

## Answers to the reviewers by the authors

Reviewer 2 raised the following issue: «*In page 5, Line 29: “According to 7a” please include the name of the authors here*».

Authors' reply: К сожалению, при процедуре автоматической нумерации ссылок в рукописи произошел сдвиг на 2 позиции, начиная с третьей. Извините. Мы исправили эту ошибку в ревизд манускрипте.

Reviewer 3 raised the following issue: «*The authors perform DFT calculations of an isolated contact ion pair in vacuum. This means that strongly symmetrical electric field of crystal is simply neglected. As a result, electronic charge is not compensated from outer sides and edge effects take place. In other words, such ions bear some excess of energy, like surface ions in a crystal. How the authors account this physics in their calculations. Probably, the energies obtained are not strongly correct for thermodynamics. Some comments on this issue are important and must be included in the text*»

Authors' reply: Опасения рецензента вполне обоснованы и требуют разъяснений. Поэтому мы даем соответствующий комментарий в раздел Quantum chemical calculations (highlighted in green in the manuscript): «Необходимо отметить, что DFT вычисления термодинамики проведены в приближении изолированной молекулы (вакуум) для реагентов и продуктов и пренебрегают (или не учитывают) эффекты electric field of crystals. Однако, сам факт хорошего совпадения вычисленных и flow calorimetry экспериментальных значений термодинамики реакций разложения пяти диазониевых солей с различными анионами и заместителями в кольце **1b-d**, **2** and **3** (table 8) указывает на то, что основной вклад в термодинамику реакций вносят именно химические превращения, а эффекты изменений кристаллических решеток носят минорный характер. Причина этого, возможно, состоит в том, что реагенты и продукты этих реакций разложения (кроме N<sub>2</sub>) остаются в твердой фазе и при этом имеет место некоторая компенсация тепловых эффектов преобразования кристаллических решеток стартовых и конечных продуктов. Важно также с практических позиций, что предложенный квантово-химический подход к оценке термодинамики реакций разложения диазониевых солей относительно легко выполним. В то время как расчеты с учетом неизвестных трансформаций кристаллических решеток существенно более трудоемки, *софистичны* и не могут пока широко использоваться для прогноза тепловых эффектов химических реакций, несмотря на известный прогресс в области расчетов кристаллического состояния бензолдиазоний хлорида и тетрафторбората.<sup>2c,d</sup>»

Reviewer 3 raised the following issue: *It is known, that aryl cations have close lying singlet and triplet states. Moreover, the ground state not always singlet and depends on the ring substituent (J. Phys. Chem. A 2014, 118, 3201-3210). This also determines chemistry of the aryl cations. How the authors account the different spin states of the aryl cations (say, 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>)? The appropriate citation and comments in the text are required*

Authors' reply: Мы проводили расчеты термодинамики реакций разложения, учитывая только начальные и конечные состояния, и поэтому не имеет значения синглетное или триплетное состояние имеют промежуточные арил катионы (Схема 1). Однако, для объяснение особенностей разложения 2-нитробензолдиазониевой соли важен и механизм, который приведен Supporting Information. В тексте манускрипта мы вводим ссылку на статьи (J. Phys. Chem. A 2014, 118, 3201-3210 и Chemical Physics 389 (2011) 68-74) [14 a,b].

Reviewer 3 raised the following issue: *The unusual chemistry of the 2-nitrophenyl cation was pointed out before (Chemical Physics 389 (2011) 68-74). The authors should provide some referencing and comments on this issue in the text.*

Authors' reply: Выше мы уже дали ответ на это замечание.

Reviewer 3 raised the following issue: *Literature numbering is damaged. Thus, it is not possible to assign reference numbers in the text with the same in the reference list».*

Authors' reply: К сожалению, при процедуре автоматической нумерации ссылок в рукописи произошел сдвиг на 2 позиции, начиная с третьей. Извините. Мы исправили эту ошибку в ревизд манускрипте.

Reviewer 3 raised the following issue: *BF3 cleavage. Probably, this must be BF3 detachment?*

Authors' reply: Мы согласны и заменили в тексте «cleavage» на «detachment».

