

УДК 541.124:547.235.5:547.772.1

КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 7*H*-ДИФУРАЗАНОФУРОКСАНОАЗЕПИНА И 7*H*-ТРИФУРАЗАНОАЗЕПИНА

© 2024 г. А. И. Казаков^{1,*}, Д. Б. Лемперт¹, А. В. Набатова¹, Е. Л. Игнатьева¹,
Д. В. Дашко², В. В. Разносчиков¹, Л. С. Яновский^{1,3}

¹ФИЦ ПХФ и МХ Российской академии наук, Черноголовка, Россия

²СКТБ “Технолог”, Санкт-Петербург, Россия

³Национальный исследовательский университет “МЭИ”, Москва, Россия

*E-mail: akazakov@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 16.02.2023

После доработки 15.03.2023

Принята к публикации 20.03.2023

Изучена термическая стабильность *N*-метильных производных 7*H*-дифуразанофуроксаноазепина и 7*H*-трифуразаноазепина в неизотермическом и изотермическом режимах. Определены формально-кинетические закономерности распада и температурные зависимости констант скоростей реакций. Сопоставлена термическая стабильность метильных, аминных, аллильных, цианометильных и пропаргильных производных фуразаноазепинов.

Ключевые слова: 7*H*-дифуразанофуроксаноазепин, 7*H*-трифуразаноазепин, *N*-метильные производные фуразаноазепинов, термический распад, кинетика.

DOI: 10.31857/S0207401X24040043 EDN: VFHJIF

ВВЕДЕНИЕ

Поиск новых энергоемких соединений продолжает оставаться предметом тщательного изучения как с точки зрения прикладного применения, так и как фундаментальная задача препаративной органической химии [1–6]. Одной из основных эксплуатационных характеристик энергетических соединений, особенно построенных на базе высокоэнтальпийных *N*-гетероциклов [7–9] является их термическая стабильность.

В течение последних нескольких лет проведен цикл работ по исследованию термической стабильности производных дифуразанофуроксаноазепинов и трифуразаноазепинов с различными *N*-заместителями [10–13]. Рассматриваемые соединения перспективны для применения в различных областях техники как высокоэнтальпийные полиазотистые соединения с относительно низким кислородным коэффициентом.

Изучение термической стабильности энергоемких веществ — одна из основных задач в изучении их свойств. Описаны закономерности термораспада ряда производных дифуразанофурокса-

ноазепинов и трифуразаноазепинов с различными *N*-заместителями. В частности, в работах [10, 14–16] изучена кинетика тепловыделения в реакциях термического разложения соединений 7-амин-7*H*-дифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*]фуроксано[3'',4''-*d*]азепина (**Az(O)NH₂**), 7-аллил-7*H*-дифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*]фуроксано[3'',4''-*d*]азепина (**Az(O)Al**), 7-аллил-7*H*-трифуразано[3,4-*b*:3',4'-*d*:3'',4''-*f*]азепина (**AzAl**), 7-цианометил-7*H*-дифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*]фуроксано[3'',4''-*d*]азепина (**Az(O)CH₂CN**), 7-цианометил-7*H*-трифуразано[3,4-*b*:3',4'-*d*:3'',4''-*f*]азепина (**AzCH₂CN**), 7-пропаргил-7*H*-дифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*]фуроксано[3'',4''-*d*]азепина (**Az(O)Prg**) и 7-пропаргил-7*H*-трифуразано[3,4-*b*:3',4'-*d*:3'',4''-*f*]азепина (**AzPrg**) (рис. 1) и установлена связь термической стабильности исследуемых соединений со строением их молекул. Недавно была исследована кристаллическая структура, определена экспериментальная энтальпия образования и на основе этих данных оценена энергоэффективность 7-метил-7*H*-дифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*]фуроксано[3'',4''-*d*]азепина (**Az(O)CH₃**) и 7-метил-

