

## **Краун-эфиры: методы синтеза и химические свойства**

**Артемов Иван Ильич**

Химия

*10 класс, МАОУ СОШ № 146 с углубленным изучением математики, физики, информатики», г. Пермь.*

*Научный руководитель: Степанян Юлия Геворковна, МАОУ СОШ № 146 с углубленным изучением математики, физики, информатики», г. Пермь, к.х.н.*

## **Краун-эфиры: методы синтеза и химические свойства**

**КРАУН-ЭФИРЫ** (краун-соединения), макрогетероциклические соединения, содержащие в цикле свыше 11 атомов, из которых не менее 4– гетероатомы (O, N, S), связанные между собой этиленовыми мостиками. Молекулы краун-соединений имеют конформацию короны, что и определило назв. веществ этого класса (от англ. crown– корона). Впервые синтезированы Ч. Педерсеном в 1967. За открытие и исследование свойств макрогетероциклических соединений Ч. Педерсену, Д. Краму и Ж. М. Лену присуждена Нобелевская пр. (1987).

**Актуальность:** Краун-эфиры используются для концентрирования, разделения, очистки и регенерации металлов, в том числе редкоземельных; к тому же краун-эфиры необходимы для создания многих лекарственных препаратов. Именно поэтому так важно понимать, что такое краун-эфир и уметь их различать.

**Целью** нашей работы является определение краун-эфиров и их отличий от прочих химических соединений

Для этого мы поставили следующие **задачи:**

- Изучить общую формулу краун-эфиров;
- Разобраться в устройстве номенклатуры краун-эфиров;
- Выявить способы получения краун-эфиров;
- Установить химические свойства краун-эфиров.

**Предметом** исследования являются различные научные статьи, посвящённые описанию краун-эфиров.

**Методы исследования:** При написании работы были использованы следующие *методы*:

- Изучение и анализ интернет-источников. Посещение ряда интернет-статей с информацией про краун-эфиры; выбор наиболее значимой информации из каждого ресурса;
- Синтез полученной информации. Сортировка отобранных данных; объединение выявленных знаний в смысловые блоки; составление выводов (умозаключений) на основе приобретённых аспектов понимания темы.

### **Введение**

**КРАУН-ЭФІРЫ** (краун-соединения), макрогетероциклические соединения, содержащие в цикле свыше 11 атомов, из которых не менее 4– гетероатомы (O, N, S), связанные между собой этиленовыми мостиками. Молекулы краун-соединений имеют конформацию короны, что и определило назв. веществ этого класса (от англ. crown– корона). Впервые синтезированы Ч. Педерсеном в 1967. За открытие и исследование свойств макрогетероциклических соединений Ч. Педерсену, Д. Краму и Ж. М. Лёну присуждена Нобелевская пр. (1987) [1].

Краун-эфиры (краун-соединения) — макрогетероциклические соединения, содержащие в своих циклах более 11 атомов, из которых не менее четырёх — гетероатомы, которые связаны между собой этиленовыми мостиками.

Как правило, гетероатомом является атом кислорода. Если один или несколько атомов кислорода заменены атомами азота или серы, то соответствующие соединения называются соответственно азакраун- или тиакраун-эфирами. Если краун-эфиры конденсированы с бензольными или циклогексановыми кольцами, то они относятся к бензокраун- или циклогексанкраун-эфирам. Получены краун-эфиры, содержащие в цикле атомы P, Si, As, а также амидные, сложноэфирные и некоторые другие функциональные группы.

### Номенклатура краун-эфиров:

В тривиальных названиях краун-эфиров общее число атомов в цикле и число гетероатомов обозначают цифрами, которые ставят перед и после слова «краун». Согласно ИЮПАК краун-эфиры представляются как производные циклических углеводородов (рис.1):

- формула I — 12-краун-4; (1,4,7,10-тетраоксациклододекан)
- формула II — 1,10-диаза-18-краун-6; (4,7,13,16-тетраокса-1,10-диазациклооктадекан)
- формула III — 1,7-дитиа-15-краун-5
- формула IV — дибензо-18-краун-6
- формула V — циклогексано-15-краун-5 [1, 2, 3]

