Технологии ликвидации источников химической опасности

УДК 547.89:547.565 DOI: 10.25514/CHS.2021.2.20002

Особенности очистки дициклогексил-18-краун-6 через получение кристаллических стехиометрических комплексов с HN-кислотными органическими молекулами

В. Н. Глушко[1]✉, Н. Ю. Садовская[2], Л. И. Блохина[1], С. К. Белусь[1], В. М. Ретивов[1], М. Ю. Жила[3]

[1]Федеральное государственное унитарное предприятие «Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия, e-mail: tetrazoli@yandex.ru
[2]Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
[3]Федеральное государственное унитарное предприятие «Государственный научный центр «НИОПИК», Московская область, Россия

Поступила в редакцию: 23.08.2021 г.; после доработки: 29.09.2021 г.; принята в печать: 04.10.2021 г.

Аннотация – Представлена технологичная методика синтеза и очистки дициклогексил-18-краун-6 (ДЦГ18К6) методом жидкофазного каталитического гидрирования ДБ18К6 на рутениевом катализаторе в 50% изопропаноле при повышенном давлении и температуре. Предложен эффективный способ выделения смеси изомеров А и В ДЦГ18К6 и их разделения. Перспективным является применение ДБ18К6, как компонента в различных композитах для эффективного удаления Sr^{2+} в средах с высокой кислотностью.

Ключевые слова: краун-эфиры, комплексообразование, изомеры, гидрирование.

Technologies for elimination of chemical hazards

UDC 547.89:547.565 DOI: 10.25514/CHS.2021.2.20002

Special aspects of the purification of dicyclohexyl-18-crown-6 through the preparation of crystalline stoichiometric complexes with HN-acid organic molecules

Valentina N. Glushko[1]✉, Nataliya Yu. Sadovskaya[2], Lidiya I. Blokhina[1], Svetlana K. Belus'[1], Vasiliy M. Retivov[1], and Margarita Yu. Zhila[3]

[1]The Federal State Unitary Enterprise «Institute of Chemical Reagents and High Purity Chemical Substances of National Research Centre «Kurchatov Institute», Moscow, Russia, e-mail: tetrazoli@yandex.ru
[2]Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia
[3]The Federal State Unitary Enterprise «State Scientific Center «NIOPIK», Moscow Region, Russia

Received: August 23, 2021; Revised: September 29, 2021; Accepted: October 4, 2021

Abstract – A technological procedure for the synthesis and purification of dicyclohexyl-18-crown-6 (DCG18C6) by the method of liquid-phase catalytic hydrogenation of DB18C6 on a ruthenium catalyst in 50% isopropanol at elevated pressure and temperature is presented. An efficient method for the isolation of a mixture of isomers A and B of DCH18C6 and their separation is proposed. It is promising to use DB18C6 as a component in various composites for efficient removal of Sr^{2+} in media with high acidity.

Keywords: crown ethers, complexing, isomers, hydrogenation.

ВВЕДЕНИЕ

Дициклогексил-18-краун-6 (ДЦГ18К6) относят к классу макрогетероциклических полиэфиров. Данное соединение может существовать в виде пяти различных стереоизомеров, основанных на слиянии циклогексановых колец (*цис*- или *транс*-) и соотношении двух циклогексановых единиц (*син*- или *анти*-). В литературных источниках изомер *цис–син–цис*-ДЦГ18К6 (Изомер А, рис. 1 (2)) и *цис–анти–цис*-ДЦГ18К6 (изомер В, рис. 1 (3)) обычно получают каталитическим гидрированием, однако выходы продукта реакции и технологичность методик не всегда удовлетворительны. Но именно изомеры А и В наиболее востребованы в применении.

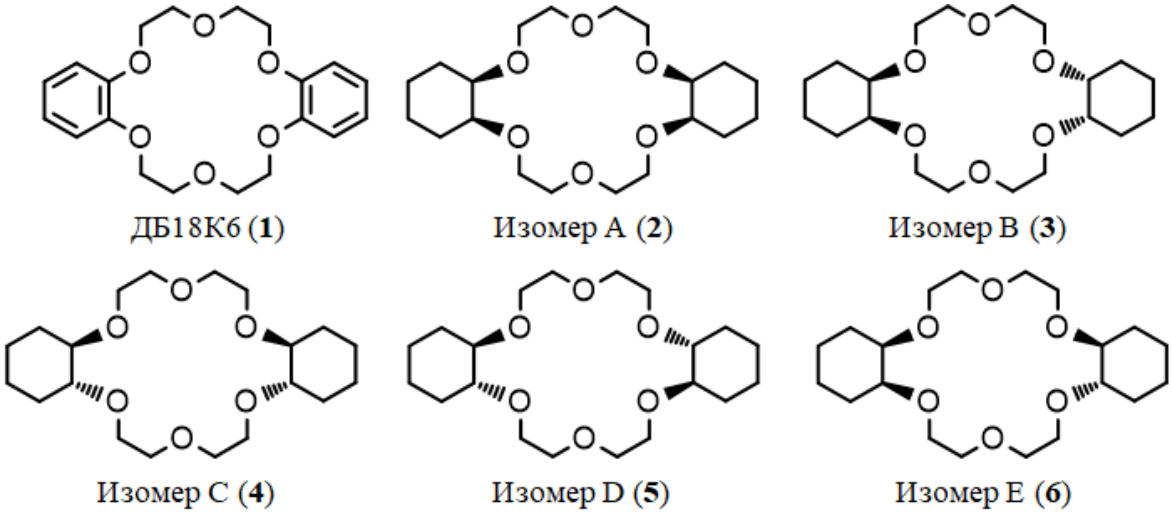

Рис. 1. Структурные формулы дибензо-18-краун-6 (ДБ18К6) и стереоизомеров ДЦГ18К6

Fig. 1. Structural formulas of dibenzo-18-crown-6 (DB18C6) and stereoisomers of DCH18C6

Соединение уже много лет находит широкое применение в различных областях химии как катализатор фазового переноса различных химических реакций [1], как экстрагент для извлечения и очистки металлов [2–7], в качестве биологически активных веществ [8]. В ходе анализа публикаций мировых ученых последних 5 – 10 лет выявлен высокий интерес к данному соединению. Так, например, в работе [9] указано, что в качестве адсорбента для селективного отделения Sr^{2+} из раствора кислой среды был получен композит титанатных нанотрубок, пропитанный дициклогексил-18-краун-6. В серийных экспериментах было исследовано влияние концентрации азотной кислоты,

дозировки адсорбента, ионной силы, начальной концентрации Sr^{2+} и времени контакта. Результаты показали, что синтезированный гибридный композит обладает высокой стабильностью в жесткой кислой среде, что указывает на его перспективность в качестве эффективного адсорбента для удаления Sr^{2+} из кислого раствора.

В статье [10] изучено влияние размера катионов на относительные выходы расщепления макроцикла при облучении стереоизомерных комплексов дициклогексил-18-краун-6 с хлоридами щелочноземельных металлов с целью имитации радиолиза макроциклических компонентов экстрагентов, применяемых для переработки радиоактивных отходов.

