

# Comparative analysis of the thermal stability of the arenediazonium triflates, tosylates and tetrafluoroborates by calorimetric methods

Alexander A. Bondarev,<sup>1</sup> Evgeny V. Naumov,<sup>1</sup> Assiya Zh. Kassanova<sup>2</sup>, Elena A. Krasnokutskaya<sup>2</sup>, Victor D. Filimonov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Biomedicine, Altai State University, Barnaul, Russia, alex\_root@mail.ru

<sup>2</sup>Department of Biotechnology and Organic Chemistry, National Research Tomsk Polytechnic University, 634050 Tomsk, Russia

## Введение

Ароматические диазониевые соли (DS) являются одними из важнейших строительных блоков классического органического синтеза и индустрии [1]. Кроме того, благодаря способности диазониевых солей реагировать со многими металлическими и неметаллическими поверхностями с элиминированием азота и образованием ковалентных связей ароматических радикалов с поверхностями, они находят применение в получении современных макро- и наноразмерных композитных органических материалов [2].

Вместе с тем, для многих DS типичны такие недостатки, как малая устойчивость при хранении в сухом состоянии и склонность к взрывообразному разложению при нагревании, фотооблучении и механических воздействиях [1a], что затрудняет их получение и использование особенно в промышленном масштабе.

Давно известно, что солянокислые растворы арендиазоний хлоридов могут быть «стабилизированы» добавками нафталинсульфокислоты. Предполагалось, хотя и без доказательств, что эта стабилизация происходит за счет ионного обмена и образования в растворах арендиазоний нафтилсульфонатов [1a]. Ранее нам впервые удалось получить в индивидуальном состоянии арендиазоний тозилаты  $\text{ArN}_2^+ \text{TsO}^-$  и показать, что они действительно стабильны при хранении в сухом состоянии, хорошо растворимы, как в воде, так и полярных растворителях [3]. В то же время, они недороги, легко получают из доступного сырья, обладают высокой «диазониевой» активностью и с успехом используются для галоид-дедиазонирования [3,4a-e] и введение в арены изотопа  $^{18}\text{F}$  [4f], для получения ароматических азидов [4g], проведения azo-coupling с этил  $\alpha$ -метилацетоацетатом [5a], замещении диазониевой группы на триэтоксисилильную [5b], Cu- и Pd-catalyzed арилирования 5c,d]. Кроме того, арендиазоний тозилаты оказались удобными агентами ковалентной прививки ароматических групп к поверхностям карбонизированных наночастиц металлов [5e] и графену [5f].

В данной работе мы получили и охарактеризовали арендиазоний трифлаты  $\text{ArN}_2^+ \text{TfO}^-$  (ADTF) (**1a-d**), содержащие нитро- и метоксигруппы в ароматическом кольце, путем диазотирования соответствующих анилинов в присутствии трифторметилсульфокислоты. Выбор последнего типа DS обусловлен тем, что трифторметансульфокислота является

сильнейшей сульфокислотой и ADTF должны представлять крайний член ряда арендiazоний сульфонатов. Соли **1a-d**, подобно арендiazоний тозилатам, также оказались стабильными при хранении в сухом состоянии.

Для лучшей оценки возможностей безопасного применения ADTF не только в лабораторной практике, но и индустриальном масштабе в планировании химических процессов и проектировании оборудования необходимо тщательно исследовать их термическую стабильность и энергии разложения.

Целью нашей работы являлось первое изучение кинетики и термодинамики термического разложения ADTF **1a-d** в сравнении с 4-nitrobenzenediazonium tosylate **2** и 4-nitrobenzenediazonium tetrafluoroborate **3** методами DSC/TGA и потоковой калориметрии и выработка критериев оценки стабильности ряда diaзониевых солей с различными анионами и заместителями. В качестве заместителей в ароматическом ядре diaзоний-катионов выбраны электроноакцепторная нитро-группа и электронодонорная метокси-группа по следующим соображениям. Во-первых, по некоторым данным diaзониевые соли с NO<sub>2</sub> группами в ароматическом ядре являются наиболее взрывоопасными и представляют, таким образом, наивысший порог этих свойств. Во-вторых, diaзониевые соли с NO<sub>2</sub> и MeO группами в ароматическом ядре наиболее резко различаются по своим свойствам [1a], т.е. должны охватывать наиболее широкий диапазон изучаемых свойств.