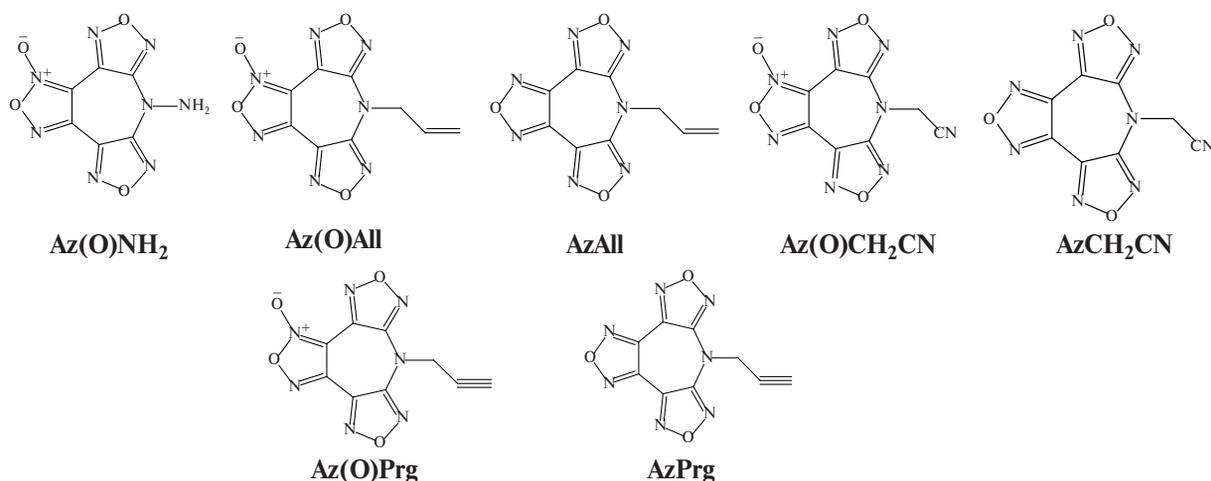
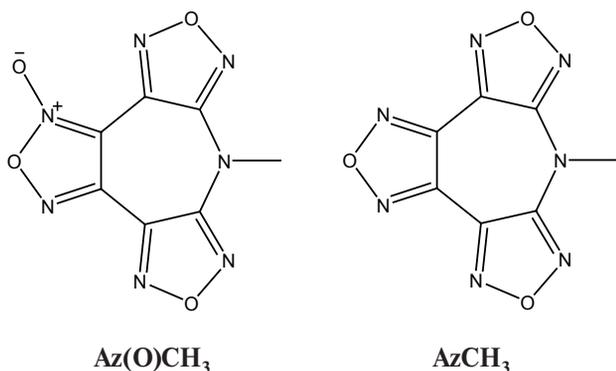


Рис. 1. Структуры N-замещенных производных 7H-дифуразанофуроксаноазепина и 7H-трифуразаноазепина.

7H-трифуразано[3,4-*b*:3',4'-*d*:3'',4''-*f*]азепина ($AzCH_3$) [17]:



Настоящая работа посвящена изучению кинетики реакции термического разложения $AzCH_3$ и $Az(O)CH_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения $AzCH_3$ и $Az(O)CH_3$ получали из 7H-трифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*:3'',4''-*d*]азепина и 7H-дифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*]фуроксано[3'',4''-*d*]азепина соответственно по реакции с бромистым метилом. Высокая чистота продуктов подтверждается результатами элементного анализа и данными ЯМР-спектроскопии [17].

Методики, примененные в процессе исследования кинетики тепловыделения при термических превращениях синтезированных соединений в изотермических условиях на автоматическом дифференциальном микрокалориметре ДАК-1-2 [18] и в неизомерическом режиме с использованием синхронного термического анализатора STA 449 F3 (Netzsch, Germany), описаны в работах [14, 15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетические закономерности тепловыделения при разложении $AzCH_3$

На рис. 2 представлены результаты по кинетике реакции термического разложения $AzCH_3$, полученные методом термогравиметрии (ТГ) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). На кривой ДСК при разложении образца $AzCH_3$ наблюдаются три эндотермических пика. До плавления наблюдается полиморфный переход при температуре 54.4 °С с теплотой, равной –11.83 Дж/г. Второй эндотермический пик при температуре 155.5 °С связан с плавлением, теплота процесса составляет –72.56 Дж/г. Далее с ростом температуры наблюдается только начало экзотермического разложения, параллельно с которым происходит испарение образца, и наблюдается третий эндотермический пик при температуре 238 °С, соответствующий полному испарению образца с суммарным эндотермическим эффектом, равный –123 Дж/г.

