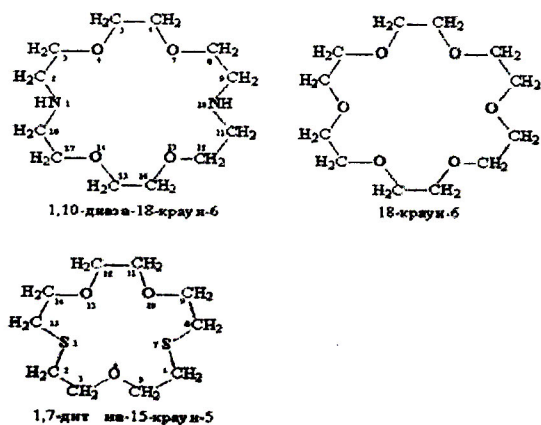


KRAUN EFİRLƏRİN QURULUŞU, XASSƏLƏRİ VƏ TƏTBİQ SAHƏLƏRİ

X.F. Bağırova, E.Ə. Abdullayeva

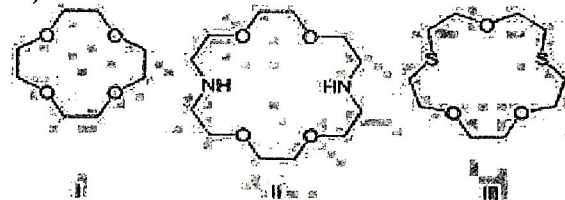
Bakı Dövlət Universiteti
bagirovax19@gmail.com

Kraun efirlər tərkibində metilen zvenoları (-CH₂-CH₂-) ilə yanaşı bəzi hallarda N və S ilə əvəz oluna bilən oksigen atomları saxlayan makrotsikllərdir. Son illərdə kraun efirlərin sintezi və öyrənilməsi üzvi kimyanın inkişafında ən parlaq səhifələrindən biri olmuşdur. Bu sinif makrotsiklik birləşmələrin ilk nümayəndəsi dibenzo-18-kraun-6 ilk dəfə Ç.Pedersen (ABŞ) tərəfindən 1967-ci ildə sintez edilmişdir. Bu yeni sinif birləşmələrin kəşfinə görə O, 1987-ci ildə Nobel mükafatına layiq görülmüşdür. O, kauçuk neft yağları rezin materialları üçün müxtəlif stabilizatorların xassələrini öyrənərkən stabilizatorların antioksidantlarla parçalanmasının qarşısını almaq üçün VO₂⁺ dezaktivatoru sintez edərkən kənar məhsul kimi 12 karbon və 6 oksigendən ibarət tsikl ayırdı ki, bunun nəticəsində Pedersen ümumi sayı 60-a yaxın olan 4-20 atom oksigen saxlayan 12- 60 üzvlü ölçütlü tsikillər sintez etmişdir. Alınmış bu makrotsikllərin öz boşluqlarında metal kationlarını tutmaq kimi möcüzəli xüsusiyyətlərinin olması faktı ilə əlaqədar olaraq "tacladırmıq" sözündən istifadə edərək Pedersen bu birləşmələrə kraun birləşmələr adı vermişdir. (ing. crown-tac). D.Kram tərəfindən "qonaq-sahib" konsepsiyasının işlənilib hazırlanması kraun efirlərin geniş tətbiqinə şərait yaratdı. Kraun efirlərin alınması eksperimental kimyanın imkanlarını sürətlə genişləndirdi. Beləliklə, üzvi mühitdə qeyri-üzvi birləşmələrin keçirilməsi və onlar əsasında müxtəlif reaksiyaların aparılmasına imkan yaratdı. Formal olaraq bütün kraun efirləri heterotsiklik birləşmələrin qeyri-adi xassələri, onları sərbəst bir sinif kimi ayırmağa imkan yaradır ki, bununla əlaqədar olaraq onları adlandırmaq məqsədilə xüsusi qaydalardan istifadə olunur. Adlandırmada "kraun" sözünün əvvəlindəki rəqəm tsikldə olan atomların sayını, axırında olan rəqəm isə heteroatomların O, N və S (şək.1) sayını göstərir.



Şəkil 1. Tipik kraun efirlərin struktur formulu və nomenklaturası

Bəzən bir və daha çox atomu oksigen azot və ya kükürd atomu ilə əvəz olunarsa, alınmış birləşmələr uyğun olaraq azokraun efir, ya da tiakraun efir adlanır. Əgər kraun efir benzol və ya tsiklo heksan həlqələri ilə kondensləşmişsə onlar benzokraun efir- və ya tsikloheksan kraun efirə aid edilir. Tsiklində P, Si, As və eləcə də amid, mürəkkəb efir və bir çox başqa funksional qruplar saxlayan kraun efirlər alınmışdır (şək.2).