Reviewer 3 raised the following issue: *Supporting. Probably, this must be Supporting Information?*

Authors' reply: Мы согласны и внесли в текст исправления

Рецензент 4.

Reviewer 4 raised the following issue: *Page 6 line 10: any purity information of the tested samples, especially any moisture or solvent content? If a sample contains moisture or solvent, the data interpretation of TGA and open pan DSC is completely different since the small endothermic event can be caused by them, instead of melting. If data is not available, a drying procedure used by the authors is helpful if other researcher want to repeat this work.*

Authors' reply: Степень чистота полученных диазониевых солей описана в наших предыдущих статьях [Organic Lett. 2010, 10, 3961 and Eur.J.Org.Chem. 2019, 2019], на которые мы даем в тексте ссылки. Кроме того, мы добавляем в Experimental Section описание процедуры высушивания образцов перед тестированием: «Все образцы для калориметрических исследований высушивались в вакууме в течение 48 ч». Эта процедура рекомендована в работе по изучению разложению арендиазоний хлоридов [7a]. Обсуждаемые эндотермические эффекты вызваны плавлением, что доказывается их совпадением или близостью с экспериментально найденными температурами плавления, которые мы вносим в табл. 1 ревизд манускрипта. **(А.А., не забыть это сделать!)**

Reviewer 4 raised the following issue: *Page 6 line 29: since the heat flux signal of TAM instrument is easy to be saturated, it is important for other researcher to know the typical sample size used in this study. Overloading such high energy materials may result in an uncontrolled reaction and make damage to the instrument.*

Authors' reply: Вес образца составляет 10 мг, что указано на стр. 6, строка 22. Кроме того используемый ТАМ прибор и ампула Hastelloy предназначены для исследования свойств высокоэнергетических продуктов. Более того, мы провели расчеты количества выделяющегося при разложении 10 мг исследуемых диазониевых солей газообразного азота (~0.7 мл), и установили, что этого количества недостаточно для повышения давления в ампуле Hastelloy даже до 1.5-2 атмосфер.

Reviewer 4 raised the following issue: *Page 6 line 33, were the samples purged with gases during the sample preparation and then sealed during the isothermal test? If this was the case, where did the decomposition product (assume N2 or BF3) go during the test? If they were purged for the whole time, please provide more information on purge gas flow rate, how to control it to ensure constant rate, and a reference cell with purging gas as well*

Authors' reply: В соответствии со справедливым замечанием рецензента и для уточнения условий экспериментов мы добавляем в текст на стр. 6 слово «Sealed» в соответствующее

предложение «The ampoule was evacuated and then purged with nitrogen, argon or air depending on experimental conditions and sealed».

Reviewer 4 raised the following issue: *Page 8 line 50: If the finding about BF<sub>3</sub> generation around 33°C is true, this is a BIG safety hazard for storage and transportation of compound 3 since it will release BF<sub>3</sub> gas around ambient temperature. A sealed package of compound 3 will be pressured at ambient temperature with BF<sub>3</sub> which is an extremely toxic chemical (H330). But I didn't see any available public information related to this. Please double check this conclusion, with other data/test (pressure rise test at ambient?). On the other hand, since the initial purity of 3 is unknown, the loss of mass on TGA can be caused by the removal of moisture or solvent. Therefore, this conclusion based on single supporting "evidence" can be wrong.*