Авторами [11] исследовано однократное извлечение рения(VII) и урана(VI) из раствора азотной кислоты растворами дициклогексил-18-краун-6. Доказано, что ДЦГ18К6 можно применять для разделения технеция(VII) / урана(VI) из раствора азотной кислоты.

Положительных результатов достигли авторы [12] в молекулярно-динамических исследованиях межфазного поведения экстракции цезия (Cs+) *бис*-(2-пропилокси)-каликсом-[4]-краун-6 (БПК6) и дициклогексил-18-краун-6.

В источнике [13] был охарактеризован стереоизомерный состав дициклогексил-18-краун-6 и его комплексов при радиационно-химических испытаниях. Методом ЭПР-спектроскопии изучено влияние стереоизомерии макроцикла на радиационно-химические превращения комплексов дициклогексил-18-краун-6 с $BaCl_2$. Установлено, что стереоизомерия влияет на состав радикалов, образующихся при радиолизе при – 196,15°С.

В работе [14] был синтезирован новый вид полисилоксановой смолы, функционализированной дициклогексил-18-краун-6, методом постмодификации. Полученные результаты показали, что лиганды ДЦГ18К6 успешно связались с полисилоксановой смолой с удовлетворительной степенью прививки (33,6% масс.), следовательно, смола может эффективно отделять Sr^{II} в средах с высокой кислотностью.

Вышеописанные статьи свидетельствуют о том, что дициклогексил-18-краун-6 продолжает быть предметом повышенного интереса мировых ученых как с целью фундаментальных исследований, так и прикладных. Так, например, на основе ДЦГ18К6 продолжают создаваться инновационные сорбенты, носителем в которых являются как неорганические носители (силикагель, керамика), так и полимерные мембраны [15].

В силу столь широкого применения краун-соединений необходимо получение достаточного их количества. Модификация технологий синтеза должна обеспечивать повышение качества продукта и увеличение его выхода. Нами разработаны методики синтеза обширного ассортимента ароматических краун-эфиров [16–19], которые являются прекурсорами для синтеза алициклических краун-эфиров в процессе гидрирования.

Как указано в источнике [20], данным способом было получено 13 алициклических краун-эфиров. Гидрирование ароматических колец краун-эфиров обычно осуществляют на рутениевом катализаторе водородом под давлением [21] (рис. 2).

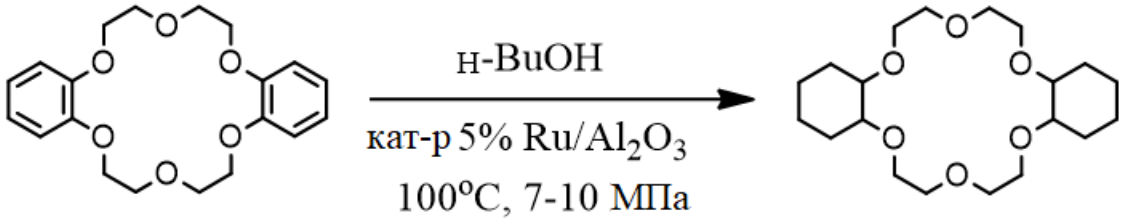

Рис. 2. Процесс получения ДЦГ18К6 гидрированием ДБ18К6

Fig. 2. The synthesis of DCH18C6 by hydrogenation of DB18C6

В данном случае сырой продукт реакции очищают пропусканием его в растворе гептана через колонку, наполненную оксидом алюминия, предварительно промытый кислотой. Получают продукт в виде смеси стереоизомеров с температурой плавления 38–54°С. Авторы [22, 23] считают, что продукт данного способа гидрирования является смесью изомера А с температурой плавления 61–62°С и изомера В с двойной точкой плавления при 69–70 и 83–84°С.

Царенко с авторами [24] предложил проводить процесс гидрирования суспензии дибензо-18 краун-6 в легких углеводородах при 150°С и исходным давлением водорода 21 МПа с применением в качестве катализатора никеля Ренея. Полная конверсия ДБ18К6 в ДЦГ18К6 в этих условиях проходит за 6 ч, чистота конечного продукта по данным жидкостной хроматографии не ниже 98%. Серьезным недостатком данного способа, как считают сами авторы, является сложность технологического оформления в непрерывном варианте и необходимость применения водорода под высоким давлением, а также низкое суммарное содержание изомеров А и В (39,5%). Согласно информации, представленной в источнике [25], очищенный товарный ДЦГ18К6, полученный в результате каталитического гидрирования ДБ18К6, представляет собой смесь именно А и В изомеров.

Второе направление синтеза ДЦГ18К6 – циклизация производных циклогексана, например, циклогександиола-1,2 [26]. Схема данного процесса представлена на рисунке 3.

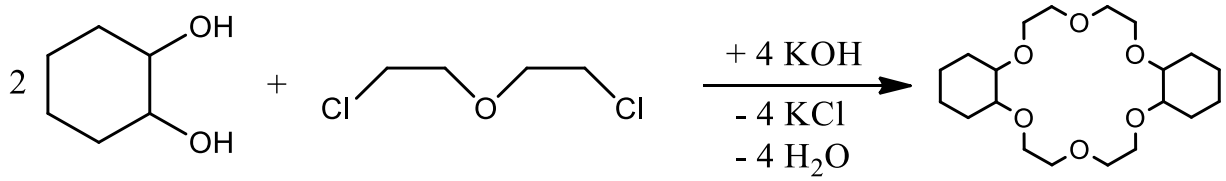

Рис. 3. Схема получения ДЦГ18К6 циклизацией циклогександиола-1,2

Fig. 3. Synthesis scheme of DCH18C6 by cyclization of cyclohexanediol-1,2

Однако выход целевого продукта не превышает 10%. Повысить выход до 40% авторам удалось при использовании принципов темплатного синтеза и проведения процесса в условиях межфазного катализа с краун-эфирами в качестве катализаторов (рис. 4).

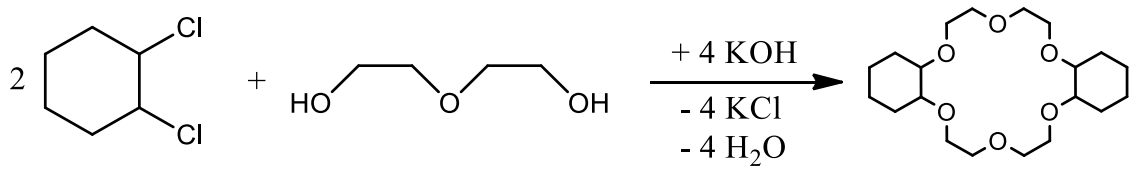

Рис. 4. Схема получения ДЦГ18К6 из 1,2-дихлорциклогексана

Fig. 4. Synthesis scheme of DCH18C6 derived from dichlorocyclohexane

Так как 1,2-дихлорциклогексан быстро дегидрохлорируется в щелочных растворах, то выход ДЦГ18К6 составляет не более 10%.

