

УДК 66.061.35:669.886:546.42

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ДИБЕНЗО-21-КРАУН-7 И ЕГО РАСТВОРА В 1,2-ДИХЛОРЭТАНЕ ПРИ КОНТАКТЕ С ДИОКСИДОМ АЗОТА

© 2024 г. А. М. Кошечева^{а*}, К. В. Шеламов^а, А. В. Родин^а, А. В. Ананьев^{б**}

^аНаучно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности,
107140 Москва, ул. Малая Красносельская, д. 2/8, корп. 5

^бВысокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. акад. А.А. Бочвара,
123060, г. Москва, ул. Рогова, д. 5а

e-mail: *koscheeva@secnrs.ru, **AIVAnanyev@bochvar.ru

Получена 15.04.2024, после доработки 15.07.2024, принята к публикации 15.07.2024

Исследована термическая стабильность дибензо-21-краун-7 (ДБ21К7) и его раствора в 1,2-дихлорэтане (ДХЭ) после контакта с диоксидом азота, являющимся продуктом деструкции азотной кислоты. Показано, что в инертной и окислительной атмосферах наблюдаются экзотермические процессы, сопровождающиеся выделением соединений в газообразном состоянии. Состав соединений, образующихся после контакта с диоксидом азота, определен методом газовой хроматомасс-спектрометрии. Отмечены различия в продуктах деструкции при температуре 300°C между исходным ДБ21К7 и его раствором в ДХЭ, с одной стороны, и аналогичными образцами после контакта с NO₂, с другой стороны.

Ключевые слова: краун-эфир, дихлорэтан, экзотермический эффект, продукты термической деструкции, метод синхронного термического анализа, газовая хроматомасс-спектрометрия

DOI: 10.31857/S0033831124040049

ВВЕДЕНИЕ

При экстракционной переработке отработавшего ядерного топлива на радиохимических предприятиях для выделения ценных компонентов (урана и плутония) используют нейтральный экстрагент — три-*n*-бутилфосфат в углеводородном разбавителе. При этом рафинат представляет собой высокоактивные отходы (ВАО), которые, согласно предлагаемой концепции фракционирования, разделяют на отдельные группы (фракции) в зависимости от физико-химических свойств радионуклидов [1]. Поскольку рафинат является азотнокислым (до 4 моль/л HNO₃) и сложным по химическому составу, то необходимо, чтобы применяемые при экстракции соединения обладали радиационной, химической и термической стойкостью [2]. При этом важно учитывать, что в условиях радиационно-химического воздействия при контакте экстракционной смеси с раствором азотной кислоты не исключено образование продуктов гидролиза, радиоллиза, нитрования и окисления. Данные продукты деградации способны накапливаться в экстрагенте, что может оказать влияние на безопасность технологического процесса [3]. В качестве одних из возможных экстрагентов для выделения короткоживущей цезий-стронциевой фракции рассматриваются краун-эфиры в полярных разбавителях [4, 5].

Известно, что краун-эфиры являются радиационно-химически устойчивыми соединениями [6–8]. Так, например, при облучении дициклогексано-18-краун-6, селективного по отношению к стронцию, в смеси разбавителей фторированного и изододецилового спиртов в соотношении 60/40% соответственно при максимальной мощности дозы гамма-облучения 80 Вт·ч/л показатели по извлечению стронция оставались постоянными [9]. При облучении экстракционной смеси ди-*трет*-бутилциклогексано-18-краун-6 в смеси (50/50%) изододециловый спирт/*n*-додекан в контакте с равным объемом 4.0 моль/л HNO₃ с помощью γ -источника ⁶⁰Со при мощности дозы 0.93 Гр/с отмечена достаточно высокая устойчивость к гидролизу и радиолизу экстрагента [10, 11]. Исследования по радиолитической стабильности селективных по отношению к цезию краун-эфиров и производных каликсаренов описаны в источниках [12, 13]. Результаты показывают, что супрамолекулярные агенты устойчивы в азотнокислых средах с высокой радиоактивностью. Так, в работе [13] авторы на основании проведенных экспериментов выстроили экстрагенты в следующей последовательности по радиационной стабильности: каликс[4]арен-бензо-бис-краун-6 > каликс[4]арен-бис-краун-6 > каликс[4]арен-нафто-бис-краун-6 > бис(октилокси)каликс[4]арен-моно-краун-6, а наилучшим разбавителем

являлась ионная жидкость — бис(трифторметилсульфонил)имид 1-этил-3-метилимидазола.

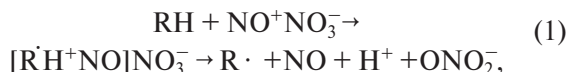
Несмотря на многочисленные исследования по радиационно-химической стабильности краун-эфиров, в литературных источниках практически не встречается информация по образующимся продуктам деструкции экстракционных систем на основе краун-эфиров при длительном контакте с окислителем (процессы нитрования) и в случаях нарушения температурного режима в технологическом оборудовании. Только в совокупности всех данных возможно оценить безопасность применения данного класса экстрагентов на радиохимических производствах.