Для получения данных, необходимых для расчета глубины разложения исследуемого соединения как функции температуры и времени, проведено изучение кинетики реакции в изотермических условиях с определением закона зависимости скорости реакции от глубины разложения и зависимости кинетических констант от температуры. Полученные экспериментальные кинетические кривые зависимости выделения тепла Q_t при разложении соединения $AzCH_3$ в интервале температур 235–288 °С в изотермических условиях описываются уравнением реакции первого порядка (рис. 3):

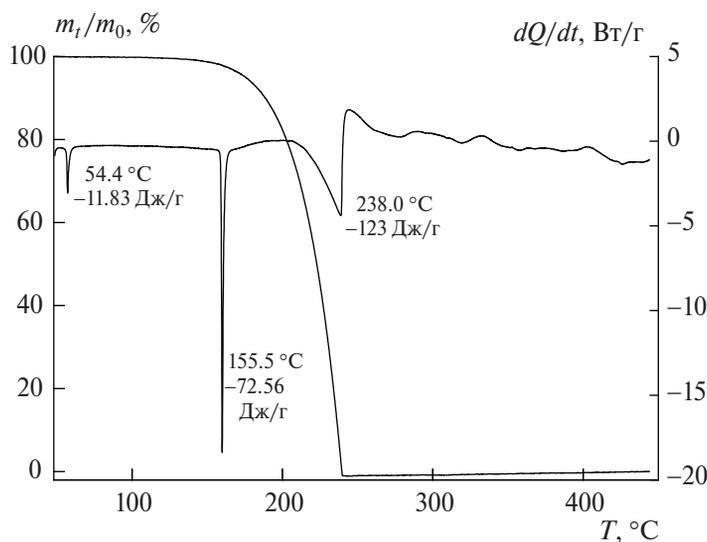


Рис. 2. Кривые ТГ (1) и ДСК (2) при термическом разложении $AzCH_3$. Масса навески ~ 2 мг, скорость нагрева – 5 К/мин, скорость продувки аргоном – 40 мл/мин.

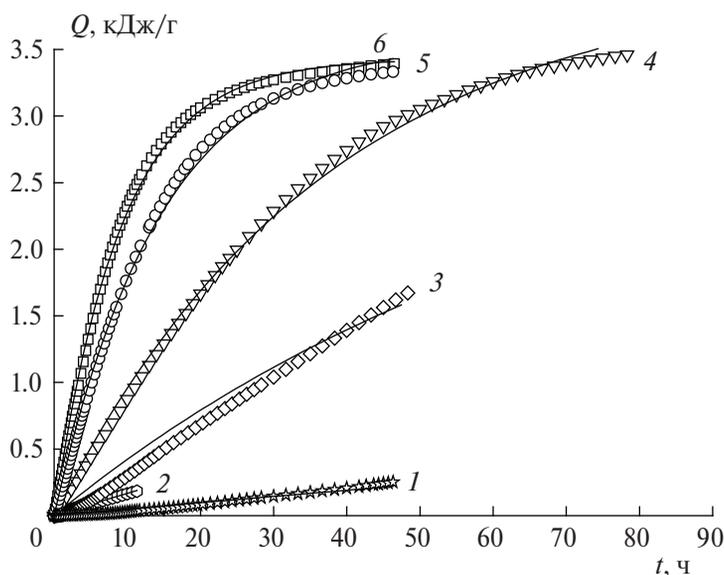


Рис. 3. Кинетические зависимости количества тепла Q_t , выделившегося при термическом разложении соединения $AzCH_3$, от времени t , при различных температурах: 1 – 235.4, 2 – 251.2, 3 – 261.7, 4 – 270.4, 5 – 281.2, 6 – 288.4 °C. Точки – эксперимент, сплошные кривые – расчет по уравнению (1).

$$Q_t = Q_0 [1 - \exp(-k_1 t)], \quad (1)$$

где k_1 – константа скорости реакции первого порядка,

$$Q_t = \int_0^t (dQ/dt) dt$$

– величина количества тепла, выделившегося к моменту времени t , определенная численным интегрированием кривых зависимости скорости тепловыделения, от нулевого до текущего момента времени t и

$$Q_0 = \int_0^{\infty} (dQ/dt) dt$$

– полная теплота разложения, полученная численным интегрированием кривых зависимости скорости тепловыделения от нулевого до времени завершения процесса разложения. Установлено, что количество теплоты Q_0 реакции терморазложения соединения $AzCH_3$ составляет около 3.5 кДж/г.