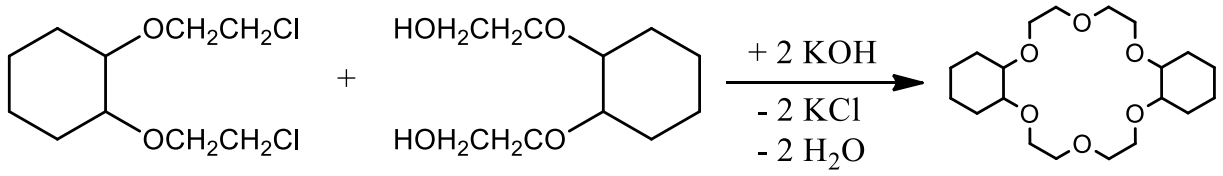

Рис. 5. Схема получения ДЦГ18К6 с применением межфазного катализа

Fig. 5. Synthesis scheme of DCH18C6 derived with phase-transfer catalysis

При проведении процесса получения ДЦГ18К6 по схеме, представленной на рисунке 5, выход колеблется в пределах 10–20%.

В работе [27] получили *транс–анти–транс* форму (температура плавления 120–121°С) из циклогександиола-1,2.

Гидрирование ДБ18К6 проводят при давлении водорода 2 МПа. Получают технический продукт с содержанием основного вещества не ниже 85%, содержание смеси изомеров А и В составляет 64%.

Способ получения дициклогексил-18-краун-6 каталитическим восстановлением дибензо-18-краун-6 водородом при повышенных температуре и давлении в спиртовой среде описан в патенте [28], в качестве катализатора используют никель Ренея или промотированный никель-алюминиевый катализатор. Процесс проводят при 150–200°С и давлении 10–20 МПа.

Авторами работы [29] описан двухстадийный способ, который включает в себя темплатный синтез дибензо-18-краун-6 из пирокатехина и дихлордиэтилового эфира в присутствии карбоната цезия с последующим восстановлением фенильных колец молекулярным водородом под давлением и при нагревании в присутствии палладиевого катализатора (рис. 6). Недостаток этого метода состоит в том, что при восстановлении образуется смесь изомерных циклогексанов.

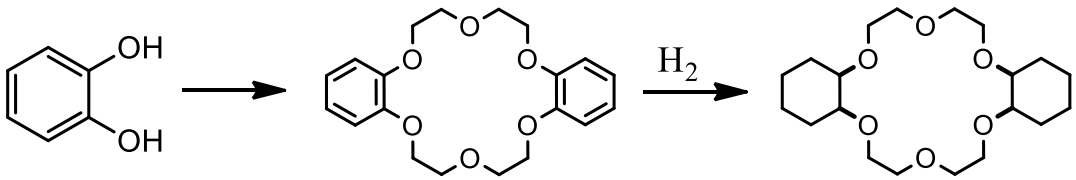

Рис. 6. Схема получения ДЦГ18К6 в две стадии из пирокатехина

Fig. 6. Scheme of obtaining DCH18C6 in two stages from pyrocatechol

Теми же авторами предложен другой метод синтеза ДЦГ18К6 из циклогексена, являющегося более доступным исходным веществом. Начальной стадией является окисление циклогексена гидрокси(тозилокси)иодбензолом, которое приводит к образованию *цис*-1,2-дитозилоксициклогексана (рис. 7). При взаимодействии его с диэтиленгликолем в условиях темплатного синтеза с использованием карбоната цезия происходит образование целевого дициклогексил-18-краун-6. Выходы целевого продукта в работе не указаны.

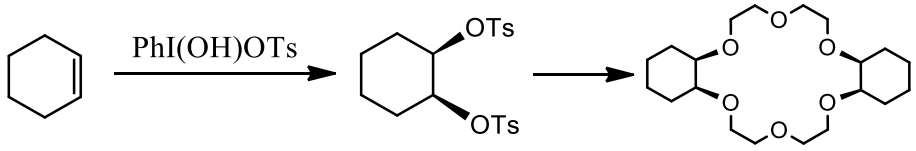

Рис. 7. Схема получения ДЦГ18К6 из циклогексена

Fig. 7. Synthesis scheme of DCH18C6 derived from cyclohexene

В работе [30] описано, как с помощью различных видов рутениевых катализаторов дибензо-18-краун-6 гидрировали до дициклогексил-18-краун-6 с использованием в качестве растворителя *н*-бутилового спирта при 135°С и 10 МПа. При гидрировании ДБ18К6 оценены каталитические характеристики крупнозернистого порошка рутения, оксида рутения и наночастиц рутения. Доказана высокая эффективность наночастицы рутения, полученной восстановлением оксида рутения, для стереоселективного гидрирования ДБ18К6 с получением ДЦГ18К6. С наночастицами рутения в качестве катализатора соотношение *син/анти*-продукта ДЦГ18К6 достигает 6:1 при высокой конверсии ДБ18К6 (99,4%).

Систематические исследования со всеми пятью изомерами дициклогексана (ДЦГ) крайне редки, это связано с трудностью синтеза и очистки, особенно для изомера D. О получении изомеров C и D впервые сообщили Стоддарт и его коллеги [31]. Оба изомера были получены многостадийным синтезом, включая разделение диастереомеров. Однако общий выход был крайне низким.

Эти же авторы также описали однореакторную реакцию *транс*-1,2-циклогександиола и дитозилата диэтиленгликоля [32]. В этом случае *транс*-дициклогексил-18-краун-6 был получен в качестве побочного продукта, и авторы отметили большие трудности выделения изомера D.

В этой же публикации авторы описали процесс получения оптически активной формы изомера D из хирального *транс*-1,2-циклогександиола. Они также попытались проделать ту же процедуру с рацемическим *транс*-1,2-циклогександиолом, однако был получен только изомер C.

В работе [33] опубликовали четырехстадийный синтез изомеров C и D, включающий монопротекторный *транс*-1,2-циклогександиол.

В работе [34] продемонстрирован нестандартный подход к синтезу изомеров C и D ДЦГ18К6 (рис. 8).

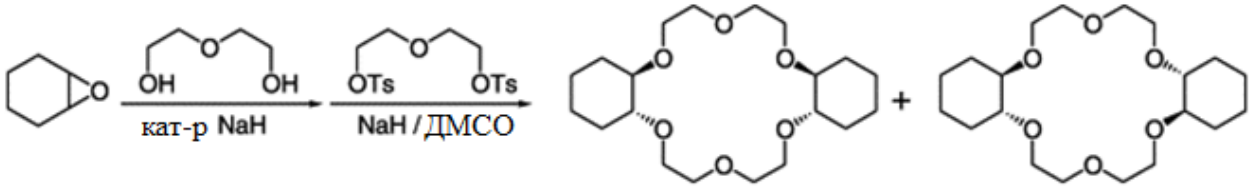

Рис. 8. Схема получения изомеров C и D ДЦГ18К6

Fig. 8. Synthesis scheme of C and D isomers of DCH18C6

Два *транс*-стереоизомера дициклогексил-18-краун-6 синтезированы двухстадийным методом из оксида циклогексена.

После проведения синтеза значительную роль в получении качественного продукта высокой чистоты играет подходящий способ очистки. Чаще всего в литературных источниках встречаются два метода очистки: колоночная хроматография и очистка через комплексные соединения.