Authors' reply: Мы очень благодарны рецензенту, что обратил наше внимание на ошибочное указание о генерировании BF<sub>3</sub> при 33°C. Это явная ошибка с нашей стороны. В действительности, эндотермический пик, соответствующий потере BF<sub>3</sub>, расположен при 58.7°C и мы сделали соответствующие исправления на рис. 6 и в тексте. Чистота образца соли **3** известна и составляет 98% (Aldrich). Замечание рецензента стимулировало нас более детально проанализировать литературу о термическом разложении тетрафторборатов и найдена статья Koval'chuk, E. P.; Reshetnyak, O. V.; Kozlovs'ka, Z. Ye.; Bła'zejowski, J.; Gladyshevs'kyj, R. Ye.; Obushak, M.D. Mechanism of the benzenediazonium tetrafluoroborate thermolysis in the solid state. Thermochimica Acta, 2006, 444, 1-5 (ссылка в revised манускрипте [12]). Эта работа заставила нас более осторожно отнестись к выводам, касающимся объяснения природы эндотермического пика при 58.7 °C и изменить часть текста о разложении 4-нитробензолдиазоний тетрафторбората **3** после уравнения 1 следующим образом: «Казалось бы, потеря BF<sub>3</sub> при 58.7 °C указывает на то, что разложению при 146.5 °C подвергается интермедиат **3a** (уравнение 1). Однако при термическом разложении PhN<sub>2</sub><sup>+</sup> BF<sub>4</sub><sup>-</sup> на кривых DSC/TGA также наблюдали небольшой эндотермический пик при 63 °C и объяснили его появление удалением из образца воды, связанной с DS водородными связями.<sup>12</sup> В случае DS **3** это объяснение не может быть принято, т.к. потеря массы при 58.7 °C соответствует 5.2 моля воды на 1 моль DS **3**. При таком большом количестве воды DS **3** должна была бы существовать в полурасстворенном (сиропообразном) состоянии, но не кристаллическом. Тем не менее, имеет место противоречия в объяснении причин появления эндотермических эффектов при нагреве DS **3** и PhN<sub>2</sub><sup>+</sup> BF<sub>4</sub><sup>-</sup>.<sup>12</sup> Очевидно, что этот вопрос требует дальнейших специальных исследований, поэтому в настоящее время мы можем предлагать уравнение 1 лишь как гипотезу, отчасти согласующуюся с результатами квантово-химического моделирования реакций разложения DS (см. ниже).

Reviewer 4 raised the following issue: *Page 8 line 33, and figure 5: the small exothermic around 69C can be caused by the baseline issue, or crystallization from amorphous phase. It may not be a decomposition. need to double check this conclusion.*

Authors' reply: Мы не пишем в тексте, что «the small exothermic around 69C» связан с разложением и не давали ему интерпретации. Благодаря замечанию рецензента, мы теперь лучше понимаем возможные причины появления этого эндотермического пика и добавляем объяснение, данное рецензентом в указанное предложение (подчеркнутые слова). «The first one at 69.37 °C is characterized by a small amount of heat released (24.47 J/g), which can be caused by the baseline issue, or crystallization from amorphous phase while for the second one, located at 146.6 °C, the heat release of 323.0 J/g is observed» Кроме того, замечание рецензента побудило нас исправить предложение на стр. 8, строка 40 следующим образом: «In the case of DSs **1a**, **1b**, **1d** the endothermic peaks are not accompanied by a weight loss and are probably associated with the перестройкой кристаллической решетки». Кроме того, для лучшего понимания обсуждаемых тепловых эффектов мы внесли в табл. 1 величины температур плавления исходных диазониевых солей.

Reviewer 4 raised the following issue: *Fig 1 to 6, make different line styles (such as dash vs. solid) and add legends for them. It is difficult to tell which one is which on the current graph*  
Authors' reply: Мы исправили рис. 1-6 и обозначили разные типы кривых различными цветами.

Reviewer 4 raised the following issue: *Table 2, 4 and 5: unit of  $k$  (g/mol/c). What is "c". based on equation 2, the unit of  $k$  should be reciprocal of unit of  $A_0$  and divided by unit of time. I don't see the unit of time anywhere in the right side of equation 2 with this  $k$  unit.*

Authors' reply: Константы скорости реакции в таблицах 2, 4 и 5 g/mol/s (s- секунды), с — опечатка, возникшая при переводе статьи. Для лучшего понимания, мы выразили кинетическое уравнение (2) через степень конверсии  $\alpha$ , соответственно теперь константа выражается в единицах  $s^{-1}$ . Соответствующие коррективы мы внесли в заголовки таблиц и текст статьи.

Reviewer 4 raised the following issue: *Table 2, 3 and 8:  $\Delta H$ , In this study, the initial purity of the tested samples (reactants) is unknown, and also the conversion of the decomposition reaction is unknown. The measured heat release from the tests (J/g) can't be converted into kJ/mol unless those information is well defined.*

Authors' reply: Степень чистоты веществ была описана в предыдущих публикациях [Organic Lett. 2010, 10, 3961 and Eur.J.Org.Chem. 2019, 2019]. Величина  $\Delta H$  вычисляется путем интегрирования кривой, аппроксимирующей экспериментальный тепловой поток по уравнениям (2), (4) в интервале времени (0,  $\infty$ ) .