Необходимо отметить, что на процессы нитрования экстракционных смесей КЭ + разбавитель могут влиять мощность и доза излучения, природа излучения, природа экстрагента и разбавителя, состав водных растворов и температура. Также из литературных источников известно, что под действием ионизирующего излучения происходит радиолитическое разложение азотной кислоты, в результате чего образуются продукты в виде оксидов азота [14], из которых NO_2 часто является нитрующим агентом в жидких средах.

Для возможного повторного использования оборотного органического раствора необходимо удаление образующихся продуктов нитрования, поскольку их накопление негативно повлияет на коэффициенты очистки и гидродинамику экстракционных процессов [15]. При этом в экстрагенте могут присутствовать нерезэкстрагированные остаточные количества продуктов деления, которые могут вступать в реакции комплексообразования с продуктами деградации экстрагента или разбавителя. Если определить продукты нитрования экстракционных смесей КЭ + разбавитель, то можно в технологическом процессе предусмотреть меры, повышающие безопасность при их практическом применении.

Одним из возможных способов имитировать процессы нитрования в экстракционных системах может быть контакт с диоксидом азота (продукт деструкции азотной кислоты) или его димером (нитрозилнитратом

ONONO_2), при котором может протекать следующая химическая реакция [16, 17]:



где R — органическое соединение.

Таким образом, целью настоящей работы является изучение термической стабильности селективного по отношению к цезию краун-эфира — дибензо-21-краун-7 (ДБ21К7), а также экстракционной смеси ДБ21К7 + 1,2-дихлорэтан после длительного контакта с окислителем — оксидом азота NO_2 , включая анализ образующихся летучих продуктов деструкции, в случаях возможного нарушения нормальной эксплуатации технологического процесса выделения цезий-стронциевой фракции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований применяли краун-эфир ДБ21К7 (ИРЕА) и растворитель — 1,2-дихлорэтан ДХЭ (ООО «Русхим») без дополнительной очистки. Концентрированную азотную кислоту очищали методом рэлееской перегонки кислот без кипения для удаления примесных элементов.

Процесс нитрования имитировали пропусканием NO_2 по схеме, представленной на рис. 1.

В качестве исследуемых образцов использовали 0.1 г чистого краун-эфира ДБ21К7 и экстракционную смесь, состоящую из 0.1 моль/л ДБ21К7 в ДХЭ.

После контакта диоксида азота с исследуемыми образцами емкость плотно закрывали и выдерживали 3 сут для имитации нарушения нормальной эксплуатации в технологическом процессе. В случае использования раствора краун-эфира в разбавителе после выдержки 3 сут испаряли ДХЭ, чтобы при дальнейшем анализе величина теплового эффекта от ДХЭ была минимальной. Для отгонки разбавителя применяли ротаторный испаритель при температуре его кипения 80–85°C.

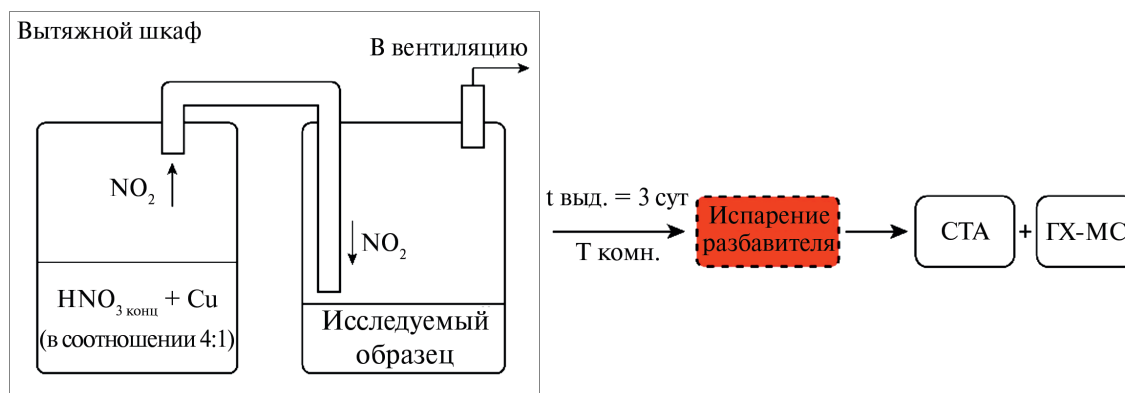


Рис. 1. Схема контакта исследуемых образцов с диоксидом азота.

ДБ21К7 и экстракционную смесь после контакта с диоксидом азота анализировали методом синхронного термического анализа (СТА) на приборе STA 449 F3 Jupiter (Германия) с последующей идентификацией продуктов деструкции методом газовой хроматомасс-спектрометрии (ГХ-МС) на приборах Agilent 8890GC (США)–Jeol Q1500MS (Япония) с применением встроенной базы данных NIST 2020 г. Условия проведения экспериментов представлены в табл. 1 и 2.