Колоночная хроматография была впервые применена Педерсеном [20]. В работе элюирование сырого продукта реакции гидрирования ДБ18К6 проводили гептаном через колонку, наполненную кислым оксидом алюминия с последующим сбором фракции, в которой не обнаруживается гидроксильных групп по ИК-спектрам.

Более подробно эта методика приведена в работе [27]. 50 г технического дициклогексил-18-краун-6 (74%), полученного гидрированием дибензо-18-краун-6, растворяют в 200 мл гексана и помещают в колонку, наполненную оксидом алюминия. Оксид алюминия предварительно промывают 5% соляной кислотой, а затем водой до нейтральной среды и высушивают. ДЦГ18К6 элюируют 1800 мл гексана, периодически отбирают пробы элюата и анализируют их методом газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ). Процесс заканчивают при появлении в пробе примесей. Продолжительность процесса составляет около 20 ч. От элюата отгоняют растворитель, остатки которого затем удаляют в вакууме, и получают 18,8 г (выход – 49,8%), содержащего по данным ГЖХ 98% основного вещества. Недостатки данного метода – сложность, трудоемкость, низкая производительность процесса, особенно с увеличением его масштабов. Теоретически ДЦГ18К6 может образовывать пять изомеров, однако продуктом данного гидрирования и очистки является только смесь изомеров A и B. Отметим, что в процессе описанной очистки первым элюируется изомер A, а затем изомер B, на этом основано последовательное выделение индивидуальных изомеров колоночной хроматографии [35].

Более простым является способ очистки краун-эфиров, описанный в работе [36]. Принцип способа заключается в том, что краун-эфиры кипятят в растворителе при перемешивании над оксидом алюминия в течение 20–30 мин, далее смесь охлаждают и выпавшие кристаллы очищаемого соединения отделяют фильтрованием. В качестве растворителя применяют гептан, гексан, октан и другие насыщенные углеводороды.

Очистка через комплексы основана на способности краун-эфиров образовывать устойчивые комплексы с катионами металлов и ионами

гидроксония. Впервые такой метод был описан в работе [37]. Используя различия растворимости комплексов изомеров А и В с хлорной кислотой и перхлоратом свинца, авторы осуществили последовательное выделение изомеров.

Известен также метод очистки ДЦГ18К6 без указания изомерного состава при использовании 1,2-этандисульфоната бария [38], однако выход продукта невелик и составляет 34%.

Нами было изучено комплексообразование ряда нитроанилинов с ДЦГ18К6 в метаноле и показано, что 4-нитро- и 3-нитроанилин образуют комплексы как с изомером А, так с изомером В. 2-нитро- и 2,4-динитроанилин образуют комплексы только с изомером В. Аналогичной 2-нитроанилинам способностью селективно образовывать комплексы с изомером В обладает 4-аминобензолсульфамид. 4-аминобензойная кислота образует кристаллические комплексы «хозяин-гость» состава 1:2 как с изомером В, так и с изомером А. Разрушение этих комплексов происходит при воздействии на них 5% соляной кислоты в отличие от нитроанилиновых комплексов, которые разрушаются под воздействием 36% соляной кислоты.

Целью работы является разработка технологичной методики синтеза и очистки ДЦГ18К6.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика синтеза ДЦГ18К6. В автоклав, снабженный электромагнитной мешалкой (120 об/мин), вместимостью 500 мл, загружают 90 мл изопропанола и 90 мл воды дистиллированной, 5 г катализатора (5% Ru/C) и 56,7 г (0,16 моль) ДБ18К6. Автоклав герметизируют, трижды продувают азотом с давлением 0,3–0,5 МПа, далее продувают водородом.

После проверки автоклава на герметичность при рабочем давлении водорода 6 МПа включают обогрев автоклава до 100°С. После прекращения поглощения водорода смесь выдерживают 20 мин, затем реакционную массу охлаждают и стравливают водород. Реактор дважды продувают азотом, стравливают избыточное давление до атмосферного. Катализатор выгружают, отфильтровывают и отправляют на регенерацию. Из гидрогенизата отгоняют бинарный растворитель (изопропанол-вода). Получают 54,8-55,7 г технического продукта с содержанием основного вещества 80–85%.

Выделение смеси изомеров А и В. В колбу загружают 200 г ДЦГ18К6 технического, 117,6 г (0,84 моль) 4-аминобензойной кислоты и 500 мл изопропилового спирта. Смесь продуктов перемешивают при кипении (82°С) до полного растворения, после чего раствор переливают в стеклянный стакан и охлаждают льдом в течение 4 ч. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают изопропиловым спиртом. Полученный комплекс разлагают 5% соляной кислотой при 45°С, после расслоения смеси нижний слой с ДЦГ18К6 отделяют, верхний экстрагируют дважды 200 мл хлороформа. ДЦГ18К6 и хлороформные экстракты объединяют и промывают 2 раза по 200 мл 10% соляной кислотой и 400 мл дистиллированной воды.

Затем отгоняют хлороформ, который возвращают на стадию экстракции. Остаток после отгонки подвергают вакуумной перегонке со сбором следующих фракций:

Первая фракция: 8–9 г при температуре паров 220°С при $1{,}33 \cdot 10^{-4}$ МПа.

Вторая фракция: 61–62 г при температуре паров 220–225°С при $1{,}33 \cdot 10^{-4}$ МПа.

Выход готового продукта составляет 30%.

Последовательное выделение изомеров А и В. 18,9 г (11 моль) 4-аминобензолсульфамида растворяют при 78°С в 130 мл этанола, к раствору добавляют 46,6 г (0,1 моль) неочищенного ДЦГ18К6 и оставляют на 24 ч, после чего фильтруют кристаллы.

Выделение изомера В. Выпавшие кристаллы комплекса изомера В с 4-аминобензолфульфамидом отфильтровывают и перекристаллизовывают из 170 г этанола, затем растворяют в растворе соляной кислоты (20 мл концентрированной кислоты, 80 мл воды) и экстрагируют 50 мл хлороформа. Хлороформный экстракт промывают 50 мл 10% соляной кислотой, затем 100 мл воды и упаривают. Полученный изомер В перекристаллизовывают из 10 мл гексана. Выход изомера составляет 14 г, 47% от суммы изомеров А и В, температура плавления 69–70°С.

Выделение изомера А. Маточник, оставшийся после фильтрации комплекса изомера В с 4-аминобензолсульфаниламидом, упаривают, добавляют 30 мл хлороформа, фильтруют, фильтрат промывают 30 мл 10% соляной кислотой, затем хлороформ отгоняют. Оставшееся масло добавляют к кипящему раствору 15,1 г (0,11 моль) 4-аминобензойной кислоты в 30 мл этанола и оставляют кристаллизоваться. Выпавшие кристаллы растворяют в разбавленной соляной кислоте, приготовленной из 40 мл концентрированной соляной кислоты и 120 мл воды, затем экстрагируют 50 мл хлороформа. Хлороформный экстракт дважды промывают сначала 10% соляной кислотой, затем 100 мл воды и упаривают. Полученный изомер А перекристаллизовывают из 10 мл диэтилового эфира. Выход изомера А ДЦГ18К6 составляет 9,5 г, 32% от суммы изомеров А и В, температура плавления 61–62°С.