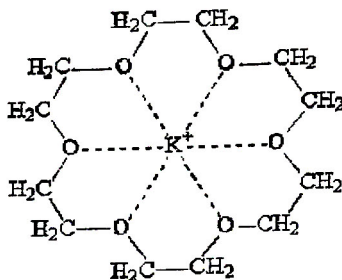


I-12-kraun-4 (1, 4, 7, 10 tetraoksatsiklododekan)

II-1, 10-diazo-18-kraun-6; (4, 7, 13, 16-tetraoksa-1, 10 diazo tsiklooktadekan)

III-1, 7-ditia-15-kraun-5

Kraun efirlərinin nomenklaturasında tsikldə O atomlarının olduğu göstərilir, sadəcə başa düşülür. Lakin digər heteroatomun tsikldə olması və sayı qeyd olunur. Məs., azakraun-, tiakraun- efirlər əvvəlcədən tsikldə olan bütün atomlar nömrələyərək indeks şəklində heteroatomun vəziyyəti qeyd olunur. Kraun efirlər tərkibində sadə efirlərə xas olan C-O-C fraqmenti və eləcə də aminlərə xas olan C-NH-C amin fraqmenti və tioefirlərə xas olan C-S-C fraqmenti saxlayır. Kraun efirlər özlü maye və ya kristallik maddədir, əksər üzvi həlledicilərdə yaxşı həll olur, suda pis həll olur. Onların kimyəvi xassələri tsikldə olan funksional qrupların və heteroatomların təbiətindən asılı olur. Kraun efirlər metalların kationları ilə əsasən qələvi və qələvi torpaq metalları ilə davamlı lipofil komplekslər yarada bilir. Bu zaman metal kationları kraun efirlərin daxili molekulyar boşluğuna daxil olaraq heteroatomlarla ion-dipol qarşılıqlı təsirinə əsasən tutulur. Bu komplekslərdən ən davamlısı metalın ion radiusunun ölçülərinin kraun efir molekulu boşluğunun ölçülərinə uyğun olan komplekslərdir. Bu komplekslər əmələ gələn duz qeyri-üzvi duz komplekslərindən fərqli olaraq üzvi birləşmələrdə yaxşı həll olurlar, bu isə bir çox kimyəvi reaksiyalar üçün homogen mühit yaratmaq imkanına malikdir. Məs., kalium permanqanatın bəmzoldakı məhlulu kraun-efir iştirakı ilə oksidləşdirici kimi istifadə olunur. Bu sinif birləşmələrin xarakter xüsusiyyəti onların (O, N və kükürdün) elektron cütləri hesabına kompleks əmələ gətirməsidir. Kraun efirlərdə tsiklin ölçüsünü dəyişməklə uyğun olaraq daxili boşluğun ölçüsünü metal ionlarının ölçüsünə uyğun dəyişmək olar. Belə ki, məs., 12-kraun-4 əsasən Li⁺ kationlarını 15-kraun-5 Na⁺ kationlarını, 18-kraun-6 kalium kationlarını öz boşluğunda tuta bilir (şək.3).



Kraun efirlər metalların və nadir torpaq elementlərinin qatılaşdırılması, ayrılması, təmizlənməsi, regenerasiyası üçün nuklidlərin, enantomerlərin ayrılması üçün, dərman preparatlarının antidotların, pestisidlərin alınmasında ion-selektiv elektrodların və maye membran daşıyıcıların hazırlanmasında, anionlar iştirakı ilə reaksiyalarda katalizator kimi istifadə olunur. Bir sıra kraun efirlər dərman preparatlarının gözün selikli qişası vasitəsilə nüfuzluluğunu artırmaq məqsədilə istifadə olunur. Tetaza kraun efir tsiklində bütün O atomları N ilə əvəz olunmuşdur və müvafəqiyətlə maqnit rezonansı tomoqrafiyasında kontrast maddə kimi tətbiq olunur. Müəyyən edilmişdir ki, kraun efirləri maye membran daşıyıcıları kimi tətbiq zamanı öz konformasiyalarını dəyişə bilirlər və bu zaman molekul daxili boşluğun ölçüləri dəyişir bu isə təyinatı maneçilik törədir. Bunun qarşısını almaq üçün onların funksional əvəz olunmuş törəmələri alınmışdır. Kraun efirlərə asan polimerləşən fraqmentlər daxil etməklə oliqomer və polimer kraun efirlər sintez edilmiş və tətbiq sahələri öyrənilmişdir. Bu isə kraun efirlər kimyasının II inkişaf mərhələsi adlandırılır. Akril-, metakril-, epoksi-, flüoreniloksi əvəz olunmuş kraun efirlər alınmış və onların radikal və ion mexanizmi üzrə polimerləşməsi öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, flüoreniloksi kraun efir butanolun antipodlara ayrılmasında akril- və metakril- kraun efirlər əsasında alınan oliqomerlər isə qələvi, qələvi torpaq metallarının, radionuklidlərin, keçid dövrü metallarının Azərbaycan neftlərindən və lay sularından ayrılması üçün tətbiq olunur. Son zamanlar Lenqmür-Blodjet texnologiyasının ən perspektiv materialları kimi fülleren və kraun efirlərindən istifadə olunur. Məlumdur ki, karbonun 4-cü allotropik şəkildəyişməsi olan fullerenlər maraqlı fiziki xassələrə malikdirlər. Onların yarımqeçiricilik və keçiricilik xassələri, kraun efirlərin isə nəinki metal ionlarını, eləcə də neytral molekulları da tutmaq qabiliyyətinə malikdirlər. Bütün bunlar multitəbəqələrin, ikiqat Lenqmür təbəqələrinin nanotexnologiyada tətbiqinə şərait yaradır.