

М. И. Зарецкий

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ
ИНДОЛА, МЕТИЛИНДОЛОВ И КАРБАЗОЛА
С ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

(ОБЗОР)

Обобщены данные по комплексообразованию индола, его метилзамещенных и карбазола в растворах с органическими растворителями. Рассмотрены примеры использования этих данных для выделения указанных гетероциклов из их смесей с ароматическими углеводородами.

Известно, что индол, метилиндолы и карбазол сопутствуют ароматическим углеводородам, в частности нафталину и метилнафталинам, дифенилу в составе поглотительной фракции, антрацену и фенантрону — антраценовой фракции, получаемым при ректификации каменноугольной смолы, причем эти фракции в России (и в СНГ) являются практически единственным сырьевым источником указанных гетероциклов, поскольку методы синтеза этих соединений в странах СНГ в промышленном масштабе не были освоены. Потенциал рассматриваемых соединений достаточно велик. Так, по данным работы [1], в каменноугольной смоле, перерабатывавшейся на востоке России, содержание индола составляло 0,2%, а карбазола — 2,2...2,6%. При ректификации смолы получают поглотительную фракцию (~10% от количества смолы), в которой содержание индола составляет уже 2%. Из этой фракции методом ректификации выделяют индольную фракцию, в которой содержание индола достигает 7...9% [2]. Антраценовая фракция (>17% от массы смолы), также получаемая при ректификации смолы, содержит 5,6% карбазола.

Поскольку рассматриваемые конденсированные гетероциклы сопутствуют конденсированным ароматическим углеводородам с близкими физико-химическими свойствами, а индол и метилиндолы даже образуют с некоторыми из них азеотропы, разделить эти смеси можно лишь неградиционными методами, включая, предпочтительно, экстрактивную и азеотропную ректификации, жидкостную экстракцию и экстрактивную кристаллизацию, которые осуществляются при использовании селективных растворителей. Все эти методы основаны на различном взаимодействии указанных гетероциклов и ароматических углеводородов с полярными растворителями, которое характеризуется образованием молекулярных комплексов различной стабильности. При этом известно, что незамещенные ароматические углеводороды, являющиеся слабыми СН-кислотами (например, для бензола $pK_a = 37,0$, для индена — 21,0, для флуорена — 25,0 и т. д. [3]), в системах с полярными растворителями ведут себя как доноры π -электронов. Гетероциклические соединения ряда пиррола (индол, метилиндолы, карбазол) являются довольно сильными NH-кислотами (для индола $pK_a = -2,4$, для карбазола $pK_a = -1,0$ [4]) и, в зависимости от партнера, могут вести себя, очевидно, как доноры π -электронов и протона группы NH. Именно это обстоятельство и объясняет необходимость поиска в литературе данных о взаимодействии этих гетероциклов с органическими соединениями различных химических классов.

Учитывая сложный механизм межмолекулярного взаимодействия, который проявляется в указанных системах, представляет несомненный интерес знание величин, характеризующих энергию взаимодействия

гетероциклических компонентов с органическими растворителями в такого рода системах, прежде всего константы устойчивости (или стабильности) молекулярных комплексов (K_c), энтальпии и энтропии комплексообразования (ΔH_k и ΔS_k соответственно) и энергии специфической сольватации или комплексообразования (ΔG_k). Эти термодинамические параметры связаны известным соотношением:

$$\Delta G_k = -RT \ln K_c = \Delta H_k - T \cdot \Delta S_k$$

(где K_c выражена в л/моль, ΔH_k и ΔG_k — в кДж/моль, а ΔS_k — в Дж/К·моль) и могут быть определены методами ЯМР, ИК и УФ спектроскопии и калориметрии, надежно устанавливающими факт комплексообразования и позволяющими получать определенную информацию о природе межмолекулярной связи.

В литературе начиная с 60-х годов появляются основанные на спектральных исследованиях сведения о комплексообразовании индола с органическими растворителями. Иогансеном [5] была установлена зависимость между энергией Н-связи и интенсивностью ИК поглощения на примере приращения интегральной интенсивности полосы валентных колебаний (ν_{NH}). Им же с сотрудниками показано, что индол является более слабой кислотой в Н-связях, чем фенол, но несколько сильнее незамещенных алифатических спиртов [6]. Кроме того, установлено, что индол является значительно более сильной кислотой, чем амиды и алифатические амины. Спектральное исследование Н-комплексов индола с растворителями выполнено Куркчи [7], которая использовала данные работы [8] для проверки зависимости между энергией Н-связи и ν_{NH} .

В ряде работ отмечается роль индола как донора протона группы NH. Так, проведено ИК спектроскопическое определение энергии Н-связи в системе донор протона (индол) — акцептор протона, в качестве которого изучены вещества различных химических классов. Рассчитаны величины K_c комплексов (1 : 1) в растворе (инертный растворитель CCl_4) и значения ΔH_k [8]. Как видно из представленных в табл. 1 данных этой работы, наиболее устойчивые комплексы индол образует с ДМФА и пиридином. Эти результаты удовлетворительно согласуются с величинами, полученными на основе калориметрических измерений [9] в среде $CHCl_3$ для систем индол — ДМФА ($-\Delta H_k = 17,38$ кДж/моль), индол — пиридин ($-\Delta H_k = 16,71$ кДж/моль).