По данным ГЖХ содержание основного вещества в очищенных изомерах А и В составляет 99%. По данным тонкослойной хроматографии (ТСХ), элюент - метанол: хлороформ в с соотношением 1:10, R_f изомеров А и В составляет 0,29 и 0,42 соответственно.

Регистрацию спектров ЯМР проводили с использованием ЯМР-спектрометра Bruker Avance III Nanobay в режиме термостабилизации при 25°С с применением стандартных методик Bruker. Регистрацию ИК-спектров проводили с использованием ИК-Фурье спектрометра Bruker Vertex 70 с применением приставки НПВО PIKE MIRacle с алмазным кристаллом на селениде цинка.

Дициклогексил-18-краун-6: ^{1}H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): 3,79-3,47 (20H, м, -O-CH_2-, O-CH-), 1,92-1,74 (4H, м), 1,67-1,51 (4H, м), 1,49-1,36 (4H, м), 1,34-1,17 (4H, м). ^{13}C{^{1}H} (75 МГц, $CDCl_3$): 77,30, 71,17, 70,56, 67,99, 67,93, 27,64, 22,04.

ИК (НПВО, алмаз/ZnSe): 3449 (ср), 2933-2862 (с, С-Н), 1729 (с), 1449(ср), 1357 (сл), 1340(сл), 1286(сл), 1243(сл), 1201(сл), 1094 (с, С-О-С), 991(ср), 951(сл), 915(сл), 881(сл), 846(сл), 819(сл), 786(сл).

Элементный анализ $C_{20}H_{36}O_6$. Найдено (%): С 64,67, О 25,34, Н 9,68. Вычислено (%): С 64,43, О 25,77, Н 9,66.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Нами разработана методика синтеза ДЦГ18К6 методом жидкофазного каталитического гидрирования ДБ18К6 на рутениевом катализаторе в 50% изопропаноле при повышенном давлении и температуре. Полученный технический продукт имеет чистоту 80–90% по данным ГЖХ. Для получения ДЦГ18К6 реактивной чистоты нами проведено исследование по различным методам очистки полученного соединения с исходной концентрацией 90%. Вначале сделана попытка получить чистый ДЦГ18К6 вакуумной разгонкой при остаточном давлении $(1{,}3–4{,}0)\cdot10^{-4}$ МПа. Однако при перегонке под вакуумом примеси не удалось отделить от основного продукта. Для связывания примесей в технический продукт перед вакуумной перегонкой были добавлены гидроксид натрия и оксид бария в соотношении 1:2, но при повышении температуры происходит разложение продукта.

Следующим способом очистки нами был применен метод экспозиции ДЦГ18К6 технического в растворителе (ацетон, хлороформ, четыреххлористый углерод) над оксидом алюминия (соотношение оксида алюминия к ДЦГ18К6 составляет 1:10) в течение 2,5 ч. По данным ГЖХ после данного метода очистки количество примесей осталось неизменным.

Вследствие неудовлетворительных результатов вышеописанных методов очистки нами был предложен способ очистки ДЦГ18К6 через комплексы. Очистка этого типа основана на способности краун-эфиров образовывать устойчивые кристаллические комплексы с катионами металлов и гидроксония. Однако такая очистка приводит к выделению не только изомеров А и В, но и всех остальных изомеров (табл.).

В плане поиска соединений, способных образовывать устойчивые, но достаточно просто разрушаемые, с высвобождением лиганда, кристаллические комплексы с ДЦГ18К6, мы обратили внимание на комплексы с органическими молекулами. Работы Фетгле с коллегами [39] посвящены изучению комплексообразования 18-краун-6 - стерически не затрудненного гомолога ДЦГ18К6 с органическими молекулами, в частности с нитроанилинами, типа «гость-хозяин». Как показано в статье, основой образования таких комплексов является водородная связь между атомами кислорода полиэфирного макроциклического кольца и аминогруппами, как правило, двух молекул нитроанилина. При этом понижение основности аминогруппы за счет введения в положения 2 и 4 бензольного кольца «гостевых» молекул нитро-групп приводит к усилению водородных связей и увеличению стабильности комплекса, причем наличие нитро-группы в *орто*-положении по отношению к комплексующему H_2N-центру в нитроанилинах не создает пространственных препятствий при образовании комплексов с 18-краун-6.

Таблица. Методы очистки технического ДЦГ18К6

Table. Purification methods of the commercial DCH18C6

Способ очистки	Условия проведения	Массовая доля основного вещества (ГЖХ), %
Вакуумная разгонка	$P = (1,3\text{-}4)\cdot 10^{-4}$ МПа	90
Вакуумная разгонка	В присутствии NaOH : BaO = 1:2	Разложение продукта
Промывка водой	ДЦГ18К6 : H_2O = 1:1	90
Экспозиция в оксиде алюминия	В ацетоне	92
	В хлороформе	93
	В четыреххлористом углероде	90
Комплексообразование с 4-аминобензолсульфамидом	–	99,0
Комплексообразование с 4-аминобензойной кислотой	–	99,5

Взаимодействие ДЦГ18К6 с органическими молекулами исследовано плохо. Однако описанный выше механизм образования комплексов с 18-краун-6 делает возможным селективное выделение с их помощью различных диастереоизомеров ДЦГ18К6. Основываясь на этом, мы провели системное изучение комплексообразования ряда нитроанилинов с ДЦГ18К6 в метаноле в мольном соотношении 1:1 и обнаружили, что 4- и 3-нитроанилин образуют комплексы как с изомером А, так и с изомером В, а 2-нитро и 2,4-динитроанилин образуют комплексы только с изомером В.

Использование нитроанилинов для выделения чистого ДЦГ18К6 оказалось не очень удачным из-за низкой основности нитроанилинов, для разрушения комплекса необходимо использовать 36% соляную кислоту, что не технологично.

Однако проведенное исследование подтвердило различную способность изомеров к комплексообразованию и перспективность использования органических «гостевых» молекул.

В связи с этим мы провели реакции взаимодействия ДЦГ18К6 с рядом органических HN- и HO-кислотных молекул. Было обнаружено, что способностью селективно образовывать комплексы с изомером В обладает 4-иминобензолсульфамид. В этом случае пространственные препятствия создает конфигурация всей молекулы 4-аминобензолсульфамида, которая изогнута по отношению к комплексующему центру по связи N-, S- и C- примерно на 113°. Замена в 4-аминобензолсульфамиде сульфамидной группы на карбоксильную (4-аминобензойная кислота) приводит к понижению селективности и позволяет как с изомером В, так и с изомером А получать кристаллические комплексы «хозяин-гость» состава 2:1. Не исключено, что карбоксильная группа 4-аминобензойной кислоты принимает участие в комплексообразовании, но основной причиной образования комплексов является, по-видимому, водородная связь между атомами кислорода эфирного макроциклического кольца и водорода аминогруппы. Разрушение комплексов 4-

аминобензосульфамида и 4-аминобензойной кислоты с изомерами ДЦГ18К6 происходит при воздействии на них 5% соляной кислоты. Таким образом, с помощью 4-аминобензосульфамида можно вначале выделять изомер В, а с помощью 4-аминобензойной кислоты получать сразу смесь изомеров А и В. Разработанные на этой основе способы очистки и выделения изомеров А и В лишены сложности, присущей способам, использующим колоночную хроматографию, и более безопасны, чем способы, основанные на комплексообразовании ДЦГ18К6 с хлорной кислотой и перхлоратами тяжелых металлов.