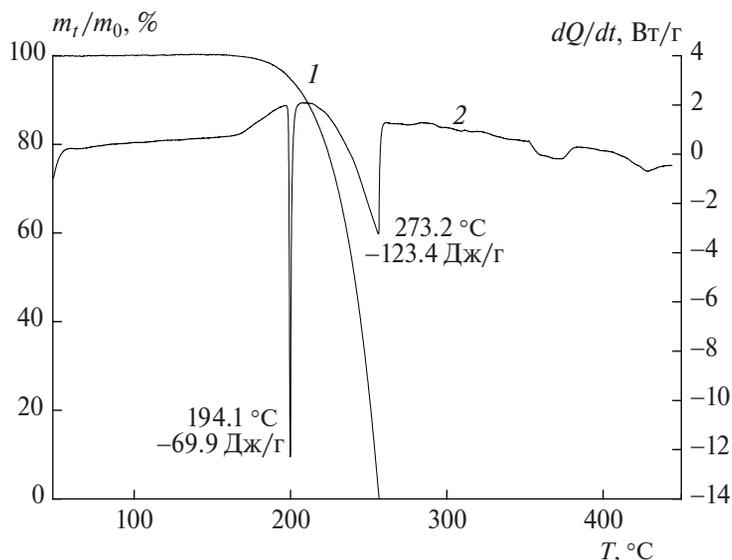


Рис. 4. Кривые ТГ (1) и ДСК (2) при термическом разложении $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_3$. Масса навески ~ 2 мг, скорость нагрева – 5 К/мин, скорость продувки аргоном – 40 мл/мин.

Таблица 1. Значения константы скорости реакций термического разложения AzCH_3 и $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_3$

Параметры	Значения параметров					
	AzCH_3					
$T, ^\circ\text{C}$	235.4	251.2	261.7	270.4	281.2	288.4
$k_1 \cdot 10^6, \text{c}^{-1}$	0.51	1.2	3.5	7.4	19	28
	$\text{Az}(\text{O})\text{CH}_3$					
$T, ^\circ\text{C}$	215	220	231.4	234.8	240.2	245.2
$k_1 \cdot 10^6, \text{c}^{-1}$	0.88	1.3	4.2	6.1	9.7	13
$k_2 \cdot 10^5, \text{c}^{-1}$	9.6	12	29	34	42	61

Величины константы скорости реакции термического разложения AzCH_3 найдены при сопоставлении экспериментальных кинетических кривых и рассчитанных по уравнению (1) с применением программы Origin (табл. 1). Температурная зависимость константы скорости представлена в виде

$$k_1 = 10^{12.9 \pm 1.1} \exp[(-187.5 \pm 11.0) \cdot 10^3 / RT].$$

Кинетические закономерности тепловыделения при разложении $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_3$

На рис. 4 приведены результаты по кинетике реакции термического разложения $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_3$, полученные методами термографии (ТГ) и ДСК.

На кривой ДСК наблюдается два эндотермических пика. Первый из них при температуре 194.1 °C соответствует плавлению соединения, теплота этого процесса равна –69.9 Дж/г. Вторым эндотермический пик на кривой ДСК отвечает процессу испарения вещества, параллельно с ко-

торым протекает экзотермическая реакция его термического разложения. Суммарное количество теплоты, соответствующее второму пику при температуре 273.2 °C составляет –123.4 Дж/г. Итоговая потеря массы близка к 100% за счет образования газообразных продуктов разложения и испарения исходного соединения $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_3$. В отличие от $\text{Az}(\text{O})\text{NH}_2$, который разлагается в твердой фазе без предварительного плавления, соединения AzCH_3 и $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_3$ разлагаются с заметными скоростями, лишь перейдя в жидкую фазу.