Взаимодействие индола как донора протона с такими акцепторами, как диэтилацетамид (ДЭАА) и этилацетат (ЭА), изучено методом ИК спектроскопии при 32 °С в различных нейтральных растворителях [10]. В качестве растворителей использовали *n*-гептан, CCl_4 , тетрахлорэтилен, хлороформ, сероуглерод, бензол, дихлорметан и трихлортрифторэтан

Таблица 1

Параметры комплексообразования в системах индол—полярный растворитель (1 : 1) [8]

Акцепторы протона и пределы их концентраций, моль/л	K_c , л/моль		$-\Delta H_k$, кДж/моль
	20. °С	55 °С	
Ацетонитрил, 0,1...0,5	1,85	1,41	6,15
Бензофенон, 0,075...0,4	3,04	2,12	8,25
Ацетон, 0,05...0,5	2,84	1,75	11,10
1,4-Диоксан, 0,3...0,6	2,64	1,89	7,54
ДМФА, 0,03...0,2	12,20	6,47	14,24
Пиридин, 0,15...0,35	4,49 ¹⁵	3,30 ³⁰	14,86
Тetraгидрофуран, 0,1...0,5	2,03	1,50	6,82

Влияние нейтральных растворителей на комплексообразование индола с ДЭАА и этилацетатом (ЭА) (1 : 1) [10]

Инертный растворитель	Индол—ДЭАА		Индол—ЭА	
	K_c , л/моль	$-\Delta G_k$, кДж/моль	K_c , л/моль	$-\Delta G_k$, кДж/моль
Гептан	43,5	9,59	4,0	3,52
CCl ₄	14,2	6,74	2,1	1,88
Бензол	3,8	3,39	0,7	-0,92

(данные по некоторым из них представлены в табл. 2 для сопоставления). Установлено, что *n*-гептан в наименьшей степени влияет на комплексообразование индола с исследованными акцепторами протона. Так, в системе индол — ДЭАА в среде гептана $K_c = 43,5$ л/моль, а $-\Delta G_k = 9,59$ кДж/моль, в системе индол — ЭА в тех же условиях $K_c = 4,0$ л/моль, а величина $-\Delta G_k = 3,52$ кДж/моль.

Образование Н-комплексов индола и его производных (3-метилиндола и 5-метоксииндола) с ди-*n*-пропиловым эфиром в среде циклогексана изучено с использованием метода УФ спектроскопии. Авторами работы [11] отмечена аналогия структуры Н-комплексов индола с указанным выше эфиром и со спиртами — метанолом, этанолом, бутанолом, а также с пропиленгликолем. Это обстоятельство подтверждено результатами работы [12]. Изучено также образование Н-комплексов с участием 2,3-диметилиндола [13].

Количественные данные по Н-комплексам индола с диоксаном и эфирами в среде изооктана и циклогексана по данным работ [11, 14] приведены в табл. 3. Способность индола выступать в качестве донора протона была отмечена также в работах [15—17].

При исследовании спектров ЯМР растворов индола в диметилсульфоксиде, триэтилаmine, ацетоне, диоксане и других растворителях [16] установлено, что эти растворители вызывают более заметный химический сдвиг сигнала протона группы NH индола в область слабых полей ($\Delta \tau_{NH} = 4,11$ м. д.), чем химический сдвиг α - и β -протонов индола ($\Delta \tau_{\alpha H} = 0,76$ м. д., $\Delta \tau_{\beta H} = 0,19$ м. д.). Это обстоятельство подтверждает предположение, что группа NH индола является донором протона при образовании межмолекулярной Н-связи с рассматриваемыми соединениями. Образование наиболее прочных комплексов наблюдается в системе индол—ДМСО (по данным работы [17] в этой системе $-\Delta H_k =$

Таблица 3

Комплексообразование индола с некоторыми акцепторами протона в неполярном растворителе (1 : 1)

Акцепторы протона	Температура, °С	Среда	Константа K_c , л/моль	Литература
Диоксан	18	Изооктан	1,57	[14]
Диоксан	25	"	1,45	[14]
Диоксан*	32	"	1,34	[14]
Диэтиловый эфир	25	"	1,23	[14]
Ди- <i>n</i> -пропиловый эфир* ²	20	Циклогексан	2,40	[11]

* В этой системе $-\Delta H_k = 8,1$ кДж/моль.
² Для системы 3-метилиндол — ди-*n*-пропиловый эфир (в циклогексане) $K_c = 1,3 \pm 0,5$ л/моль.

=16,87 кДж/моль, а в системе индол — дифенилсульфоксид — $\Delta H_k = 14,8$ кДж/моль). По силе взаимодействия исследованные в работе [16] акцепторы протона располагаются в ряду: ДМСО > триэтиламин > >ацетон > диоксан > CCl_4 > CS_2 . Энергия комплексообразования индола с тетраметилмочевиной $-\Delta G_k = 9,55$ кДж/моль [18].

С другой стороны, известен ряд работ, в которых доказано, что индол и его метилзамещенные выступают как доноры π -электронов. В частности, индол и 3-метилиндол (скатол) проявляют себя как доноры π -электронов при комплексообразовании (1 : 1) с 1,3,5-тринитробензолом, что подтверждено данными спектров ПМР [19, 20]. В последней работе рассмотрена геометрия этих комплексов. Авторы предполагают, например, возможные равновесные пространственные взаимные ориентации донора и акцептора, которые показаны на рис. 1.