Расшифровка примесей, суммарное количество которых составило 1% масс., проводилась масс-спектрометрическим методом, основными примесями являются моно- и дициклогексиловые эфиры диэтиленгликоля и продукт неполного гидрирования ДБ18К6.

ВЫВОДЫ

В работе впервые обнаружена различная способность изомеров ДЦГ18К6 к образованию кристаллических стехиометрических комплексов с HN-кислотными органическими молекулами. На этой основе разработаны способы очистки ДЦГ18К6 путем как последовательного разделения изомеров с помощью 4-аминобензолсульфамида, так и совместного их выделения при использовании 4-аминобензойной кислоты. Разработанные способы значительно проще хроматографических, а также взрыво- и пожаробезопаснее использования хлорной кислоты и ее производных.

Аналитические исследования выполнены с использованием научного оборудования ЦКП НИЦ «Курчатовский институт» - ИРЕА при финансовой поддержке проекта Российской Федерацией в лице Минобнауки России, Соглашение № 075-11-2021-070 от 19.08.2021.

ACKNOWLEDGEMENT
Analytical studies were performed using the scientific equipment of the Research Equipment Sharing Center of the National Research Center «Kurchatov Institute» - IREA with the financial support of the project by the Russian Federation represented by the Ministry of Science of Russia, Agreement No. 075-11-2021-070 dated 19.08.2021.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ
Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:
The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Вебер В., Гокель Г. (1980). *Межфазный катализ в органическом синтезе.* М.: Мир.

2. Frensdorff, H.K. (1971). Salt complexes of cyclic polyethers. Distribution equilibriums. *J. Am. Chem. Soc., 93*(19), 4684–4688. https://doi.org/10.1021/ja00748a006
3. Pedersen, C.J. (1968). Ionic complexes of macrocyclic polyethers. *Fed. Proc., 27(6),* 1305–1309.
4. Pedersen, C.J. & Frensdorff, H.K. (1972). Macrocyclic polyethers and their complexes. *Angew. Chem. Int. Ed., 11(1),* 16–25. https://doi.org/10.1002/anie.197200161
5. Kimura, T., Iwashima, K., Ishimori, T. & Hamagu, H. (1977). Separation of strontium ion from a large amount of calcium ion by the use of a macrocyclic ether. *Chem. Lett., 6*(5), 563 – 564. https://doi.org/10.1246/cl.1977.563
6. Kimura, T., Iwashima, K., Ishimori, T. & Hamada, T. (1979). Separation of strontium-89 and -90 from calcium in milk with a macrocyclic ether. *Anal. Chem., 51*(8), 1113–1116. https://doi.org/10.1021/ac50044a005
7. Пат. 2318258 РФ, 2008.
8. Садовская Н.Ю., Глушко В.Н., Блохина Л.И., Ретивов В.М. (2020). Биологическая активность краун-эфиров и их металлокомплексов. *Химическая безопасность, 4*(2*),* 80–100. https://doi.org/10.25514/CHS.2020.2.18006
9. Ma, J., Zhang, Y., Ouyang, J., Wu, X., Luo, J., Liu, Sh., & Gong, X. (2019). A facile preparation of dicyclohexano-18-crown-6 ether impregnated titanate nanotubes for strontium removal from acidic solution. *Solid State Sciences, 90,* 49–55. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.02.002
10. Nesterov, S.V., Zakurdaeva, O.A., Sokolova, N.A., Rudakova, T.A., & Feldman, V.I. (2019). Conformational insight into radiation-chemical transformations of dicyclohexano-18-crown-6 complexes with alkaline earth metal chlorides: Effect of cation size. *Radiation Physics and Chemistry, 164,* 108368. https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.108368
11. Favre-Réguillon, A., Draye, M., Cote, G., & Czerwinsky, K.R. (2019). Insights in uranium extraction from spent nuclear fuels using dicyclohexano-18-crown-6 – Fate of rhenium as technetium homolog. *Separation and Purification Technology, 209,* 338–342. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.07.034
12. Sappidi, P., Mir, Sh.H., & Singh, J.K. (2018). Effect of polystyrene length for the extraction of Gd^{3+} and UO_2^{2+} ions using dicyclohexano crown ether (DCH18C6) with octanol and nitrobenzene: A molecular dynamics study. *J. Mol. Liq., 271,* 166–174. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.133
13. Zakurdaeva, O.A., Nesterov, S.V., & Feldman, V.I. (2017). Stereoisomeric effect in low temperature radiolysis of dicyclohexano-18-crown-6 complexes with $BaCl_2$. *Radiation Physics and Chemistry, 130,* 379–384. https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2016.09.024
14. Ye, G., Bai, F., Wei, J., Wang, J., & Chen, J. (2012). Novel polysiloxane resin functionalized with dicyclohexano-18-crown-6 (DCH18C6): Synthesis, characterization and extraction of Sr(II) in high acidity HNO_3 medium. *J. Haz. Mat., 225–226,* 8–14. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.020
15. Бежин Н.А., Довгий И.И. (2015). Сорбенты на основе краун-эфиров: получение и применение для извлечения стронция. *Успехи химии, 84*(12), 1279–1293. https://doi.org/10.1070/RCR4505
16. Глушко В.Н., Блохина Л.И., Садовская Н.Ю., Певцова Л.А., Белусь С.К. (2014). Особенности получения бензоаза-12-крауна-4 методом конденсации о-аминофенола с дихлоридом триэтиленгликоля. *Журнал общей химии, 84*(11), 1780–1785.
17. Глушко В.Н., Цирульникова Н.В., Блохина Л.И., Певцова Л.А., Садовская Н.Ю., Фетисова, Т.С. Подмарева О.Н. (2013). Технология получения макроциклического полиэфира дибензо-18-крауна-6 – эффективного реагента многоцелевого назначения. *Наукоемкие технологии, 14*(3), 005–010.
18. Садовская Н.Ю., Глушко В.Н., Барышникова М.А., Афанасьева Д.А., Жила М.Ю., Белусь С.К. (2019). Синтез и исследование медных комплексов некоторых азометиновых