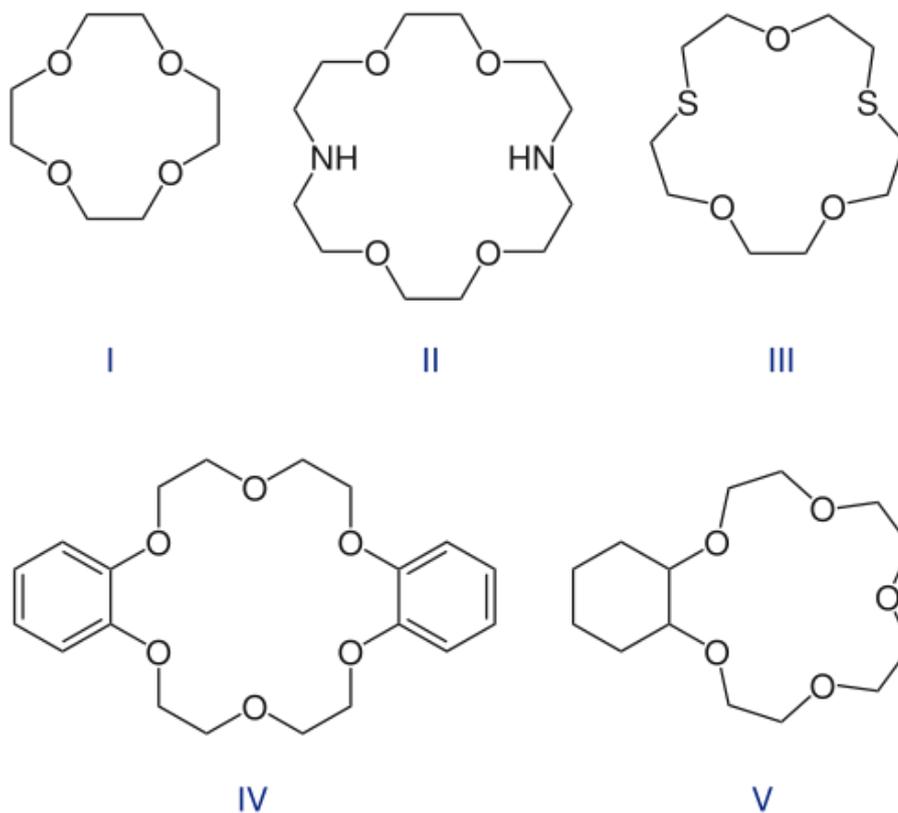


Рисунок 1 — номенклатура краун-эфиров

### **Физические свойства:**

Краун-эфиры являются вязкими жидкостями или кристаллическими веществами, хорошо растворимыми в большинстве органических растворителей и плохо растворимыми в воде. Их химические свойства зависят от природы гетероатомов и функциональных групп в цикле.

### **Методы синтеза краун-эфиров**

Краун-эфиры получают конденсацией дигалогеналканов или диэфиров *n*-толуолсульфокислоты с полиэтиленгликолями в тетрагидрофуране, 1,4-диоксане, диметоксиэтаноле, диметилсульфоксиде, *трет*-бутаноле в присутствии оснований (гидриды, гидроксиды, карбонаты); внутримолекулярной циклизацией монотозилатов полиэтиленгликолей в диоксане, диглиме или тетрагидрофуране в присутствии гидроксидов щелочных металлов, а также циклоолигомеризацией этиленоксида в присутствии  $\text{BF}_3$  и борофторидов щелочных и щелочноземельных металлов.

Азакраун-эфиры получают ацилированием ди- или полиаминов с частично защищёнными аминогруппами хлорангидридами дикарбоновых кислот с последующим восстановлением образующихся макроциклических диамидов; алкилированием дитозилдиаминов дигалогенпроизводными или дитозилатами гликолей в присутствии гидридов или гидроксидов щелочных металлов.

Тиакраун-эфиры получают из тиааналогов полиэтиленгликолей аналогично обычным краун-эфирам или алкилированием дитиолов дигалогенидами или дитозилатами в присутствии оснований [2,3].