Анализа термической стабильности и продуктов деструкции для ДБ21К7 и его раствора в ДХЭ после

контакта с диоксидом азота проводили в сравнении с аналогичными системами до контакта с NO₂, изученными в одинаковых условиях.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование свойств ДБ21К7 после контакта с оксидом азота

Термограмма нагрева ДБ21К7 после контакта с NO₂ (образец 2) в сравнении с исходным краун-эфиром (образец 1) представлена на рис. 2.

Таблица 1. Исходные параметры для анализа образцов ДБ21К7 и его раствора в ДХЭ методом СТА

Номер образца	Образец	СТА					
		масса навески, мг	$T_{\text{нач}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кон}}, ^\circ\text{C}$	скорость нагрева, град/мин	тигель	среда
1	ДБ21К7 (до контакта с NO ₂)	10.1	30	600	5	Корундовый с крышкой	Инертная (Ar)
2	ДБ21К7 (после контакта с NO ₂)	1.6					Инертная (Ar)
		3.1					Окислительная (Ar : воздух 1 : 10)
3	ДБ21К7 в ДХЭ (после контакта с NO ₂)	26.5					Инертная (Ar)
		22.7					Окислительная (Ar : воздух 1 : 10)
4	ДБ21К7 в ДХЭ (до контакта с NO ₂)	8.6					Инертная (Ar)

Таблица 2. Исходные параметры для анализа образцов ДБ21К7 и его раствора в ДХЭ методом ГХ-МС

Образец	ДБ21К7, ДБ21К7 в ДХЭ (до контакта с NO ₂)	ДБ21К7 (после контакта с NO ₂)	ДБ21К7 в ДХЭ (после контакта с NO ₂)
Колонка	Agilent HP-5 MS (30 м × 0.32 мм × 0.25 мкм)		
Газ-носитель	Гелий		
Скорость потока газа	1.5 мл/мин		
Деление потока газа-носителя	Без деления		
Температура инжектора	250°C		
Температура интерфейса	270°C		
Температура хроматографической колонки*	80; 180°C		120°C
Источник ионизации	Электронный удар		
Энергия ионизации	70 эВ		
Температура источника ионизации	230°C		
Диапазон масс (режим сканирования)	m/z 10–600		

Примечание. *Разные температуры использовали для идентификации легко- и труднолетучих соединений.

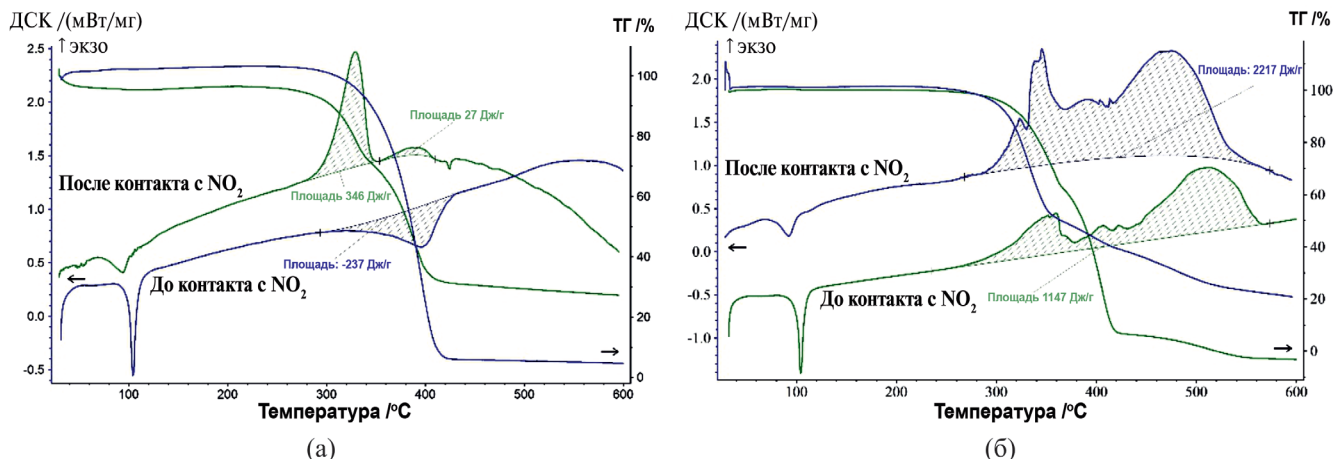


Рис. 2. Термограммы нагрева образцов ДБ21К7 до [18] и после контакта с NO_2 при скорости нагрева 5 град/мин в атмосферах: а – инертной, б – окислительной.

Нагрев образца ДБ21К7 после контакта с NO_2 в инертной атмосфере сопровождается последовательным двухстадийным экзотермическим процессом в области температур 260–420°C. Величина общего теплового эффекта составляет порядка 370 ± 20 Дж/г. Данные экзотермические процессы предположительно связаны с образующимися продуктами деградации краун-эфира после контакта с NO_2 , поскольку в исходном ДБ21К7 видимых эффектов в инертной атмосфере с выделением тепла не наблюдается.