Полученные экспериментальные кривые зависимости скорости реакции разложения $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_3$ от глубины разложения в интервале температур 188.8–250.0 °C в изотермических условиях представлены на рис. 5. Форма кривых с максимумом скорости при примерно 50%-ной глубине разложения на этом рисунке свидетельствует о протекании процесса разложения по закону автокаталитической реакции первого порядка:

$$d\eta/dt = k_1(1 - \eta) + k_2(1 - \eta)\eta$$

где

$$\eta = \int_0^t (dQ/dt) dt / \int_0^\infty (dQ/dt) dt$$

– глубина реакции;

$$d\eta/dt = dQ/dt / \int_0^\infty (dQ/dt) dt$$

– скорость реакции в момент времени t ; k_1, c^{-1} – константа скорости некаталитической реакции,

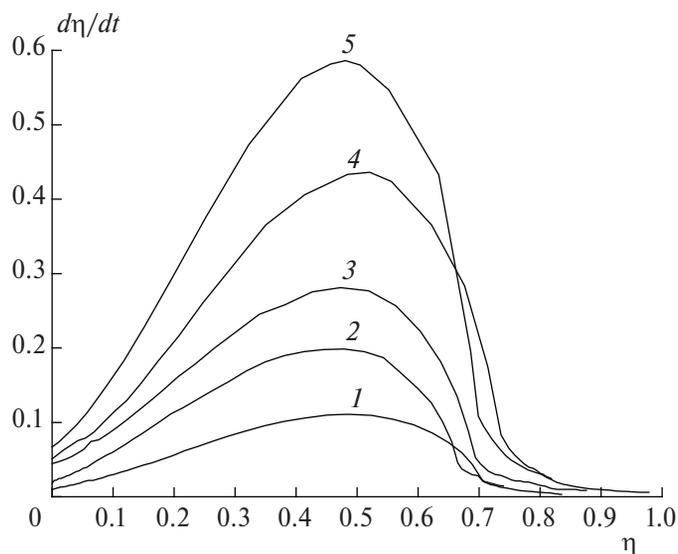


Рис. 5. Зависимость скорости реакции термического разложения $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_3$ от глубины разложения при различных температурах: 1 – 220.2, 2 – 231.4, 3 – 234.8, 4 – 240.2, 5 – 245.2 °C.

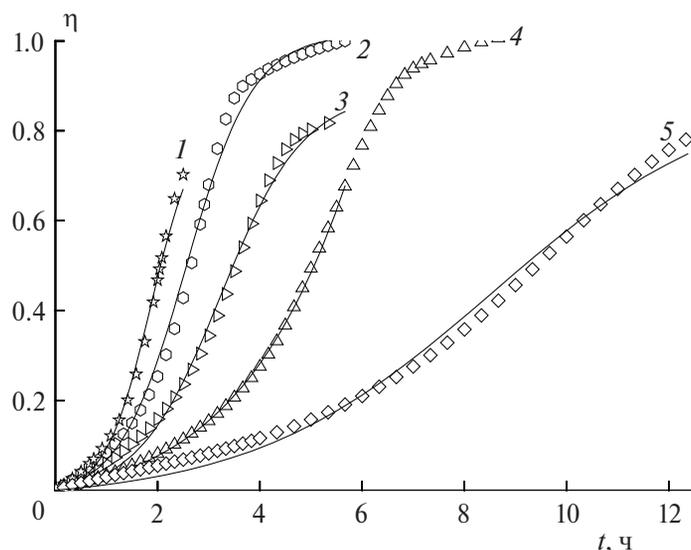


Рис. 6. Кинетические кривые зависимости глубины разложения $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_3$ от времени при различных температурах: 1 – 245.2, 2 – 240.2, 3 – 234.8, 4 – 231.4, 5 – 215.2 °C. Точки – эксперимент, сплошные кривые – расчет по уравнению (2).

k_2 , с^{-1} – константа скорости каталитической реакции. Полный тепловой эффект реакции термического разложения $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_3$ в изотермических экспериментах в запаянных ампулах составляет около 2.5 кДж/г.

В интегральное уравнение зависимости глубины разложения в автокаталитической реакции первого порядка от времени:

$$\eta = \frac{(k_1/k_2) \{ \exp[(k_1 + k_2)t] - 1 \}}{[1 + (k_1/k_2)] \exp[(k_1 + k_2)t]}, \quad (2)$$

входят два неизвестных параметра: константы скорости некаталитической, k_1 и каталитической, k_2 , стадий реакции.