Reviewer 4 raised the following issue: *Page 15 line 38: table 3, instead of table 1???*

Authors' reply: Сожалеем, наша техническая ошибка. Сделали исправления

Reviewer 4 raised the following issue: *Page 15 line 50 and table 3, for compound 1a and 1d, DSC results show the decomposition reaction happens after melting (liquid phase reaction). The temperatures for Isothermal tests are not high enough to melt the samples. this may explain the low  $P_{max}$  in isothermal tests. However, I don't know how the authors get the full integrated  $\Delta H$  from the isothermal test since there is not much reactivity observed in days. how long time is these isothermal tests?*

Authors' reply: Все эксперименты потоковой калориметрии мы проводили при температурах значительно меньших температур плавления. Для лучшего понимания, мы внесли величины температур плавления в таблицу 1. Изотермический тест проводился до снижения теплового потока менее 2 микроватта  $\mu W$ , что составляет величину менее 1% от максимального теплового потока и соответствует степени конверсии  $\alpha > 0.99$ . Абсолютное время варьировалось от нескольких часов до 1 до 50 дней, сильно зависит от температуры. Методику вычисления энтальпии мы добавили в текст статьи в описании уравнений (2), (4) .

Reviewer 4 raised the following issue: *Page 16 line 39 and Page 17 line 3, the right side of equation 2 can be simplified to  $k \cdot [A] \cdot [C_0]$ . To me, this is not autocatalytic equation since the rate is not dependent on  $[C]$ . Need more explanation or reference on this.*

Authors' reply: Спасибо за Ваше замечание, мы исправили опечатку, в уравнении (2), вместо  $C_0$  должна быть величина  $C$ . Благодаря Вашему вопросу мы решили для улучшения понимания перевести уравнение (2) в эквивалентное, выраженное через степень конверсии  $\alpha$  и дать более подробное объяснение с ссылкой на статью о моделировании кинетики твердофазных реакций [<https://doi.org/10.1021/ie8018615>].

Reviewer 4 raised the following issue: *Page 17 line 16, need better define the half-life. To me, the authors took the peak time as half-life. However, most of the times, peaks don't follow symmetric shape.*

Authors' reply: Время полураспада соответствует степени конверсии  $\alpha=0.5$ .

Соответствующее определение мы дали в описании уравнений (2)-(4): «Период полураспада соответствует времени когда степень конверсии  $\alpha=0.5$ , в следствие симметричности аппроксимирующей кинетической кривой 4, время полураспада совпадает с достижении максимального теплового потока (в случае более сложной кинетики, это правило не выполняется).»

Reviewer 4 raised the following issue: *Table 4, Pmax unit: mW/g?*

Authors' reply: В таблице 4 были приведены ненормированные величины начального теплового потока ( $P_0$ ) в микроваттах, благодаря Вашему замечанию мы решили пересчитать и указать величины в единицах - mW/g для лучшего понимания статьи.

Reviewer 4 raised the following issue: *Figure 8, Pmax of 1c is around 120mW/g but Line 10 mentions 101.5 mW/g*

Authors' reply: Действительно экспериментальная величина  $P_{\max}$  для соли **1c** 119.5 mW/g значение - 101.5 опечатка. Мы еще раз перепроверили все значения в таблицах 2, 3, 4, 5.

Reviewer 4 raised the following issue: *Page 19 line53 5h vs. page 19 line5 4hr???*

Authors' reply: Наша ошибка. Экспериментальное значение 4 часа. Внесли соответствующие правки в текст статьи.

Reviewer 4 raised the following issue: *Page 20 line 43: define Arrhenius equation or add a reference for it*

Authors' reply: Мы добавили уравнение Аррениуса (5) в текст статьи и показали как оно связано с кинетическим уравнением (2).

Reviewer 4 raised the following issue: *Page 30 line 49: DFT result is more for gas phase reactions, while the measurement result is for solid phase. Any reference for such comparison used in this paper or address such difference?*