При замене инертной атмосферы на окислительную нагрев образца 2 сопровождается растянутым во времени экзотермическим эффектом при температуре выше 280°C.

Наблюдаемый в окислительной атмосфере многостадийный экзотермический эффект характерен как для образца 2, так и для исходного ДБ21К7, что свидетельствует о взаимодействии краун-эфира с кислородом воздуха (окисление). При этом в температурной области 300–380°C имеются видимые отличия в интенсивности экзотермических процессов, что следует

связать с разложением или окислением образующихся продуктов деградации.

Для идентификации соединений, образующихся в процессе разложения ДБ21К7 после контакта с NO_2 , проведен хроматографический анализ отходящих газов. Хроматограммы легко- и труднолетучих соединений разложения образца 2 после контакта с NO_2 в инертной атмосфере при температуре 400°C, которые соответствуют максимуму скорости потери массы при нагревании (рис. 3), при разных температурах колонки представлены на рис. 3.

В результате анализа полученных хроматограмм образца 2 идентифицированы 2-метил-1,3-диоксолан, 1,4-диоксан, фенол, 3-метил-5-этилфенол, 2-гидроксibenзальдегид, а также «тяжелые» соединения – 3-метил-5-этилфенол, 2,3-дигидро-1,4-бензодиоксин, бензо-15-краун-5 (бензопроизводное краун-эфиров с меньшим размером полости кольца).

Следует отметить, что идентифицированные в инертной атмосфере продукты деградации ДБ21К7 после контакта с NO_2 , в целом, совпадают с продуктами

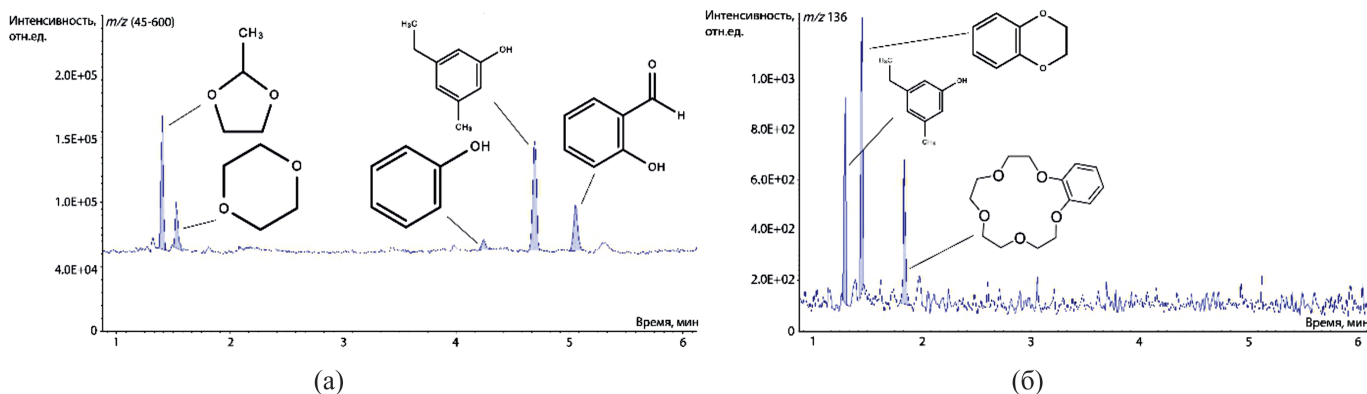


Рис. 3. Хроматограмма легко- и труднолетучих соединений – продуктов разложения образца 2 при температуре 400°C в инертной атмосфере. Температура хроматографической колонки, °C: а – 80, б – 180.

термического разложения, отмеченными в работе [18], за исключением 1,4-диоксана, который не найден в продуктах термораспада исходного краун-эфира при температуре колонки 80°C (рис. 4).

При переходе от инертной атмосферы к окислительной нагрев образца 2 сопровождается выходом летучих продуктов: 2-метил-1,3-диоксолана, 3-метил-5-этилфенола, 3-метил-5-этилфенола, 1,3-бензодиоксол-2-она, 2,3-дигидро-1,4-бензодиоксина, бензо-15-крауна-5 при температурах колонки 80 и 180°C (рис. 5).

Необходимо отметить, что неорганические газообразные соединения практически не разделяются на хроматографической колонке ГХ и поступают в масс-детектор одновременно с остальными газами, представляющими из себя атмосферу, в которой проводится нагрев. В связи с данным обстоятельством для оценки выхода оксидов азота было принято решение осуществлять идентификацию суммы NO и NO₂ по пику $m/z = 46$, поскольку в окислительной среде, предположительно, NO окисляется O₂ до NO₂, у которого в масс-спектре присутствует данный пик, не перекрывающийся с пиками, характерными для N₂, O₂, CO₂ и H₂O. В результате были построены зависимости выделения суммы газов NO и NO₂, присутствующих в

продуктах деструкции образца 2 в окислительной атмосфере (рис. 6).