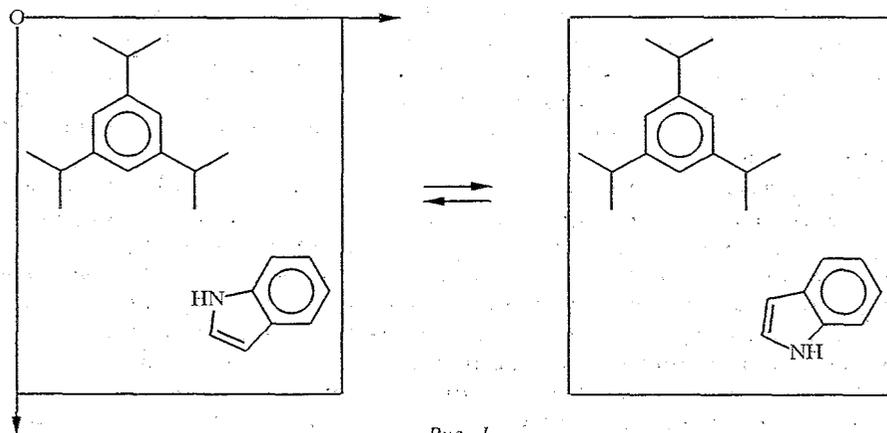


Рис. 1

Известны и другие исследования, подтверждающие, что π -электронная система индола и его метилзамещенных может служить акцептором протона [21, 22]. В работе [23] на основе УФ спектральных исследований показано, что если при комплексообразовании с диэтиловым эфиром индол и 3-метилиндол проявляют себя как доноры протона, то в системах с *n*-бутанолом Н-связь образуется не только по группе NH гетероцикла, но и с участием его π -электронной системы.

В этой связи определенный интерес представляют результаты [24] изучения методом ИК спектроскопии ассоциации $NH...L$ в кристаллах индола ($\Delta H_{асс} = 2,09$ кДж/моль), а также межмолекулярной Н-связи при комплексообразовании индола с нафталином (в растворе CCl_4): $-\Delta H_k = 6,28$ кДж/моль.

Нами [25] также была изучена способность группы NH индола выступать в качестве донора протона при образовании Н-связи с рядом полярных веществ различных химических классов. В качестве последних исследовались бифункциональные соединения — пирролидон-2 и N-метилпирролидон, амиды (ДМФА) и моноэтаноламин, а также модельные монофункциональные вещества — циклогексанон, циклогексанол и пиперидин. Были сняты УФ спектры бинарных смесей в инертных растворителях (*n*-гептане, октане и CCl_4), причем концентрация индола составляла $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, а концентрация полярных веществ варьировалась от $7 \cdot 10^{-3}$ до $8,2 \cdot 10^{-1}$ моль/л. Результаты расчетов энергии комплексообразования представлены в табл. 4.

Как видно из полученных данных, величины свободной энергии комплексообразования индола с рядом полярных веществ в среде *n*-гептана (октана) выше, чем в среде CCl_4 . Это хорошо согласуется с известным положением о том, что в среде слабоосновного растворителя с низкой диэлектрической константой (в частности, в среде CCl_4) возможно

Энергия комплексообразования индола с полярными веществами (1 : 1)
(по данным УФ спектров [25])

Полярные вещества	T, °C	Свободная энергия комплексообразования $-\Delta G_K$, кДж/моль	Среда
Моноэтаноламин	25	18,17	Гептан
	50	17,69	"
ДМФА	20	7,70*	Гептан
	60	7,12	"
N-Метилпирролидон	20	9,68* ²	Гептан
	60	8,29	"
Пирролидон-2	20	8,96	Октан, CCl ₄
	20	5,23	"
Пиперидин	20	5,57	Гептан
Циклогексанол	20	4,35	Гептан
Циклогексанон	20	5,23	Гептан

* В среде CCl₄ $-\Delta G_K = 6,16$ кДж/моль (см. табл. 1 и [8]).

*² В среде гептана $-\Delta H_K = 21,2$ кДж/моль, по данным работы [27],
в среде 1,1,1-трихлорэтана $-\Delta H_K = 19,13$ кДж/моль.

образование комплексов между кислотой (индолом) и CCl₄, т. е. имеет место специфическая нуклеофильная сольватация [26]. Таким образом, была подтверждена инертность *n*-гептана (октана) по отношению к индолу.

Из модельных веществ наиболее устойчивую Н-связь образует пиперидин (связь NH...NH), а циклогексанон (связь NH...O=C) и циклогексанол (связь NH...OH) образуют менее устойчивые комплексы. Это позволило предположить, что из всех исследованных в работе [25] веществ при комплексообразовании с индолом наиболее сильным протон-акцепторным центром является группа NH₂ моноэтанолamina (см. табл. 4). Последнее обстоятельство было подтверждено также данными ИК спектров смесей индола с моноэтанолamiном.

При исследовании комплексообразования важную роль играет информация о пространственном строении комплексов. Известно, что для изучения строения Н-комплексов был предложен еще в 70-е годы метод дипольных моментов [28, 29], включая электрооптический метод определения эффекта Керра, примененного позднее в работах [30, 31], посвященных Н-комплексам со связью O—H...N.

С использованием указанного метода исследовано пространственное строение Н-комплексов индола и его неконденсированного аналога — пиррола с рядом N-содержащих оснований (Н-связь типа NH...N) [32]. На примере пиррола и пиридина рассмотрены три наиболее вероятные пространственные структуры комплексов 1 : 1 (см. рис. 2). В первой структуре (а) Н-связь лежит на прямой, которая соединяет оси симметрии,

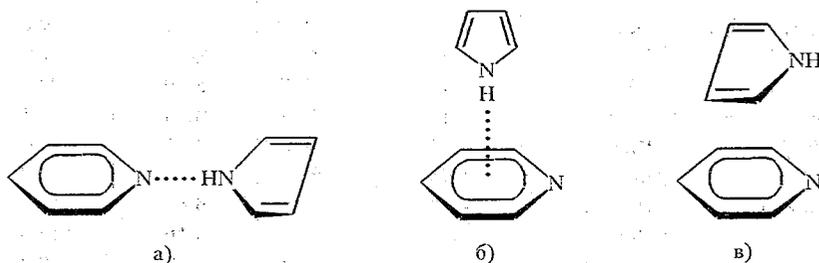


Рис. 2

лежащие в плоскостях циклов пиридина и пиррола, во второй структуре (б) связь $\text{NH}\dots\pi$ перпендикулярна плоскости протоноакцептора. Отмечается возможность наличия и третьей структуры (в), когда плоскости компонентов комплекса параллельны. Однако преобладающей является вторая структура, что ранее предполагалось в работе [33]. Из приведенных работ следует, что в растворе могут одновременно присутствовать комплексы за счет двух типов взаимодействия: 1) неподеленной пары электронов атома азота основания с группой NH кислоты и 2) группы NH кислоты с π -системой основания. При этом относительное содержание комплексов второго типа растет с понижением pK_a основания и увеличением его π -системы. Последнее было подтверждено и при исследовании комплексов индола с производными анилина [34].