Другая задача данной работы состояла в оценке возможностей DFT квантово-химических методов для теоретической оценки процессов термического разложения DS и прояснения его механизма. Насколько нам известно, DFT методы для этих целей ранее не использовались.

Эти исследования важны как с прикладной точки зрения, для оценки стабильности конкретных солей, возможностей и ограничений их индустриального применения, так и для лучшего понимания механизмов термического разложения DS. Знание механизмов и основных закономерностей разложения позволит наметить дальнейшие пути для повышения стабильности этого класса веществ. Повышение стабильности в свою очередь расширит сферы применения diaзониевых солей и повысит уровень безопасности их использования.

## Литературные данные

Опубликован ряд работ, в которых рассматривались процессы термического [6] и фотохимического [7] разложению DS в различных растворах, включая ионные жидкости, главным образом, с целью определения механизмов реакций.

Стабильность же и безопасность diaзониевых солей в чистом сухом виде при хранении изучены относительно мало. В работах [8] приводили сравнительный анализ и оценку устойчивости diaзониевых солей к детонации и воздействию пламени без определения продуктов разложения. В статье [8b] был исследован изотопный эффект <sup>15</sup>N для реакций разложения фенилдиазоний хлоридов и тетрафторборатов. Выявлено, что изотопный эффект не чувствителен к природе и положению заместителей в ароматическом кольце и природе противоиона. Разница в энергии активации для разложения <sup>14</sup>N и <sup>15</sup>N изотопно-меченых diaзониевых солей составляет 32 кал/моль. В работе [8a] проведен сравнительный анализ

энергий термического разложения и детонационной чувствительности арендидазоний хлоридов, замечено, что в ряду орто-, мета- и пара-производных чувствительность к детонации уменьшается. Существенное влияние оказывает природа заместителя в ароматическом ядре, нитропроизводные оказались заметно более чувствительны к удару, чем хлорпроизводные. Наблюдается понижение детонационной чувствительности с увеличением молекулярной массы, что связано с уменьшением удельной величины выделяемой энергии на единицу массы. Отмечено, что детонационная стабильность сильно зависит от размера и формы кристаллов, а также от наличия примесей. Корреляции между чувствительностью к детонации и термической стабильностью не обнаружены. В целом авторы замечают, что установленные зависимости не всегда выполняются и в большинстве случаев вопрос стабильности диазониевых солей необходимо рассматривать в индивидуальном порядке.

В работах [3, 4b] определены энергии термического разложения некоторых арендидазоний тозилатов методом DSC и показано, что в большинстве случаев эти энергии лежат ниже 800 Дж. Однако продукты термического разложения ADTS не исследовались и остаются до сих пор неизвестными.

## Материалы и методы

### General synthesis of arenediazonium triflates (1a-d)

В 6 мл ледяной уксусной кислоты растворяли 0.5 мл (1.2 mmol) трифторметансульфокислоты и 1.0 mmol aniline. К раствору при перемешивании по каплям прибавляли 1 mmol butyl nitrite при температуре 0-5 °C. Затем, при охлаждении по каплям прибавляли 0,6 мл бутилнитрита. Реакционную массу перемешивали при 10-15 °C в течение 10-20 мин до исчезновения пятна анилина на ТСХ (элюент гексан-EtOAc 3:2). К реакционному раствору прибавляли 100-150 мл эфира, отфильтровывали осадок соли **1**, промывали эфиром и высушивали в вакууме при комнатной температуре 48 часов.

**2-Nitrobenzenediazonium trifluoromethanesulfonate (1a).** Yield 94%, mp 110 °C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, DMSO-d<sub>6</sub>), δ, ppm: 8.39-8.44 (м, 1H, J=15.9 Гц), 8.51-8.56 (м, 1H, J=15.9 Гц), 8.79 (д, 1H, J=8.1 Гц), 9.12 (д, 1H, J 8.1 Гц). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, DMSO-d<sub>6</sub>) δ: 120.6 (t, CF<sub>3</sub>, J=320 Гц), 111.1, 118.5, 122.8, 128.1, 136.6, 142.3, 144.5. IR (KBr): 2359 см<sup>-1</sup>. Calc.: C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>F<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>S, C, 28.10; H, 1.35; N, 14.04; S, 10.72, F, 19.05. Found: C, 28.09; H, 1.32; N, 13.89; S, 10.85; F, 19.40.