Анализ рис. 6 показал, что в окислительной атмосфере выход оксидов азота начинается с 50-й минуты и соответствует началу экзотермического эффекта в диапазоне температур 280–380°C, что позволяет сделать вывод о распаде или окислении нитросодержащих продуктов в данном температурном диапазоне.

Проанализировав полученные термограммы ДБ21К7 после контакта с NO₂ в инертной и окислительной атмосферах, а также образующиеся соединения в газообразном состоянии, мы можем заключить, что:

→ в области температур 50–110°C видимых тепловых эффектов и продуктов деструкции не обнаружено;

→ контакт ДБ21К7 с диоксидом азота приводит к образованию продуктов, разлагающихся с выделением тепла, в которых идентифицированы оксиды азота, 1,4-диоксан, не характерные для разложения исходного краун-эфира;

→ идентифицированные продукты, а именно 2-метил-1,3-диоксолан, 1,4-диоксан, фенол, являются пожаровзрывоопасными.

Исследование свойств раствора ДБ21К7 в ДХЭ при контакте с NO₂

Раствор ДБ21К7 в ДХЭ после контакта с NO₂ (образец 3) и испарения разбавителя был проанализирован методом СТА. Термограмма нагрева образца 3 в инертной и окислительной атмосферах представлена на рис. 7.

В качестве референтного образца использовали раствор ДБ21К7 в ДХЭ до контакта с NO₂ (образец 4), для которого в инертной атмосфере процессы с выделением тепла в исследуемом температурном диапазоне (до 600°C) отсутствуют. При этом нагрев в инертной атмосфере образца 3 после контакта с NO₂ сопровождается экзотермическими процессами, которые начинаются при температуре выше 120°C, при этом общее

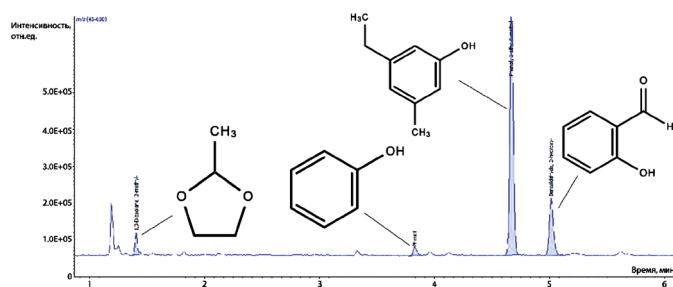
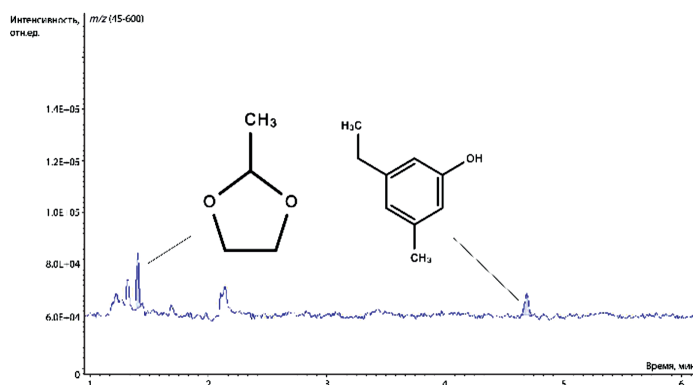
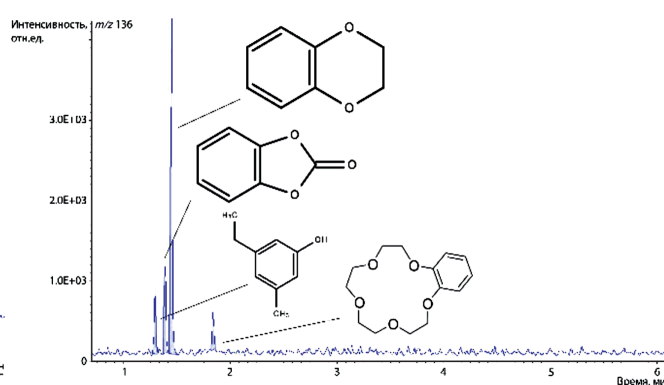


Рис. 4. Хроматограмма летучих соединений разложения образца 1 при температуре 400°C в инертной атмосфере (температура хроматографической колонки 80°C).



(а)



(б)

Рис. 5. Хроматограмма легко- и труднолетучих продуктов разложения образца 2 при температуре 325°C в окислительной атмосфере. Температура хроматографической колонки, °C: а – 80, б – 180.

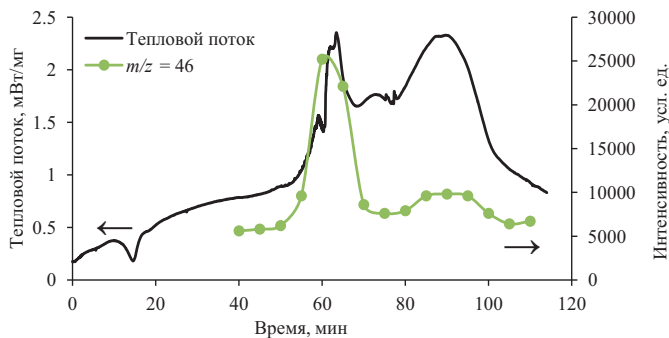


Рис. 6. Интенсивность пика $m/z = 46$, наложенная на термограмму нагрева образца 2 в окислительной атмосфере.