Известен ряд работ, в которых сопоставлены параметры комплексообразования индола и карбазола (а иногда и пиррола) с одними и теми же растворителями. Так, методом ИК спектроскопии были изучены комплексы (1 : 1), образованные пирролом, индолом и карбазолом с рядом сульфонов (в растворе CCl_4 при 15...45 °С) и получены их термодинамические характеристики, приведенные в табл. 5 [35]. Как следует из этих данных, в системах карбазола (донора протона группы NH) с рассматриваемыми сульфонами проявляется более сильное взаимодействие, чем у остальных членов ряда. Этот эффект наблюдался и авторами работы [36], в которой методом калориметрии изучалась энтальпия растворения индола и карбазола в ряде полярных растворителей. В работе подчеркивается, что для этих соединений характерно образование как π -комплексов (за счет π -электронов гетероцикла), так и H -связи за счет группы NH . Авторами отмечается, что энтальпия взаимодействия карбазола с рядом полярных растворителей (ацетонитрил, гексаметапол, N -метилпирролидон, N,N -диметилацетамид) превосходит энтальпию взаимодействия индола с этими же растворителями за счет образования более стабильных π -комплексов. Однако энтальпия взаимодействия, обусловленная образованием H -связи между этими растворителями и индолом, на 15...30% выше, чем с карбазолом, что свидетельствует о более сильной протондонорной способности индола по сравнению с карбазолом. Это обстоятельство подтверждается результатами работы [37], в которой методом ИК спектроскопии было изучено взаимодействие индола и карбазола с тетрагидрофураном и бензолом (в виде разбавленных растворов в CCl_4). Кроме того, на основе данных об изменении интегральной интенсивности установлено, что в системах с бензолом или

Таблица 5

Термодинамические константы комплексов пиррола, индола и карбазола с некоторыми сульфонами в растворе при 25 °С (1 : 1) [35]

Акцепторы протона	Доноры протона	Термодинамические константы			
		K_c л/моль	$-\Delta H_K$ кДж/моль	$-\Delta G_K$ кДж/моль	$-\Delta S_K$ Дж/моль·К
N,N-Диметилметан-сульфонамид	Пиррол	4,65	7,94	3,81	13,8
	Индол	6,16	8,86	4,51	14,6
	Карбазол	9,19	12,70	5,49	24,2
N,N-Диметилбензо-сульфонамид	Пиррол	4,18	7,36	3,53	11,5
	Индол	5,37	8,00	4,16	12,9
	Карбазол	6,78	10,40	4,75	18,8
Дифенилсульфон	Пиррол	4,44	7,49	3,69	12,7
	Индол	5,36	7,13	4,16	15,0
	Карбазол	6,60	10,80	4,79	20,2

Таблица 6

Термодинамические параметры комплексов гетероциклов с дибензилсульфоксидом (1 : 1) при 25 °С [17]

Гетероциклические соединения	Термодинамические параметры		
	$-\Delta H_K$, кДж/моль	$-\Delta G_K$, кДж/моль	$-\Delta S_K$, Дж/моль·К
Пиррол	14,4	5,82	28,7
Индол	14,5	7,05	24,9
Карбазол	16,4	7,96	28,2

тетрагидрофураном индол обладает более высокой протонодонорной способностью, чем карбазол.

Необходимо отметить еще две работы, в которых сопоставлены параметры комплексообразования всех гетероциклов. Так, методом ИК спектроскопии (в растворе CCl_4) изучено комплексообразование пиррола, индола и карбазола с дибензилсульфоксидом и на основании изменения интенсивности полос валентных колебаний ОН или групп NH в ИК спектрах рассчитаны термодинамические параметры комплексов [17] (см. табл. 6). Тем же методом изучено комплексообразование указанных гетероциклов с N,N-диметил-4-толуолсульфонамидом и N,N-диметил-4-толуолсульфинамидом [38]. Параметры комплексов (1 : 1), рассчитанные по данным спектров, представлены в табл. 7.

Как следует из данных табл. 5—7, термодинамические характеристики комплексообразования пиррола, индола и карбазола с различными

Таблица 7

Параметры комплексообразования гетероциклов с N,N-диметил-4-толуолсульфонамидом и N,N-диметил-4-толуолсульфинамидом (1 : 1) при 25 °С [38]

Гетероциклы	Термодинамические параметры					
	N,N-диметил-4-толуолсульфонамид			N,N-диметил-4-толуолсульфинамид		
	$-\Delta H_K$, кДж/моль	$-\Delta G_K$, кДж/моль	$-\Delta S_K$, Дж/моль·К	$-\Delta H_K$, кДж/моль	$-\Delta G_K$, кДж/моль	$-\Delta S_K$, Дж/моль·К
Пиррол	7,85	3,83	13,5	12,2	5,04	24,0
Индол	9,77	4,45	17,8	13,7	6,03	25,7
Карбазол	11,30	5,26	20,3	15,5	7,01	28,4

