel M., Otten H.-G., Siegel E. Пат. ФРГ 2159802 (1971); РЖХим, 1977, 19Н169.
180. Kruckenberg W., Schündehütte K.-H. ФРГ 2801317 (1978); РЖХим, 1980, 9Н141.
181. Франц. пат. 828572 (1987); Chem. Zbl., 1938, B. II, S. 2503.
182. Ягупольский Л. М., Гандельман Л. З., Солодушенков С. Н. Укр. хим. ж., 1966, т. 32, с. 187.
183. Fisher J., Coates C. Пат. США 3770719 (1967); РЖХим, 1974, 21Н264.
184. Petitpierre J. C., Ramanathan V. Швейц. пат. 574739 (1973); РЖХим, 1977, 19Н164.
185. Wallace D. J., Weaver M. A. Пат. США 3349075 (1967); С. А. 1968, в. 68, 44710.
186. Cain A. Франц. пат. 1524527 (1968); С. А. 1970, 72, 91462.
187. Gourley R. Пат. США 4052379 (1975); РЖХим, 1978, 13Н281П.
188. Stanley L., Farris R. Пат. США 4039524 (1975); РЖХим, 1978, 5Н310.
189. Coispeau G. Франц. пат. 2326421 (1975); РЖХим, 1978, 13Н296.
190. Coispeau G. Франц. пат. 2326451 (1975); РЖХим, 1978, 13Н286.
191. Франц. пат. 240005 (1978); РЖХим, 1980, 6Н247.
192. Steiner R. Пат. США 821730 (1977); РЖХим, 1981, 1Н172.
193. Gray J., Waring D. Пат. Великобритании 1569937 (1977); РЖХим, 1981, 1Н173.
194. Cray J., Waring D. Пат. Великобритании 2036809 (1978); РЖХим, 1981, 7Н175.
195. Пат. США 4234481 (1977); РЖХим, 1981, 13Н182.
196. Wolfrum G. In: Organofluorine Chemicals and their Industrial Applications. London: Ellis Horwood, 1979, p. 210.
197. Mullen D. Пат. Великобритании 2041961 (1979); РЖХим, 1981, 9Н209.
198. Dickey J., Towne E., Bloom M., Taylor J., Hill H., Carbitt R., McCall M., Moore W. Ind. Eng. Chem., 1954, v. 46, p. 2213.
199. Пат. США 2700686 (1955); С. А., 1955, в. 50, 5721.
200. Пат. США 2768160 (1957); Chem. Zbl., 1960, S. 2698.
201. Dickey J., Towne E., Bloom M., Taylor J., Hill H., Carbitt R., McCall M., Moore W., Hedberg D. Ind. Eng. Chem., 1953, v. 45, p. 1730.
202. Brouard C., Stiot J.-P. Франц. пат. 2277864 (1974); РЖХим, 1977, 8Н217.
203. Pechmeze J., Sureau R. Франц. пат. 2221498 (1974); РЖХим, 1976, 4Н207.
204. Coispean G., Pechmeze J. Франц. пат. 2346408 (1975); РЖХим, 1978, 24Н269.
205. Pechmeze J., Sureau R. Франц. пат. 2207166 (1972); РЖХим, 1975, 17Н295.
206. Pechmeze J., Sureau R. Франц. пат. 2205894 (1972); РЖХим, 1975, 19Н231.

207. Гандельсман Л. З. и др. Ж. орг. химии, 1978, т. 14, с. 872.
208. Гандельсман Л. З. и др. Укр. хим. ж., 1981, т. 47, с. 422.
209. Gandel'sman L. Z., Mostoslavskaya E. J., Khomenko L. A., Yagupol'skii L. M. Dyes and Pigments, 1981, v. 2, p. 279.
210. Wippel H. Пат. ФРГ 1544368 (1965); РЖХим, 1974, 11Н175.
211. Budziesz T., Wojtkiewicz W. Chem. Stosow., 1973, v. 17, p. 443.
212. Hamprecht R. Пат. ФРГ 2456495 (1974); РЖХим, 1977, 14Н248.
213. Wolfrum G. Пат. ФРГ 2756331 (1977); РЖХим, 1980, 5Н263.
214. Stingl H. Пат. США 3823131 (1971). РЖХим, 1975, 13Н300.
215. Aliwarga H., Hallas G. Dyes and Pigments, 1981, v. 2, p. 195.
216. Moser P., Ramanathan V. Пат. ФРГ 2147809 (1972); С. А., 1972, v. 77, 90037.
217. Bernardin J., Pechmeze J. Франц. пат. 2335566 (1975); РЖХим, 1978, 15Н260.
218. Meiningere F., Plessen H. Пат. ФРГ 1644223 (1979); РЖХим, 1980, 3Н225.
219. Harms W. Organofluorine Chemicals and their Industrial Applications. London: Ellis Horwood, 1979, p. 188.
220. Plessen H., Rottmann J. Пат. ФРГ 1960895 (1979); РЖХим, 1980, 6Н255.
221. Seiler H., Hegar G. Швейц. пат. 624137 (1975); РЖХим, 1982, 6Н239.
222. Fuchs H., Meininge E. Пат. ГДР 2154942 (1971); РЖХим, 1981, 15Н184.
223. Тамба Т., Эбара Т., Симизу Ю. Яп. пат. 5586839 (1978); РЖХим, 1981, 21Н215.