### **Химические свойства краун-эфиров**

Краун-эфиры образуют устойчивые липофильные комплексы с катионами, особенно щелочных и щелочноземельных. При этом катион металла включается во внутримолекулярную полость краун-эфира и удерживается благодаря ион-дипольному взаимодействию с гетероатомами (рис. 2). Наиболее устойчивы

такие комплексы, у которых размер иона металла близок к размеру полости молекулы краун-эфира. Комплексы, в отличие от образующих их неорганических солей, часто растворимы в органических растворителях, что позволяет создать гомогенную среду для многих химических реакций (например, как окислитель используется раствор перманганата калия в бензоле в присутствии краун-эфиров — «пурпурный бензол»). За счет высокой стабильности комплексного иона возможно существование таких необычных соединений щелочных металлов как алкалиды и электриды [2,3].

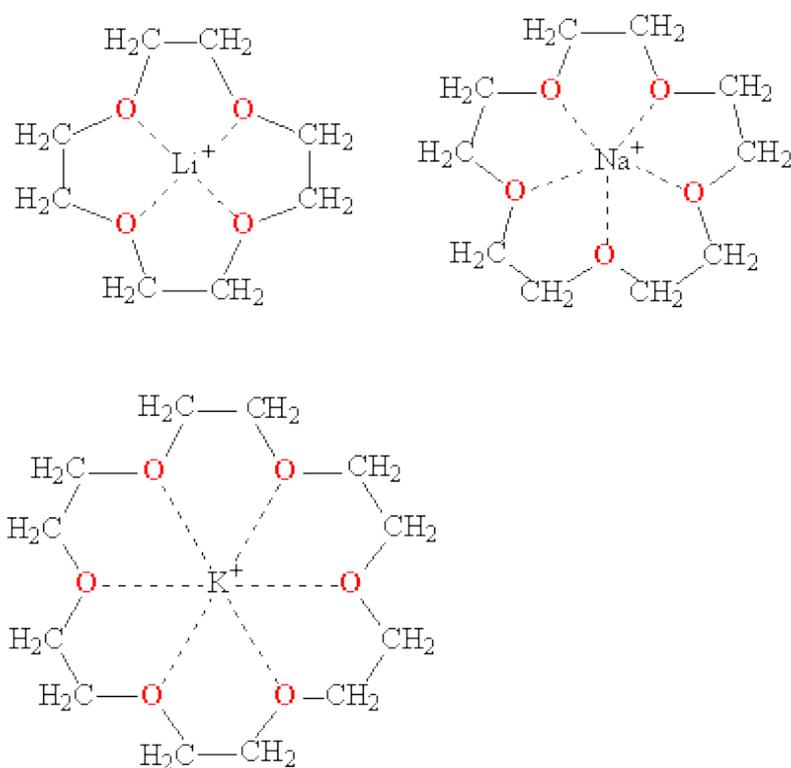


Рисунок 2 - Химические свойства краун-эфиров

### Выводы

В результате проведения этой работы

- было установлено, что краун-эфиры – крупные циклические молекулы (макроциклы), которые состоят из чередующихся этиленовых мостиков –CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>– и гетероатомов (O, N, S);
- была изучена общая формула краун-эфиров и их строение;
- было рассмотрено устройство номенклатуры краун-эфиров;
- были выявлены способы получения краун-эфиров;
- были установлены химические свойства краун-эфиров.

Значимость и актуальность заключается в широком применении краун-эфиров в области медицины (лекарственные препараты, пестициды, антидоты) и использовании краун-эфиров для концентрирования, разделения, очистки и регенерации металлов. Тем самым, осведомлённость об краун-эфирах находит своё отражение в повседневном мире.

#### **Список использованных источников**

1. Википедия [электронный ресурс]. - Режим доступа: <https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D1%80%D0%B0%D1%83%D0%BD-%D1%8D%D1%84%D0%B8%D1%80%D1%8B> (дата обращения 20.11. 2022).
2. Михаил Левицкий. Энциклопедия Кругосвет [электронный ресурс]. - Режим доступа: [https://www.krugosvet.ru/enc/nauka\\_i\\_tehnika/himiya/KRAUN-EFIRI.html](https://www.krugosvet.ru/enc/nauka_i_tehnika/himiya/KRAUN-EFIRI.html) (дата обращения 20.11. 2022).
3. О. Б. Рудаков. Большая российская энциклопедия [электронный ресурс]. - Режим доступа: <https://bigenc.ru/chemistry/text/2108153> (дата обращения 20.11. 2022).