Применение программы Origin позволяет методом подбора значений k_1 и k_2 построить расчетную кривую зависимости глубины разложения от времени с минимальным отклонением расчетных значений от экспериментальных (рис. 6).

Результатом такого подбора является установление значений констант k_1 и k_2 для каждой конкретной температуры эксперимента (табл. 1). Установленные температурные зависимости

констант скорости представлены в виде $k_1 = 10^{14.9 \pm 0.4} \exp[(-195.8 \pm 4.4) \cdot 10^3/RT]$, $k_2 = 10^{9.7 \pm 0.5} \times \exp[(-122.2 \pm 4.6) \cdot 10^3/RT]$.

Варьирование отношения величины массы навески к величине внутреннего объема ампулы m/V в интервале $1.5-3.0 \cdot 10^{-2}$ г/см³ в процессе исследования разложения соединений **AzCH₃** и **Az(O)CH₃** не повлияло на величину степени автокатализа. Следовательно, увеличение со временем скорости разложения как **AzCH₃**, соединений и **Az(O)CH₃** происходит за счет накопления конденсированных продуктов разложения.

Значения температуры в изотермических экспериментах на микрокалориметре, при которых наблюдаются измеримые скорости реакции при разложении **Az(O)CH₃** (215–250 °С), существенно меньше соответствующих температур при разложении **AzCH₃** (235–290 °С). Более низкая термостабильность **Az(O)CH₃** связана с наличием в его молекуле фуроксанового цикла.

Величины константы скорости начальной реакции [10, 14–16] термического превращения при 250 °С в ряду исследованных ранее и в настоящей статье соединений **Az(O)Prg** : **Az(O)All** : **AzPrg** : **Az(O)CH₂CN** : **Az(O)NH₂** : **Az(O)CH₃** : **AzAll** : **AzCH₃** : **AzCH₂CN** соотносятся как 430 : 90 : 26 : 2 : 1 : 0.64 : 0.15 : 0.04 : 0.01. За единицу принята константа скорости реакции разложения **Az(O)NH₂**. Здесь в парах **AzR** и **Az(O)R** наблюдается такая закономерность, что термостабильность компонентов **AzR** значительно выше, чем у их **Az(O)R** аналогов за счет того, что, во-первых, фуразановые циклы, входящие в состав молекул **AzR**, более термостабильны по сравнению с фуроксановым циклом в составе молекул **Az(O)R** и, во-вторых, бирадикальное промежуточное соединение, образующееся при распаде фуроксанового цикла, может инициировать реакцию полимеризации в соединениях, содержащих кратные связи в заместителе R, как это имеет место в случае соединений **Az(O)Prg** и **Az(O)All** с минимальной термической стабильностью среди изученных производных азепинов, представленных на рис. 1.

В табл. 2 приведены величины времени достижения 1%-ной глубины разложения всех исследованных соединений **AzR** и **Az(O)R** при 250 °С. Расчет проводили по формуле

$$t = k_2^{-1} \ln[(0.01 + k_1/k_2)/(0.99k_1/k_2)]$$

Таблица 2. Величины времени достижения 1%-ной глубины реакции разложения исследуемых соединений при 250 °С

Соединение	Время	Соединение	Время
Az(O)Prg	0.67 с	Az(O)CH₃	5 мин
Az(O)All	3.2 с	AzAll	27 мин
AzPrg	23 с	AzCH₃	1.9 ч
Az(O)CH₂CN	2.3 мин	AzCH₂CN	6.2 ч
Az(O)NH₂	4.7 мин		

для автокаталитической реакции первого порядка в предположении, что $\eta_0 = k_1/k_2 \ll 1$, и по формуле

$$t = -\ln(0.99)/k_1$$

для реакции первого порядка.

Решение о возможности практического использования исследованных соединений следует принимать в зависимости от условий предполагаемого температурного режима их эксплуатации.

ВЫВОДЫ

1. Разложение 7-Метил-7*H*-трифуразано[3,4-*b*:3',4'-*d*:3'',4''-*f*]азепина (**AzCH₃**) в температурном интервале 235–288 °С протекает с тепловыделением по закону реакции первого порядка. Менее термостабильное соединение 7-Метил-7*H*-дифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*]фуроксано[3'',4''-*d*]азепин (**Az(O)CH₃**) разлагается с тепловыделением по закону автокаталитической реакции первого порядка в температурном интервале 215–250 °С.