Таблица 8

Термодинамические параметры комплексов карбазола с рядом акцепторов электронов (1 : 1) [40]

Акцепторы электронов	Термодинамические параметры		
	K_c , л/моль	$-\Delta H_K$, кДж/моль	$-\Delta G_K$, кДж/моль
I	28,1	8,4	21,4
II	2,5	2,7	12,1
III	13,7	6,7	13,0
IV	5,9	4,4	12,3

Энтальпия комплексообразования карбазола с некоторыми растворителями (1 : 1) [44]

Органические растворители	Энтальпия комплексообразования ($-\Delta H_K$), кДж/моль
Тetraгидрофуран*	$18,0 \pm 1,7$
DMFA	$26,4 \pm 2,1$
Трибутилфосфат	$28,5 \pm 2,1$
Гексаметапол*	$30,6 \pm 1,7$

* Данные для этих веществ совпадают с результатами работы [49], полученными при снятии спектров поглощения растворов в гексане.

полярными соединениями изменяются сходным образом. Наиболее сильное взаимодействие характерно для карбазола. Очевидно, в этих системах проявляются два ранее упомянутых типа межмолекулярного взаимодействия (Н-связь за счет группы NH и π -комплекс за счет π -электронов гетероцикла).

Ряд исследований по Н-комплексобразованию гетероциклов с полярными веществами посвящен только карбазолу. Так, в работе [39] рассмотрено комплексообразование карбазола с бензохиноном (1 : 1) при 77 К (получены спектры испускания комплексов в углеводородном и в полярном растворителях). Авторами найдено, что при этом комплексообразовании (см. рис. 3) $-\Delta H_K = 12,14 \pm 2,1$ кДж/моль (в смеси неполярных растворителей метилциклогексан—изопентан) и $-\Delta H_K = 9,17$ кДж/моль (в смеси спирт—эфир). Исследованы спектры поглощения (в дихлорэтане) комплексов карбазола с 2,3-дихлор-5,6-дицианбензохиноном (I), тетрацианэтиленом (II), 9-дицианметилен-2,4,7-тринитрофлуореноном (III) и 2,4,7-тринитрофлуореноном (IV) [40]. Результаты расчета представлены в табл. 8.

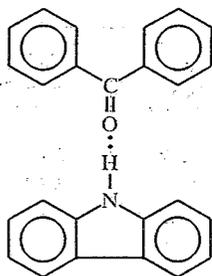


Рис. 3

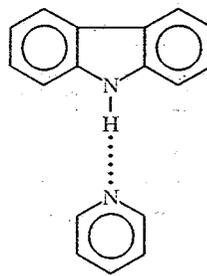


Рис. 4

В работе [41] исследовано комплексообразование карбазола с пиридином ($K_c = 12$ л/моль) и 2,6-диметилпиридином ($K_c = 13$ л/моль) в среде циклогексана (см. рис. 4). На основе данных ИК спектров установлена Н-связь (O...HN) в системах карбазола с тринитробензолом при 22 °С [42]. Изучено также Н-комплексобразование (1 : 1) карбазола с *l*-ксилолом ($-\Delta H_K = 6,28 \pm 2,1$ кДж/моль) и с 1,4-диоксаном ($-\Delta H_K = 8,37 \pm 2,1$ кДж/моль) [43].

В работе [44] изложены результаты спектрального определения энтальпии комплексообразования (1 : 1) карбазола с рядом известных растворителей (см. табл. 9), причем величины ΔH_K рассчитаны по данным изменения K_c в зависимости от температуры.

Термодинамические параметры комплексов карбазола и антрацена
(1 : 1) с некоторыми кислотами [45]

Кислоты	Термодинамические параметры			
	карбазол		антрацен	
	K_C , л/моль	$-\Delta G_K$, кДж/моль	K_C , л/моль	$-\Delta G_K$, кДж/моль
3,5-Динитробензойная кислота	2230	19,1	1160	17,5
2-Хлор-5-нитробензойная кислота	325	14,3	2960	19,8
2-Хлор-5-нитробензойная кислота	298	14,1	760	16,4
Пикриновая кислота*	635	15,6	955	16,6

* Параметры комплексов индола с пикриновой кислотой составляют: $K_C = 1140$ л/моль, $-\Delta G_K = 17,0$ кДж/моль [45].

Результаты спектрофотометрического (в среде метилэтилкетона) определения K_C для комплексов (1 : 1) карбазола и антрацена с рядом кислот (3,5-динитробензойной, 2-хлор-4-нитробензойной, 2-хлор-5-нитробензойной и пикриновой) представлены в табл. 10. В работе [45] отмечается, что хлорнитробензойные кислоты образуют комплексы за счет π, π -взаимодействия, а динитробензойная и пикриновая — за счет как π, π -систем, так и Н-связи. На возможность обоих типов межмолекулярного взаимодействия также указывается в работе [46], в которой изучалось комплексообразование карбазола и 9-этилкарбазола с толуолом, ацетоном, ДМФА и другими веществами.