производных монобензокраун-эфиров. *Журнал общей химии, 89*(3), 412–418. https://doi.org/10.1134/S1070363219030125
19. Глушко В.Н., Садовская Н.Ю., Блохина Л.И., Жила М.Ю., Белусь С.К., Ващенкова Е.С., Шмелева И.А. (2018). Получение изомеров динитро-и диаминопроизводных полициклических краун-эфиров дибензо-18-краун-6 и дибензо-24-краун-8. *Журнал общей химии, 88*(8), 1273–1279. https://doi.org/10.1134/S1070363218080078
20. Pedersen, C.J. (1967). Cyclic polyethers and their complexes with metal salts. *J. Am. Chem. Soc., 89*(26), 7017–7036. https://doi.org/10.1021/ja01002a035
21. Pedersen, C.J. (1972). Macrocyclic polyethers: dibenzo-18-crown-6 polyether and dicyclohexyl-18-crown-6 polyether. *Org. Synth., 52,* 66–74. https://doi.org/10.15227/orgsyn.052.0066
22. Frensdorff, H.K. (1971). Stability constants of cyclic polyether complexes with univalent cations. *J. Am. Chem. Soc., 93*(3), 600–606. https://doi.org/10.1021/ja00732a007
23. Izatt, R.M., Nelson, D.P., Rytting, J.H., Haymore, B.L., & Christensen, J.J. (1971). Calorimetric study of the interaction in aqueous solution of several uni- and bivalent metal ions with the cyclic polyether dicyclohexyl-18-crown-6 at 10, 25, and 40 deg. *J. Am. Chem. Soc., 93*(7), 1619–1623. https://doi.org/10.1021/ja00736a008
24. Пат. 981318 СССР, 1982.
25. Хираока М. (1986). *Краун-соединения. Свойства и применения.* М.: Мир.
26. Яшкин В.В., Жукова Н.Г., Царенко Н.А., Ласкорин Б.Н. *ДАН СССР, 273*(6), 1398–1400.
27. Пат 1244925 СССР, 1984.
28. Пат. 1027162 СССР, 1983.
29. Головко Л.В., Русинов Г.Л., Морженин Ю.Ю. (2012). Разработка методов получения дициклогексил-18-краун-6. Тезисы докладов XXII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», посвященной 100-летию со дня рождения А.А. Тагер. Екатеринбург: Изд. УрФУ. С. 321–322.
30. Gao, J., Chen, S., Chen, J. (2012). Stereoselective reduction of dibenzo-18-crown-6 ether to dicyclohexano-18-crown-6 ether catalyzed by ruthenium catalysts. *Cat. Comm., 28*, 27–31. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.08.019
31. Stoddart, J. F., & Wheatley, C. M. (1974). Stereospecific synthesis of the trans-anti-trans- and trans-syn-trans- isomers of dicyclohexyl-18-crown-6. *J. Chem. Soc., Chem. Commun., 10,* 390–391. https://doi.org/10.1039/C39740000390
32. Hayward, R. C., Overton, C. H., & Whitham, G. H. (1976). Chiral crown ethers derived from (+)-(1S, 2S)-trans-cyclohexane-1,2-diol. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*(22), 2413–2415. https://doi.org/10.1039/P19760002413
33. Huber, V. J., & Dietz, M. L. (2001). Improved conditions for the addition of alkoxides to di(ethylene glycol) di-p-tosylate: application to the stereospecific synthesis of the trans-isomers of dicyclohexano-18-crown-6. *Tetrahedron Lett., 42(*16), 2945–2948. https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)00331-8
34. Yamato, K., Bartsch, R.A., Dietz, M.L., & Rogers, R.D. (2002). Improved stereospecific synthesis of the trans-isomers of dicyclohexano-18-crown-6 and the solid-state structure of the trans–syn–trans-isomer. *Tetrahedron Lett., 43(12),* 2153–2156. https://doi.org/10.1016/S0040-4039(02)00221-6
35. Пат. 1065415 СССР, 1984.
36. Гусейнова Т.М. (1984). *Азерб. хим. журнал, 2,* 39.
37. Izatt, R.M., Haymore, B.L., Bradshaw, J.S. (1975). Facile separation of the cis isomers of dicyclohexyl-18-crown-6. *Inorg. Chem., 14*(12), 3132–3133. https://doi.org/10.1021/ic50154a059
38. Jong. F., Reinhoudt, D.N., Zon, A., Torny, G.J., & Vondervoort, E.M. (1981). Chemistry of crown ethers (XVI)†. A safe and efficient procedure for the isolation and purification of crown ethers by complex formation with alkaline earth metal alkanedisulfonates. *J. Royal. Nether. Chem. Soc., 100*(12), 449–452. https://doi.org/10.1002/recl.19811001204

39. Фетгле Ф. (1985). *ЖВХО им. Д.И. Менделеева, 30*, 500.

References:

1. Weber, W. & Gockel, G. (1980). *Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis*. M.: Mir (in Russ.).
2. Frensdorff, H.K. (1971). Salt complexes of cyclic polyethers. Distribution equilibriums. *J. Am. Chem. Soc., 93(19)*, 4684 – 4688. https://doi.org/10.1021/ja00748a006
3. Pedersen, C.J. (1968). Ionic complexes of macrocyclic polyethers. *Fed. Proc., 27*(6), 1305–1309.
4. Pedersen, C.J. & Frensdorff, H.K. (1972). Macrocyclic polyethers and their complexes. *Angew. Chem. Int. Ed., 11*(1), 16–25. https://doi.org/10.1002/anie.197200161
5. Kimura, T., Iwashima, K., Ishimori, T. & Hamagu, H. (1977). Separation of strontium ion from a large amount of calcium ion by the use of a macrocyclic ether. *Chem. Lett., 6*(5), 563–564. https://doi.org/10.1246/cl.1977.563
6. Kimura, T., Iwashima, K., Ishimori, T. & Hamada, T. (1979). Separation of strontium-89 and -90 from calcium in milk with a macrocyclic ether. *Anal. Chem., 51*(8), 1113–1116. https://doi.org/10.1021/ac50044a005
7. Pat.2318258, Russian Federation, 2008.
8. Sadovskaya, N.Yu, Glushko, V.N., Blokhina, L.I, & Retivov, V.M. (2020). Biological activity of crown ethers and their metal complexes. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science, 4*(2), 80–100 (in Russ). https://doi.org/10.25514/CHS.2020.2.18006
9. Ma, J., Zhang, Y., Ouyang, J., Wu, X., Luo, J., Liu, Sh., & Gong, X. (2019). A facile preparation of dicyclohexano-18-crown-6 ether impregnated titanate nanotubes for strontium removal from acidic solution. *Solid State Sciences, 90*, 49–55. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.02.002
10. Nesterov, S.V., Zakurdaeva, O.A., Sokolova, N.A., Rudakova, T.A., & Feldman, V.I. (2019). Conformational insight into radiation-chemical transformations of dicyclohexano-18-crown-6 complexes with alkaline earth metal chlorides: Effect of cation size. *Radiation Physics and Chemistry, 164*, 108368. https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.108368
11. Favre-Réguillon, A., Draye, M., Cote, G., & Czerwinsky, K.R. (2019). Insights in uranium extraction from spent nuclear fuels using dicyclohexano-18-crown-6 – Fate of rhenium as technetium homolog. Separation and Purification Technology, 209, 338–342. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.07.034
12. Sappidi, P., Mir, Sh.H., & Singh, J.K. (2018). Effect of polystyrene length for the extraction of Gd^{3+} and UO_2^{2+} ions using dicyclohexano crown ether (DCH18C6) with octanol and nitrobenzene: A molecular dynamics study. *J. Mol. Liq., 271*, 166–174. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.133
13. Zakurdaeva, O.A., Nesterov, S.V., & Feldman, V.I. (2017). Stereoisomeric effect in low temperature radiolysis of dicyclohexano-18-crown-6 complexes with $BaCl_2$. *Radiation Physics and Chemistry, 130*, 379–384. https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2016.09.024
14. Ye, G., Bai, F., Wei, J., Wang, J., & Chen, J. (2012). Novel polysiloxane resin functionalized with dicyclohexano-18-crown-6 (DCH18C6): Synthesis, characterization and extraction of Sr(II) in high acidity HNO_3 medium. *J. Haz. Mat., 225–226*, 8–14. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.020
15. Bezhin, N.A., Dovhyi, I.I. (2015). Sorbents based on crown ethers: preparation and application for the sorption of strontium. *Russ. Chem. Rev., 84*(12), 1279–1293. https://doi.org/10.1070/RCR4505
16. Glushko, V.N., Blokhina, L.I., Sadovskaya, N.Yu., Pevtsova, L.A., & Belus, S.K. (2014). Special features of preparing benzoaza-12-crown-4 by condensation of o-aminophenol with triethylene glycol dichloride. *Russ. J. Gen. Chem., 84*(11), 2079–2083.