2. Установлено, что температуры плавления и теплоты плавления для **AzCH₃** и **Az(O)CH₃** составляют 155.5 °С, –72.56 Дж/г и 194.1 °С, –69.9 Дж/г соответственно.

3. Величины константы скорости начальных стадий реакции термического превращения при 250 °С в ряду исследованных соединений **Az(O)Prg** : **Az(O)All** : **AzPrg** : **Az(O)CH₂CN** : **Az(O)NH₂** : **Az(O)CH₃** : **AzAll** : **AzCH₃** : **AzCH₂CN** соотносятся как 430 : 90 : 26 : 2 : 1 : 0.64 : 0.15 : 0.04 : 0.01. Термостабильность вышеперечисленных соединений определяется наличием или отсутствием в их составе фуроксановых циклов, наличием связи N–N азепинового цикла с заместителем, наличием кратных связей в заместителе и фазовым состоянием (твердая или жидкая фаза), в котором протекает процесс разложения.

Работа выполнена по темам госзадания, темы № 124020100045-5 и № 124013100856-9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zlotin S.G., Churakov A.M., Egorov M.P. et al. // *Mendeleev Commun.* 2021. V. 31. № 6. P. 731. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.11.001>
2. Klapötke T.M. *Chemistry of High-Energy Materials*. 6th Ed. Berlin: De Gruyter, 2022. <https://doi.org/10.1515/9783110739503>
3. Klenov M.S., Guskov A.A., Anikin O.V. et al. // *Angew. Chem. Intern. Ed.* 2016. V. 55. № 38. P. 11472. <https://doi.org/10.1002/anie.201605611>
4. Dalinger I.L., Shkineva T.K., Vatsadze I.A. et al. // *FirePhysChem. (China)*. 2021. V. 1. № 2. P. 83. <https://doi.org/10.1016/j.fpc.2021.04.005>
5. Zhou J., Zhang J., Wang B. et al. // *Ibid.* 2022. V. 2. P. 83. <https://doi.org/10.1016/j.fpc.2021.09.005>
6. Muravyev N.V., Meerov D.B., Monogarov K.A. et al. // *Chem. Eng. J.* 2021. V. 421. Article 129804. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129804>
7. Sinditskii V.P., Yudin N.V., Fedorchenko S.I. et al. // *Thermochim. Acta.* 2020. V. 691. P. 178703. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178703>
8. Zhang J., Hou T.J., Zhang L., Luo J. // *Org. Lett.* 2018. V. 20. № 22. P. 7172. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.8b03107>
9. Larin A.A., Shaffer A.V., Epishina M.A. et al. // *ACS Appl. Energy Mater.* 2020. V. 3. № 8. P. 7764. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c01162>
10. Казаков А.И., Лемперт Д.Б., Набатова А.В. и др. // *Журн. прикл. химии.* 2019. Т. 92. № S13. С. 1657. <https://doi.org/10.1134/S0044461819130036>
11. Лемперт Д.Б., Игнатьева Е.Л., Степанов А.И. и др. // *Хим. физика.* 2023. Т. 42. № 2. С. 3.
12. Лемперт Д.Б., Игнатьева Е.Л., Степанов А.И. и др. // *Хим. физика.* 2023. Т. 42. № 5. С. 11.
13. Лемперт Д.Б., Игнатьева Е.Л., Степанов А.И. и др. // *Хим. физика.* 2024. Т. 43. № 1. С. 66.
14. Казаков А.И., Лемперт Д.Б., Набатова А.В. и др. // *Хим. физика.* 2023. Т. 42. № 5. С. 3.
15. Казаков А.И., Лемперт Д.Б., Набатова А.В. и др. // *Хим. физика.* 2023. Т. 42. № 9. С. 3.
16. Казаков А.И., Лемперт Д.Б., Набатова А.В. и др. // *Хим. физика.* 2024. Т. 43. № 3. С. 47.
17. Лемперт Д.Б., Игнатьева Е.Л., Степанов А.И. и др. // *Хим. физика.* 2023. Т. 42. № 9. С. 20.
18. Гальперин Л.Н., Колесов Ю.Р., Машкинов Л.Б., Тернер Ю.Э. // *Тр. Шестой Всесоюз. конф. по калориметрии.* Тбилиси: Мецниереба, 1973. С. 539.