тепловыделение составляет порядка 1200 Дж/г (тепловой эффект рассчитан на массу образца после полного испарения ДХЭ). Сравнение термограмм нагрева образцов 2 (рис. 1, а) и 3 (рис. 7, а) в инертной атмосфере в одинаковых условиях свидетельствует о

том, что в случае использования ДБ21К7 в ДХЭ тепловой процесс имеет более сложный характер, что может быть связано с образованием большего числа продуктов деструкции смеси. Нагрев в окислительной атмосфере сопровождается экзотермическими процессами с общим тепловыделением порядка 2500 Дж/г (рассчитано на массу краун-эфира после полного испарения ДХЭ). Температура начала эффекта совпадает с наблюдаемой при нагреве образца 3 в инертной атмосфере ($>120^{\circ}\text{C}$).

В результате анализа летучих продуктов разложения образца 3 после контакта с NO_2 в инертной атмосфере при температуре 120°C , которая соответствует максимуму скорости потери массы на термограмме (рис. 7), был отмечен выход легколетучего ДХЭ, используемого в качестве разбавителя, который к моменту испытаний испарился не полностью из образца. В точке максимума экзотермического эффекта (300°C) для инертной и окислительной атмосфер определен наибольший выход летучих соединений (рис. 8).

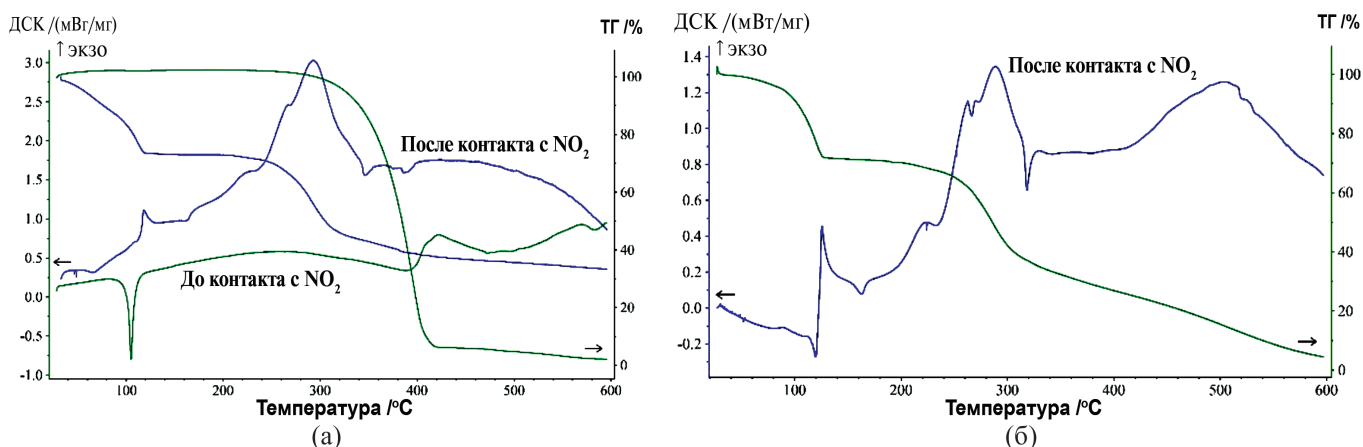


Рис. 7. Термограмма нагрева образца 3 и 4 при скорости нагрева 5 град/мин в атмосферах: а – инертной, б – окислительной.