Следует отметить работы, посвященные изучению растворимости карбазола в полярных растворителях и оценке величин K_C по этим данным. Так, изучена растворимость карбазола в чистых полярных растворителях и выявлена природа этого взаимодействия с помощью ИК спектроскопии [47]. Рассчитанные по приближенному уравнению значения K_C приводятся в табл. 11. Авторами отмечается, что растворимость карбазола в протон-акцепторных растворителях определяется, главным образом, прочностью образующихся Н-комплексов. Поэтому величины K_C можно использовать для оценки растворимости карбазола в таких растворителях. В работе [48] изучена растворимость карбазола в бинарных смесях дибутилового эфира с

Таблица 11

Приближенные значения растворимости карбазола и константы
стабильности комплексов с некоторыми растворителями [47]

Органические растворители	Приближенное значение растворимости X, мол. доли	Величина константы стабильности комплексов K_C , л/моль
Гексаметапол	0,28	142,0
ДМСО	0,14	22,0
ДМФА	0,16	24,3
N-Метилпирролидон	0,16	16,3
Циклогексанон	0,07	10,3
Метилэтилкетон	0,04	4,4
Тetraгидрофуран	0,07	2,3
Этилацетат	0,02	1,9
Ацетофенон	0,04	3,6
1,4-Диоксан	0,04	2,9

Константы устойчивости комплексов карбазола с дибутиловым эфиром (1 : 1) в различных углеводородах [51, 52]

Среда, углеводород	K_c , л/моль	Среда, углеводород	K_c , л/моль
<i>n</i> -Гексан	24	Циклооктан	25
<i>n</i> -Гептан	22	Изооктан	30
<i>n</i> -Октан	25	<i>n</i> -Гексадекан	24
Циклогексан	24	Сквалан	23
Метилциклогексан	26	<i>трет</i> -Бутилциклогексан	30

хлороктаном, хлортетрадеканом и хлорциклогексаном во всем диапазоне концентраций. Установлено наличие комплексов в растворах карбазола с этими соединениями, причем константы устойчивости комплексов карбазола с эфиром ($K_c = 24...25$ л/моль) на порядок выше констант комплексов карбазола с хлоралканами ($K_c = 2,0...3,0$ л/моль) при 25 °С.

Растворимость карбазола, антрацена и фенантрена в полярных растворителях различных химических классов изучена в работе [50]. Установлена более высокая селективность триметилфосфата и *N,N*-диметил-ацетамида по отношению к карбазолу, что авторы работы объясняют значительной поляризацией связей $P=O$ и $C=O$ в этих соединениях.

По данным растворимости карбазола в бинарных системах дибутилового эфира с различными углеводородами рассчитаны также константы стабильности комплексов (1 : 1) [51, 52], представленные в табл. 12.

Сольватации карбазола в бинарных растворителях посвящена работа [53], в которой рассмотрены результаты спектроскопического исследования комплексообразования карбазола в бинарных смесях *n*-гексана со спиртами, ацетоном и тетрагидрофураном — соединениями, обладающими различной полярностью и разными донорно-акцепторными свойствами. Для выявления отличий образующейся *H*-связи от диполь-дипольных взаимодействий в равных условиях авторами был исследован также *N*-метилкарбазол, который не способен к *H*-комплексообразованию. Расчетные данные приводятся в табл. 13.

Таким образом, как видно из рассмотренных работ по комплексообразованию с полярными веществами карбазола, равно как и индола, в литературе представлен достаточно обширный материал, охватывающий полярные вещества различных химических классов.

Таблица 13

Термодинамические параметры комплексов карбазола с некоторыми полярными веществами (1 : 1) в среде гексана* [53]

Полярные вещества	Параметры комплексов	
	K_c , л/моль	$-\Delta G_k$, кДж/моль
Тetraгидрофуран	7,6	5,02
Этиловый спирт	6,3	4,61
Метилловый спирт	5,2	3,98
Ацетон	4,3	3,35

* При концентрации до 10^{-6} моль/л.

Анализ комплексообразования индола и его метилзамещенных в растворах с органическими соединениями показывает, что наиболее инертными к этим гетероциклам из неполярных веществ являются углеводородные растворители, в частности *n*-гептан, а из исследованных полярных веществ более селективны к индолу моноэтаноламин, ДМСО, пирролидон-2.

Для селективного извлечения индола из смесей с ароматическими углеводородами нами [54] был предложен метод противоточной жидкостной экстракции двумя несмешивающимися растворителями — неполярным (*n*-гептан) и полярным, в качестве которого было предложено использовать моноэтаноламин или пирролидон-2, или ДМСО, или их смесь с водой. Этот метод с использованием системы гептан—моноэтаноламин для извлечения индола и метилиндолов из технических смесей был успешно проверен нами в масштабе стендовой установки непрерывного действия с насадочным колонным экстрактором [55]. Выход индола составил $\geq 95\%$. Извлечение индола и метилиндолов из экстрагента с получением индола высокой чистоты ($\geq 99\%$) проводилось методом ректификации [56]. Этот метод был развит в более поздних работах японских исследователей, которые повторили результаты, полученные в работах [54, 55], применив аналогичные экстракционные системы, в частности петролейный эфир—моноэтаноламин, C₅—C₁₀-алканы—сульфолан (с содержанием 20% воды), гексан—моноэтаноламин и гексан—ДМСО, гексан—метиловый спирт или глицоль (см. обзор [57]).

В работе [58] для извлечения индола из 8...12% фракции используют бинарный полярный растворитель на базе моноэтанолamina и *трет*-аллил-метилового эфира в сочетании с неполярным углеводородным растворителем.

Анализ данных о комплексообразовании карбазола подтверждает то обстоятельство, что карбазол может быть выделен из смесей с антраценом (и фенантроном) методами жидкостной экстракции двумя растворителями или путем экстрактивной кристаллизации.