KINETICS OF THERMAL DECOMPOSITION OF METHYL DERIVATIVES OF 7H-DIFURAZANOFUXANOAZEPINE AND 7H-TRYFURASANOAZEPINE

A. I. Kazakov^{a*}, D. B. Lempert^a, A. V. Nabatova^a, E. L. Ignatieva^a,
D. V. Dashko^b, V. V. Raznoschikov^a, L. S. Yanovskiy^{a, c}

^aFederal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia;

^b“Tekhnolog” Special Design and Technological Bureau, St. Petersburg, 193076 Russia.

^cMoscow Energetic Institute, 111250, Moscow

*E-mail: akazakov@icp.ac.ru

The thermal stability of N-methyl derivatives of 7H-difurasanofuroxanoazepine and 7H-trifurazanoazepine in non-isothermal and isothermal modes has been studied. Formal-kinetic regularities of decomposition and temperature dependences of reaction rate constants have been determined. The thermal stability methyl, propargyl, cyanomethyl, allyl and amine derivatives of azepines is compared.

Keywords: 7H-difurasanofuroxanoazepine, 7H-trifurazanoazepine, N-methyl derivatives of azepines, thermal decomposition, kinetics.

REFERENCES

1. S. G. Zlotin, A. M. Churakov, M. P. Egorov, et al., *Mendeleev Communications*, **31** (6), 731 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.11.001>
2. T. M. Klapötke, *Chemistry of High-Energy Materials*. 6th ed. Berlin: de Gruyter GmbH (2022).
<https://doi.org/10.1515/9783110739503>
3. M. S. Klenov, A. A. Guskov, O. V. Anikin et al., *Angew. Chem.* **55** (38), 11472 (2016).
<https://doi.org/10.1002/anie.201605611>
4. I. L. Dalinger, T. K. Shkineva, I. A. Vatsadze, et al., *FirePhysChem.* **1** (2), 83 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.fpc.2021.04.005>
5. Jing Zhou, Junlin Zhang, Bozhou Wang, et al., *FirePhysChem.*, **2**, 83 (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.fpc.2021.09.005>
6. N. V. Muravyev, D. B. Meerov, K. A. Monogarov, et al., *Chem. Eng. J.* **421**, 129804 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129804>
7. V. P. Sinditskii, N. V. Yudin, S. I. Fedorchenko, et al., *Thermochimica Acta*, **691**, 178703 (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178703>
8. J. Zhang, T. J. Hou, L. Zhang, J. Luo, *Org. Lett.* **20** (22), 7172 (2018).
<https://doi.org/10.1021/acs.orglett.8b03107>
9. A. A. Larin, A. V. Shaffer, M. A. Epishina, et al., *ACS Appl. Energy Mater.* **3** (8) 7764 (2020).
<https://doi.org/10.1021/acsaem.0c01162>
10. A. I. Kazakov, D. B. Lempert, A. V. Nabatova, et al., *Russ. J. Appl. Chem.* **92** (12), 1696 (2019).
11. D. B. Lempert, E. L. Ignatieva, A. I. Stepanov, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **17** (1), 1 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123010256>
12. D. B. Lempert, E. L. Ignatieva, A. I. Stepanov, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **17** (3), 702 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123030065>
13. D. B. Lempert, E. L. Ignatieva, A. I. Stepanov et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **18** (1), 172 (2024).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123010256>
14. A. I. Kazakov, D. B. Lempert, A. V. Nabatova, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **17** (3), 673 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123030041>
15. A. I. Kazakov, D. B. Lempert, A. V. Nabatova, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **17** (5), 1083 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123050032>
16. A. I. Kazakov, D. B. Lempert, A. V. Nabatova, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **18** (2), 436 (2024).
<https://doi.org/10.1134/S199079312402009X>
17. D. B. Lempert, E. L. Ignatieva, A. I. Stepanov, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **17** (5), 1106 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123050068>
18. L. N. Galperin, Yu. R. Kolesov, L. B. Mashkinov, Yu. E. Turner, Differential automatic calorimeters (DAC) for various purposes, *Proceedings of the Sixth All-Union Conference on Calorimetry*. Tbilisi: Metsniereba, P. 539 (1973).