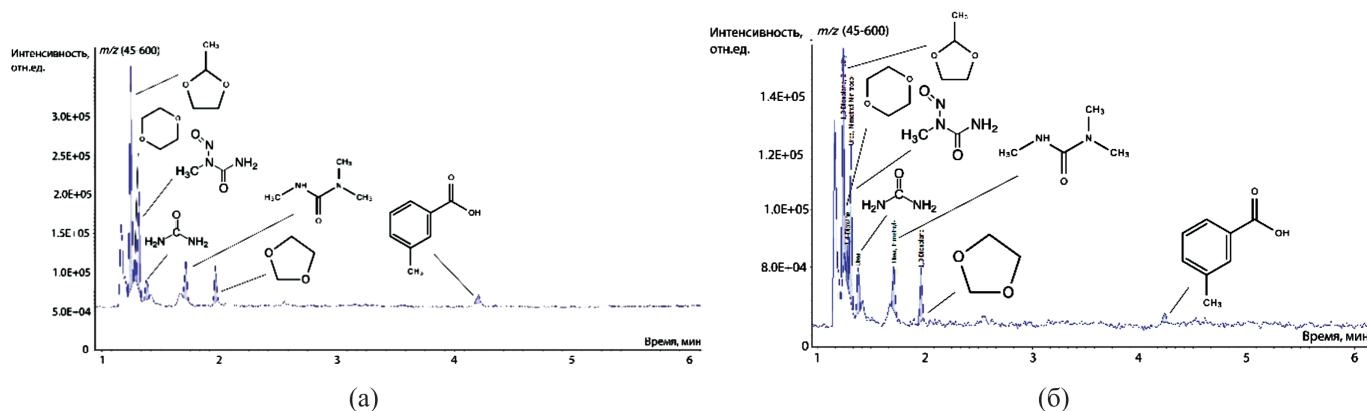


Рис. 8. Хроматограмма летучих соединений разложения образца 3 при температуре 300°C в атмосферах (температура хроматографической колонки 120°C): а – инертной, б – окислительной.

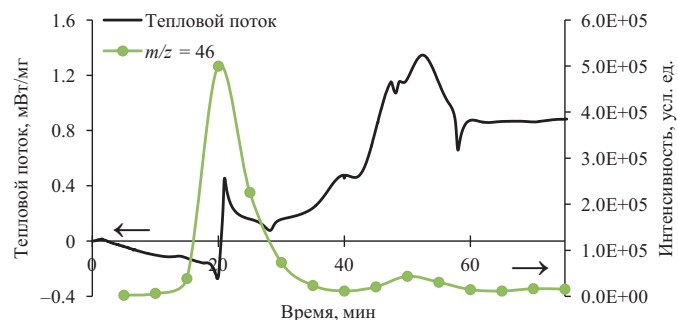


Рис. 9. Интенсивность сигнала $m/z = 46$, наложенная на термограмму нагрева образца 3 после контакта с NO_2 в окислительной атмосфере.

Анализ рис. 8 показал, что для образца 3 наблюдается выделение следующих соединений в газообразном состоянии: 2-метил-1,3-диоксолан, 1,4-диоксан, 1,3-диоксан, карбамид, N-метил-N-нитрозокарбамид, триметилкарбамид, как в инертной, так и в окислительной атмосферах. При этом в инертной атмосфере была также идентифицирована 3-метилбензойная кислота.

Аналогично предыдущим экспериментам, была построена зависимость интенсивности сигнала $m/z = 46$ от времени и сопоставлена с термограммой нагрева образца 3 в окислительной атмосфере, которая представлена на рис. 9.

Как видно из рис. 9, интенсивность выделения оксидов азота ($m/z = 46$) возрастает в момент времени 20 и 50 мин, что соответствует испарению ДХЭ в области температур 100–120°C и протеканию основного процесса тепловыделения. Предположительно при контакте диоксида азота с раствором ДБ21К7 в ДХЭ образуются промежуточные неустойчивые нитросоединения, которые при нагреве в окислительной атмосфере разлагаются до оксидов азота [19]. Либо диоксид азота растворяется в ДХЭ и выделяется одновременно с его испарением. После завершения испарения ДХЭ в диапазоне температур 120–150°C наблюдается экзотермический эффект, который, вероятно, связан с разложением или окислением продуктов, образующихся при взаимодействии ДБ21К7 в ДХЭ с диоксидом азота, о чем свидетельствует второй максимум пика $m/z = 46$ на 50-й минуте.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных экспериментальных исследований по термической стабильности краун-эфира ДБ21К7 и его раствора в 1,2-дихлорэтаноле после контакта с NO_2 диоксидом азота установлено, что при контакте с NO_2 образуются продукты, разлагающиеся при повышенной температуре с выделением тепла и газов, нехарактерных для исходного экстрагента. Так, методом газовой хроматома-спектрометрии для ДБ21К7 после контакта с NO_2 обнаружен

1,4-диоксан, а для раствора ДБ21К7 в ДХЭ после контакта с NO_2 — карбамид, N-метил-N-нитрозокарбамид, триметилкарбамид, 3-метилбензойная кислота и оксиды азота. Общий тепловой эффект разложения раствора ДБ21К7 в ДХЭ после контакта с NO_2 в окислительной атмосфере может достигать 2500 Дж/г, что в соответствии с документом [20] позволяет классифицировать ее как потенциально способную к саморазложению. При этом в инертной атмосфере отмечены экзотермические процессы с тепловыделением порядка 1200 Дж/г, не характерные для исходного раствора ДБ21К7 в ДХЭ.