Известен способ экстракции антраценкарбазольной смеси при 100 °С в системе уайт-спирит—N,N-диметилацетамид, содержащей 15...20% воды [59]. В результате получают 88% чистоты карбазол с выходом 96%. Другой способ этих же авторов [60] основан на использовании уайт-спирита в сочетании с N-метилпирролидоном, содержащим 10...15% (объемные доли) воды. Было предложено использовать эти растворители при массовом соотношении технический карбазол — уайт-спирит, равном 1 : 7...9, и N-метилпирролидон — технический карбазол в уайт-спирите — 3 : 1. Получен карбазол чистотой до 98% с учетом последующей перекристаллизации (выход 98,3%). Теми же исследователями [61] предложен усовершенствованный способ, также основанный на применении N,N-диметилацетамида (содержащего 15...20% воды): карбазол получают чистотой 98% при степени извлечения $\geq 98\%$ с учетом перекристаллизации.

Известен экстракционный метод разделения смесей карбазола с антраценом с использованием других смешанных растворителей: ДМСО— ϵ -капролактam и N-метилпирролидон— ϵ -капролактam—вода, причем экстракцию также сочетают с перекристаллизацией [62, 63]. Взаимодействие карбазола и антрацена с рядом селективных растворителей рассмотрено в работе [64]. В другой работе этих авторов [65] показана принципиальная возможность разделения смесей карбазола и антрацена экстрактивной кристаллизацией с 1,3-диметилимидазolidоном-2, который, по мнению авторов работы, более эффективен, чем N-метилпирролидон.

Приведенные примеры показывают практическую возможность использования данных о комплексообразовании в растворах для поиска и выбора селективных растворителей с целью извлечения ценного гетероциклического сырья из промышленных фракций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Литвиненко М. С. Химические продукты коксования. — Киев: Техника, 1974. — 220 с.
2. Асланова Л. Н., Кованько Ю. А., Маркус Г. А., Терентьев В. Х. // Кокс и химия. — 1978. — № 4. — С. 34.
3. Физические методы в химии гетероциклических соединений / Под ред. А. Р. Катрицкого. — М.; Л.: Химия, 1966. — 688 с.
4. Арнет Э. М. // Современные проблемы физической органической химии. — М.: Мир, 1967. — С. 195.
5. Иогансен А. В. // ДАН. — 1965. — Т. 154. — С. 610.
6. Иогансен А. В., Куркчи Г. А., Фурман В. М. // Ж. прикл. спектроскопии. — 1974. — № 6. — С. 1036.
7. Куркчи Г. А. // Ж. прикл. спектроскопии. — 1967. — № 6. — С. 829.
8. Dunken H., Fritzsche H. // Z. Chem. — 1962. — Bd 2. — N 12. — S. 379.
9. Spencer J. N., Glein J. E., Blevins C. H. // J. Phys. Chem. — 1979. — Vol. 83. — P. 2615.
10. Werner R. L., Quinn J. M., Haken J. K. // Spectrochim. acta. — 1982. — Vol. A38. — P. 887.
11. Martinaud M., Kadiri A. // Chem. Phys. — 1978. — Vol. 28. — P. 473.
12. Cazeau-Dubroca C., Dupuy F., Martinaud M., Lopez C. // Chin. Phys. Lett. — 1973. — Vol. 23. — P. 397.
13. Strickland E. H., Billups C., Kay E. // Biochemistry. — 1972. — Vol. 11. — P. 3657.
14. Chignell D. A., Gratzel W. B. // J. Phys. Chem. — 1968. — Vol. 72. — P. 2934.
15. Луцкий А. Е., Гончарова Е. И. // Ж. физ. химии. — 1967. — № 3. — С. 538.
16. Hiromath S. P., Hosmane R. S. // Advances in Heterocyclic Chemistry / Ed. A. R. Katritzky, A. J. Boulton. — N. Y.; L.: Acad. Press, 1973. — Vol. 15. — P. 278.
17. Ruostesuo P., Karjalainen J. // Acta Chem. Scand. — 1982. — Vol. 36A. — P. 273.
18. Dubin P., Jordon R. // Biopolymers. — 1975. — Vol. 14. — P. 2435.
19. Alexander M., Rigny P. // Mol. Cryst. and Liquid Cryst. — 1972. — Vol. 17. — P. 19.
20. Hanson A. W. // Acta Crystal. — 1964. — Vol. 17. — P. 559.
21. Laurie A., Laurie M., Gruger A., Fakhy S. // Spectrochim. acta. — 1980. — Vol. 26. — P. 85.
22. Умецкая В. Н., Коновалов Л. В. // Биофизика. — 1981. — Т. 26. — С. 773.
23. Умецкая В. Н., Трубина Е. Л., Артамонова О. М. // Ж. прикл. спектроскопии. — 1984. — Т. 40. — С. 222.
24. Великая Е. Н., Остапенко Н. И., Пучковская Г. А., Шпак М. Т. // Укр. физ. журнал. — 1984. — Т. 29. — С. 686.
25. Чартов Э. М., Зарецкий М. И., Плахотник В. А., Голуб В. Б., Яковлев И. П., Янчевская Т. В., Тайц С. З. // ЖОХ. — 1984. — № 6. — С. 1396.
26. Пальм В. А. Введение в теоретическую органическую химию. — М.: Химия, 1974. — 446 с.
27. Abraham M. H., Duce P. P., Morris C., Taylor P. J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. — 1987. — Vol. 83. — P. 2867.
28. Tucker C. W., Walker S. // J. Phys. Chem. — 1970. — Vol. 74. — P. 1270.
29. Baraton M. J. // J. Mol. Struct. — 1971. — Vol. 10. — P. 231.
30. Булгаревич С. Б., Болотников В. С., Осипов О. А. // ЖОХ. — 1977. — Т. 47. — С. 139.
31. Булгаревич С. Б., Болотников В. С., Мовшиович Д. Я., Шейнкер В. Н., Осипов О. А., Гарновский А. Д. // ЖОХ. — 1978. — Т. 48. — С. 1824.
32. Козаченко П. Н., Булгаревич С. Б., Мовшиович Д. Я., Коган В. А., Осипов О. А. // ЖОХ. — 1982. — Т. 52. — С. 670.
33. Gomel M., Lumbroso H. // Bull. Soc. Chim. France. — 1962. — N. 11—12. — P. 2206.
34. Козаченко П. Н., Булгаревич С. Б., Мовшиович Д. Я., Коган В. А., Осипов О. А. / Ростов.-на-Дону ун-т. — 1980. — 19 с. — Деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкассы 30.01.81. № 109хп-Д81.
35. Karjalainen J., Ruostesuo P. // Finn. Chem. Lett. — 1981. — N 5—6. — P. 56.
36. Кричман Е. С., Гайле А. А., Семенов Л. В. // ЖОХ. — 1991. — Т. 61. — С. 694.
37. Thyagarajan G., Rao D. // Z. phys. Chem. (DDR). — 1974. — Bd 255. — S. 97.
38. Ruostesuo P., Karjalainen J. // Z. Phys. Chem. (BRD). — 1981. — Bd 127. — S. 139.
39. Spencer T. S., O'Donnell C. M. // J. Amer. Chem. Soc. — 1972. — Vol. 94. — P. 4846.
40. Ong E. L., Sambhi M. S. // J. Phys. Chem. — 1979. — Vol. 76. — P. 2102.
41. Martin M. M., Ware W. R. // J. Phys. Chem. — 1978. — Vol. 82. — P. 2770.
42. Mitewicz A., Sworakowski J., Williams D., Cameron D., Umemura J. // Spectrochim. acta. — 1985. — Vol. A41. — P. 1305.
43. Mikolajczyk J., Szczerpaniak K. // Roczn. Chem. — 1975. — Vol. 49. — P. 425.
44. Meister T. G., Klyndukhov V. P. // Adv. Mol. Relax and Interact. Processes. — 1978. — Vol. 13. — P. 107.
45. Кондратов В. К., Липатова Л. Ф., Русьянова Н. Д. // Ж. прикл. химии. — 1989. — Т. 62. — С. 2403.
46. Рогачева С. С., Сироткина Е. Е. / Томский политехн. ин-т. — 1982. — 10 с. — Деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкассы 25.11.82. — № 1270хп-Д82.
47. Суров Ю. Н., Черный А. В., Александров В. В., Вайль Е. И. // Укр. хим. журнал. — 1982. — Т. 48. — С. 917.
48. Mc Cargar J. W., Acree W. E. // J. Solut. Chem. — 1989. — Vol. 18. — P. 151.