224. Нива Т., Масухара Т., Хирота Т. Яп. пат. 5590558 (1978); РЖХим, 1981, 24Н276.
225. Тамба Т., Хибара Т., Сато К. Яп. пат. 55112269 (1979); РЖХим, 1982, 5Н193.
226. Имабори С. и др. Яп. пат. 559967 (1979); РЖХим, 1981, 21Н216.
227. Тамба Т., Аухара Н., Хирота Р. Яп. пат. 5592769 (1979); РЖХим, 1981, 20Н191.
228. Meininge F., Steuernagel H.-H. Пат. ФРГ 2054198 (1970); РЖХим, 1981, 4Н189.
229. Sadler P. W. J. Org. Chem., 1956, v. 21, p. 169; p. 316.
230. O'Sullivan D. G., Sadler P. W. J. Chem. Soc., 1956, p. 2202.
231. Len V., Buu-hoi N., Xuong N. J. Org. Chem., 1958, v. 23, p. 1858.
232. Maginnity D., Gaulin C. J. Amer. Chem. Soc., 1951, v. 73, p. 3579.
233. Baker B., Schaub R. Пат. Великобритании 713767 (1954); С. А., 1956, v. 50, 140002.
234. Roe A., Teague C. J. Amer. Chem. Soc., 1959, v. 71, p. 4019.
235. Франц. пат. 803813 (1936); Chem. Zbl., 1937, B. I, S. 2467.
236. Франц. пат. 870038 (1941); Chem. Zbl., 1942, B. II, S. 594.
237. Пат. США 2061186 (1933); Chem. Zbl., 1937, B. I, S. 2878.
238. Пат. США 2061200 (1933); Chem. Zbl., 1937, B. I, S. 2879.
239. Герасименко Ю. Е., Шейн С. М., Бакулина Г. Г., Черепивская А. П., Семенюк Л. М., Ягупольский Л. М. Ж. общ. химии, 1962, т. 32, с. 1870.
240. Лезенко Г. А., Ильченко А. Я. Укр. хим. ж., 1977, т. 43, с. 716.
241. Виноград Л. Х., Шейн С. М., Черепивская А. П., Шалимова Г. В. Ж. прикл. химии, 1965, т. 38, с. 208.
242. Герм. пат. 713745 (1940); Chem. Zbl., 1942, B. I, S. 1307.
243. Braden R., Neeff R. Заявка ФРГ 282539 (1978); РЖХим, 1981, 6Н223.
244. Dickey J., Towne E., Bloome M., Taylor G., Wallace D., Sagal J., McCall M., Hedberg D. Ind. Eng. Chem., 1956, v. 48, p. 209.
245. Пат. США 2466008 (1949); С. А., 1956, v. 44, 7557.
246. Gandel'sman L. Z. и др. Dyes and Pigments, 1983, v. 4, p. 41.
247. Cohen W. J. Org. Chem., 1961, v. 26, p. 4021.
248. Lord M., Peters A. J. Chem. Soc. (C), Perkin Trans. I, 1973, p. 2305.
249. McCuire T. Пат. США 3752645 (1973); С. А., 1974, v. 80, 38373.
250. Blackwell J. Пат. США 3752646 (1973); С. А., 1974, v. 80, 28473.
251. Пат. США 3657285 (1972); С. А. 1972, v. 77, 50145.
252. Pechmeze J. и др. Франц. пат. 2237933 (1973); РЖХим, 1976, 15Н296.
253. Pechmeze J., Touratier Ph. Франц. пат. 2237932 (1973); РЖХим, 1976, 20Н244.
254. Пат. ФРГ 2116555 (1972); С. А., 1973, v. 78, 99044.
255. Франц. пат. 1437525 (1966); С. А., 1967, v. 66, 11863.
256. Пат. ФРГ 1913840 (1970); С. А., 1971, v. 74, 77404.
257. Пат. ФРГ 1929654 (1971); С. А., 1971, v. 74, 143323.
258. Пат. США 3440000 (1969); С. А., 1969, v. 71, 40221.
259. Авт. свид. СССР 186506 (1966); Бюл. изобр., 1966, т. 43, с. 37.
260. Красносельская М. И., Гудзенко В. И. Ж. прикл. химии, 1977, т. 50, с. 1374.
261. Богуславская И. Л., Гудзенко В. И. Ж. орг. химии, 1968, т. 4, с. 101.
262. Пат. США 36572685 (1972); С. А. 1972, v. 77, p. 50145.
263. Clark M. Пат. Великобритании 1444716 (1972); РЖХим, 1977, 8Т62.
264. Mentzer R. Пат. США 3752647 (1973); С. А., 1974, v. 80, 28474.
265. Авт. свид. СССР 320270 (1973); Бюл. изобр., 1973, № 17, с. 202.
266. Авт. свид. СССР 280728 (1973); Бюл. изобр., 1973, № 17, с. 202.
267. Франц. пат. 2293478 (1974); РЖХим., 1977, 15Н262.
268. Оксенгендлер И. Г., Кондратенко Н. В., Лукьянец Е. А., Ягупольский Л. М. Ж. орг. химии, 1977, т. 13, с. 2234.
269. Оксенгендлер И. Г. и др. Там же, 1978, т. 14, с. 1046.
270. Оксенгендлер И. Г., Кондратенко Н. В., Лукьянец Е. А., Ягупольский Л. М. Укр. хим. ж., 1980, т. 46, с. 507.
271. Whalley M. J. Chem. Soc., 1961, p. 868.