Таким образом, при оценке безопасности технологии фракционирования радиоактивных отходов, в частности выделения короткоживущей цезий-стронциевой фракции методом жидкостной экстракции краунсодержащими соединениями из азотнокислых сред, при нормальной эксплуатации не наблюдаются процессы с выделением тепла. Однако в случаях нарушений нормальной эксплуатации (связанных с разгерметизацией оборудования и отклонениями от температурного режима, вследствие чего возможно осушение органических растворов) необходимо учитывать протекание экзотермических процессов в оборудовании с образованием пожаровзрывоопасных соединений.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кощеев В.А., Логунов М.В., Шадрин А.Ю., Рыкунова А.А., Шмидт О.В. // Радиоактивные отходы. 2022. № 2 (19). С. 6 – 16. <https://doi.org/10.25283/2587-9707-2022-2-6-16>
2. Махлярчук В.В., Затонский С.В. // Успехи химии. 1992. Т. 61. № 5. С. 883–909. <https://doi.org/10.1070/rc1992v061n05abeh000958>
3. Назин Е.Р., Зачиняев Г.М. Пожаровзрывобезопасность технологических радиохимических процессов. М.: НТЦ ЯРБ, 2009. 196 с.
4. Нестеров С.В. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 9. С. 840–855. <https://doi.org/10.1070/rc2000v069n09abeh000586>
5. Кошечева А.М., Родин А.В., Ананьев А.В. // Радиохимия. 2023. Т. 65. № 4. С. 303–309.
6. Закурдаева О.А., Нестеров С.В., Фельдман В.И. // VI Рос. конф. «Актуальные проблемы химии высоких энергий». М., 2015. С. 192–195.
7. Chaudhary A., Rawat E. // Int. J. Inorg. Chem. 2014. Vol. 2014. P. 1–30. <https://doi.org/10.1155/2014/509151>
8. Nesterov S.V., Zakurdaeva O.A., Kochetkova M.A., Kuchkina I.O. // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2020. Vol. 69. № 7. P. 1329–1335. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2906-4>

9. Matel L., Bilbao T. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1989. Vol. 137. N 3. P. 183–190.
<https://doi.org/10.1007/bf02167773>
10. Еремин В.В. Макроциклические соединения в ядерных технологиях: Учеб. пособие. СПб., 2022. 52 с.
11. Sharma J.N., Khan P.N., Dhami P.S., Jagasia P., Tessy V., Kaushik C.P. // Sep. Purif. Technol. 2019. Vol. 229. ID 115502.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.04.032>
12. Wang J., Zhuang S. // Nucl. Eng. Technol. 2020. Vol. 52. N 2. P. 328–336.
<https://doi.org/10.1016/j.net.2019.08.001>
13. Xu C., Yuan L., Shen X., Zhai M. // Dalton Trans. 2010. Vol. 39. № 16. P. 3897–3902.
<https://doi.org/10.1039/B925594J>
14. Horne G.P., Gregson C.R., Sims H.E., Orr R.M., Taylor R.J., Pimblott S.M. // J. Phys. Chem. B. 2017. Vol. 121. N 4. P. 883–889.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b12061>
15. Блажева И.В., Голецкий Н.Д., Зильберман Б.Я., Смирнов И.В., Шадрин А.Ю. Патент № 2473144 С1. Заявл. 26.06.2011; опубл. 20.01.2013.
16. Давыдов Е.Я., Гапонова И.С., Парийский Г.Б., Похолок Т.В. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. 2006. Т. 48. № 4. С. 599–607.
17. Давыдов Е.Я., Гапонова И.С., Похолок Т.В., Парийский Г.Б., Заиков Г.Е. // Хим. физика и мезоскопия. 2007. Т. 9. № 2. С. 112–134.
18. Родин А.В., Кошечева А.М., Шеламов К.В., Гезалян Л.В., Понизов А.В., Ананьев А.В. // Вопр. радиац. безопасности. 2024. № 1. С. 3–14.
19. Баллод А.П., Штерн В.Я. // Успехи химии. 1976. 45. № 8. С. 1428–1460.
20. Recommendations on the Transport of Dangerous Goods. Model Regulations. United Nations, 2019. 21st Ed. Vol. 1. 470 p.

Thermal Stability of Dibenzo-21-Crown-7 and Its Solution in 1,2-Dichloroethane in Contact with Nitrogen Dioxide

A. M. Koscheeva^{a*}, K. V. Shelamov^a, A. V. Rodin^a, and A. V. Ananiev^{b***}

^aScientific and Engineering Centre for Nuclear and Radiation Safety, Moscow, 107140 Russia

^bBochvar High-Tech Research Institute of Inorganic Materials, Moscow, 123060 Russia
e-mail: *koscheeva@secnrs.ru, **AlVAnanyev@bochvar.ru

Received April 15, 2024; revised July 15, 2024; accepted July 15, 2024

The thermal stability of dibenzo-21-crown-7 (DB21C7) and its solution in 1,2-dichloroethane (DCE) after contact with nitrogen dioxide, which is a product of nitric acid degradation, was studied. It is shown that exothermic processes accompanied by the release of gaseous products are observed in inert and oxidizing atmosphere. The compounds formed after contact with nitrogen dioxide were determined by gas chromatography–mass spectrometry. Differences in gaseous products in the temperature range of 300°C were noted for the initial crown ether and for DB21C7 and its solution in DCE after contact with NO₂.

Keywords: crown ether, dichloroethane, exothermic effect, thermal degradation products, simultaneous thermal analysis, gas chromatography–mass spectrometry