49. *Клиндухов В. П., Мейстер Т. Г., Демина И. М.* // Молекулярная спектроскопия. — Л.: Ленингр. ун-т, 1975. — Вып. 3. — С. 159.
50. *Ли И. Ф., Гайле А. А.* / Ред. Ж. прикл. химии. — Л., 1986. — С. 75. — Деп. в ВИНТИ 25.04.86. — № 3079-В.
51. *Mc Cargar J. W., Acree W. E.* // J. Pharm. Sci. — 1987. — Vol. 76. — P. 572.
52. *Acree W. E., Zvaigzne A. J., Tucker Sh. A.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. — 1990. — N 2. — P. 307.
53. *Некрасов В. В., Волкова Л. В.* // Ж. физ. химии. — 1993. — Т. 67. — С. 2190.
54. А. с. 598889 СССР / *Зарецкий М. И., Чартов Э. М., Голуб В. Б., Тайц С. З., Кононов И. Ф., Подоляк В. Г., Усышкина И. В.* // Б. И. — 1978. — № 11. — С. 75.
55. *Зарецкий М. И., Чартов Э. М., Голуб В. Б., Тайц С. З.* // Кокс и химия. — 1981. — № 5. — С. 37.
56. *Зарецкий М. И., Чартов Э. М., Голуб В. Б., Тайц С. З.* // Кокс и химия. — 1986. — № 12. — С. 32.
57. *Зарецкий М. И.* // Кокс и химия. — 1993. — № 11—12. — С. 33.
58. *Plesnar M., Zuborak K.* // 405th Event. Eur. Fed. Chem. Eng. — Budapest, 1989. — Vol. 2. — P. 175.
59. А. с. 692820 СССР / *Кипоть С. И., Литвиненко М. С., Марков В. В., Рок А. А., Давидян Д. П.* // Б. И. — 1979. — № 39. — С. 55.
60. А. с. 692821 СССР / *Рок А. А., Кипоть С. П., Кузнецова Л. С., Давидян Д. Н., Бородин В. И., Мордсон М. Г., Моисеенко Б. И.* // Б. И. — 1981. — № 5. — С. 82.
61. А. с. 819073 СССР / *Кипоть С. И., Рок А. А., Давидян Д. И., Кузнецова Л. С., Мордсон М. Г., Моисеенко Б. И., Гончар О. И., Диденко Л. И., Белый Г. И.* // Б. И. — 1981. — № 13. — С. 93.
62. *Черный А. В., Александров В. В., Вайль Е. И.* // Тез. докл. XIII Укр. республ. конф. по физ. и хим. — Одесса: Книжное изд-во, 1980. — С. 269.
63. А. с. 891607 СССР / *Белов К. А., Назаров В. Н., Вайль Е. И., Черный А. В.* // Б. И. — 1981. — № 47. — С. 100.
64. *Кричман Е. С., Гайле А. А., Семенов Л. В.* // Ж. прикл. химии. — 1988. — Т. 61. — С. 2492.
65. *Кричман Е. С., Гайле А. А., Семенов Л. В.* // Ж. прикл. химии. — 1989. — Т. 62. — С. 1323.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского РАН,
Москва 117913

Поступило в редакцию 27.03.95