17. Glushko, V.N., Tsirulnikova, N.V., Blochina, L.I., Pevtsova, L.A., Sadovskaya, N.Yu., Fetisova, T.S., & Podmareva, O.N. Production technology of macrocyclic polyether dibenzo-18-crown-6 – multipurpose effective reagent. *Naukoyomkie tekhnologii, 14*(3), 005–010 (in Russ).
18. Sadovskaya, N.Yu., Glushko, V.N., Baryshnikova, M.A., Afanasyeva, D.A., Zhila, M.Yu., & Belus', S.K. (2019). Synthesis and investigation of copper complexes with selected azomethine monobenzo crown ether derivatives. *Russ. J. Gen. Chem., 89*(3), 440–445. https://doi.org/10.1134/S1070363219030125
19. Glushko, V.N., Sadovskaya, N.Yu., Blokhina, L.I., Zhila, M.Yu., Belus', S.K., Vashchenkova, E.S., & Shmeleva, I.A. Synthesis of isomeric dinitro and diamino derivatives of polycyclic crown ethers: dibenzo-18-crown-6 and dibenzo-24-crown-8. *Russ. J. Gen. Chem., 88*(8), 1595–1600. https://doi.org/10.1134/S1070363218080078
20. Pedersen, C.J. (1967). Cyclic polyethers and their complexes with metal salts. *J. Am. Chem. Soc., 89*(26), 7017–7036. https://doi.org/10.1021/ja01002a035
21. Pedersen, C.J. (1972). Macrocyclic polyethers: dibenzo-18-crown-6 polyether and dicyclohexyl-18-crown-6 polyether. *Org. Synth., 52*, 66–74. https://doi.org/10.15227/orgsyn.052.0066
22. Frensdorff, H.K. (1971). Stability constants of cyclic polyether complexes with univalent cations. *J. Am. Chem. Soc., 93*(3), 600–606. https://doi.org/10.1021/ja00732a007
23. Izatt, R.M., Nelson, D.P., Rytting, J.H., Haymore, B.L., & Christensen, J.J. (1971). Calorimetric study of the interaction in aqueous solution of several uni- and bivalent metal ions with the cyclic polyether dicyclohexyl-18-crown-6 at 10, 25, and 40 deg. *J. Am. Chem. Soc., 93*(7), 1619–1623. https://doi.org/10.1021/ja00736a008
24. Pat. 981318, USSR, 1982.
25. Hiraoka, M. (1982). *Crown Compounds. Their Characteristics and Applications.* T.: Kodansha Ltd., Am., N.Y.: Elsevier Scientific Pub. Co.
26. Yashkin, V.V., Zhukova, N.G., Tsarenko, N.A., & Laskorin, B.N. *Doklady Akademii nauk USSR = Proceedings of the USSR Academy of Sciences, 273*(6), 1398–1400 (in Russ).
27. Pat. 1244925, USSR, 1984.
28. Pat. 1027162, USSR, 1983.
29. Golovko, L.V., Rusinov, G.L., Morzhenin, Yu.Yu. (2012). Development of methods for producing dicyclohexyl-18-crown-6. *Abstracts of the XXII Russian Youth Scientific Conference "Problems of Theoretical and Experimental Chemistry" dedicated to the 100th anniversary of the birth of A.A. Tager.* Yekaterinburg: Pub. USU. P. 321–322 (in Russ).
30. Gao, J., Chen, S., Chen, J. (2012). Stereoselective reduction of dibenzo-18-crown-6 ether to dicyclohexano-18-crown-6 ether catalyzed by ruthenium catalysts. *Cat. Comm., 28*, 27–31. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.08.019
31. Stoddart, J. F., & Wheatley, C. M. (1974). Stereospecific synthesis of the trans-anti-trans- and trans-syn-trans- isomers of dicyclohexyl-18-crown-6. *J. Chem. Soc., Chem. Commun., 10*, 390–391. https://doi.org/10.1039/C39740000390
32. Hayward, R. C., Overton, C. H., & Whitham, G. H. (1976). Chiral crown ethers derived from (+)-(1S, 2S)-trans-cyclohexane-1,2-diol. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*(22), 2413–2415. https://doi.org/10.1039/P19760002413
33. Huber, V. J., & Dietz, M. L. (2001). Improved conditions for the addition of alkoxides to di(ethylene glycol) di-p-tosylate: application to the stereospecific synthesis of the trans-isomers of dicyclohexano-18-crown-6. *Tetrahedron Lett., 42*(16), 2945–2948. https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)00331-8
34. Yamato, K., Bartsch, R.A., Dietz, M.L., & Rogers, R.D. (2002). Improved stereospecific synthesis of the trans-isomers of dicyclohexano-18-crown-6 and the solid-state structure of the trans–syn–trans-isomer. *Tetrahedron Lett., 43*(12), 2153–2156. https://doi.org/10.1016/S0040-4039(02)00221-6
35. Пат. 1065415 СССР, 1984.

36. Guseynova, T.M. (1984). *Azerbaijanian khimicheskii zhurnal*, *2*, 39 (in Russ).
37. Izatt, R.M., Haymore, B.L., Bradshaw, J.S. (1975). Facile separation of the cis isomers of dicyclohexyl-18-crown-6. *Inorg. Chem.*, *14*(12), 3132–3133. https://doi.org/10.1021/ic50154a059
38. Jong, F., Reinhoudt, D.N., Zon, A., Torny, G.J., & Vondervoort, E.M. (1981). Chemistry of crown ethers (XVI)†. A safe and efficient procedure for the isolation and purification of crown ethers by complex formation with alkaline earth metal alkanedisulfonates. *J. Royal. Nether. Chem. Soc.*, *100*(12), 449–452. https://doi.org/10.1002/recl.19811001204
39. Feggle, F. (1985). *Zhurnal Vserossi'skogo Khimicheskogo Obschestva im. D.I. Mendeleeva*, *30*, 500 (in Russ).