**3-Nitrobenzenediazonium trifluoromethanesulfonate (1b).** <sup>1</sup>H NMR (300MHz, DMSO-d<sub>6</sub>),

**4-Nitrobenzenediazonium trifluoromethanesulfonate (1c).** <sup>1</sup>H NMR (300MHz, DMSO-d<sub>6</sub>),

**4-Methoxybenzenediazonium trifluoromethanesulfonate (1d).** <sup>1</sup>H NMR (300MHz, DMSO-d<sub>6</sub>),

### 4-Nitrobenzenediazonium tosylate (2)

В 5 мл ледяной уксусной кислоты растворяли 0.928 г (5.4 mmol) *p*-TsOH и 0.553 г (4.0 mmol) *p*-nitroaniline. К раствору при перемешивании по каплям прибавляли 0.6 мл (4.8 mmol) butyl nitrite при температуре 0-5 °C. Реакционную массу перемешивали при 10-15 °C в течение 20 мин до исчезновения пятна анилина на ТСХ (элюент гексан-EtOAc 3:2). К реакционному раствору прибавляли 200 мл эфира, отфильтровывали осадок соли **2**,

промывали эфиром и высушивали в вакууме при комнатной температуре 48 часов. Yield, 1.4 g (90%), mp 132 °C (lit <sup>3</sup> 132 °C).

<sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, DMSO-d<sub>6</sub>), δ, ppm: 2.28 (s, 3H), 7.09 (d, 2H, J=7.8 Гц), 7.45 (d, 2H, J=7.8 Гц), 8.68 (d, 2H, J=9.3 Гц), 8.92 (d, 2H, J=9.0 Гц). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО), δ, ppm: 20.84, 121.96, 125.57, 126.05, 128.18, 134.59, 137.85, 145.55, 153.22.

**4-Nitrobenzenediazonium tetrafluoroborate (3)** получен по методу [9] (я дописываю остальные данные)

Исследования ТГ/ДСК проводили на приборе Q600 SDT фирмы TA Instruments в открытых кюветах в атмосфере аргона. Измерение теплового потока в изотермических условиях выполняли на микрокалориметре TAM III фирмы TA Instruments в атмосфере азота. Метод, лежащий в основе STANAG процедуры, основан на измерении максимального теплового потока в течении определенного времени при заданной температуре [10]. Полученных экспериментальных кривых были аппроксимированы в рамках автокаталитического процесса и проведен анализ Аррениуса по рекомендациям для калориметрического исследования безопасности энергетических материалов [11].

ЯМР спектры снимали на приборе Bruker AC 300 в растворе DMSO-d<sub>6</sub>.

Изучение продуктов разложения проводили методом GC-MS на приборе Agilent 7890A\5975C. Образцы солей массой 50 мг нагревались в термостате при 85 °C в течение 14 дней. К полученным продуктам добавляли водный раствор KI для перевода оставшегося количества неразложившихся диазониевых солей в соответствующие арилиодиды, продукты были экстрагированы этилацетатом и профильтрованы через слой силикагеля.

Квантовохимические расчеты предполагаемых реакций разложения диазониевых солей проводили методом R-B3LYP в базисе aug-cc-pVDZ с помощью программного комплекса Gaussian 09. Для расчета термодинамики на первом этапе была произведена оптимизация геометрии всех молекул участвующих в реакции, отсутствие отрицательных частот ИК доказывает стационарный характер стабильность исследуемых структур. Затем, проводили расчет колебательных частот и термодинамических поправок для трех температур при которых проводился эксперимент по изотермическому разложению — 75, 80, 85 °C, а также при нормальных условиях 25°C и 1 атм. Полученные термодинамические параметры использовали для расчета теоретической термодинамики предполагаемых процессов.

## Результаты и обсуждения

Известно, что на устойчивость DS влияет наличие примесей, которые часто не контролируются обычными аналитическими методами [1a, 8a]. Поэтому на примере ADTS 2 мы определили параметры изотермического разложения образцов четырех синтетических партий, полученных в идентичных условиях (sources v1-v4), а также образцов, очищенных однократным и двукратным (reprecipitation 1 and 2) повторным осаждением из растворов в уксусной кислоте эфиром. Полученные результаты, представленные в таблице 1, показывают, что измерения воспроизводимы и в пределах статистически достоверных различий не зависят от источника образца, хотя существует тенденция снижения величины максимального и начального теплового потока в зависимости от числа переосаждений.

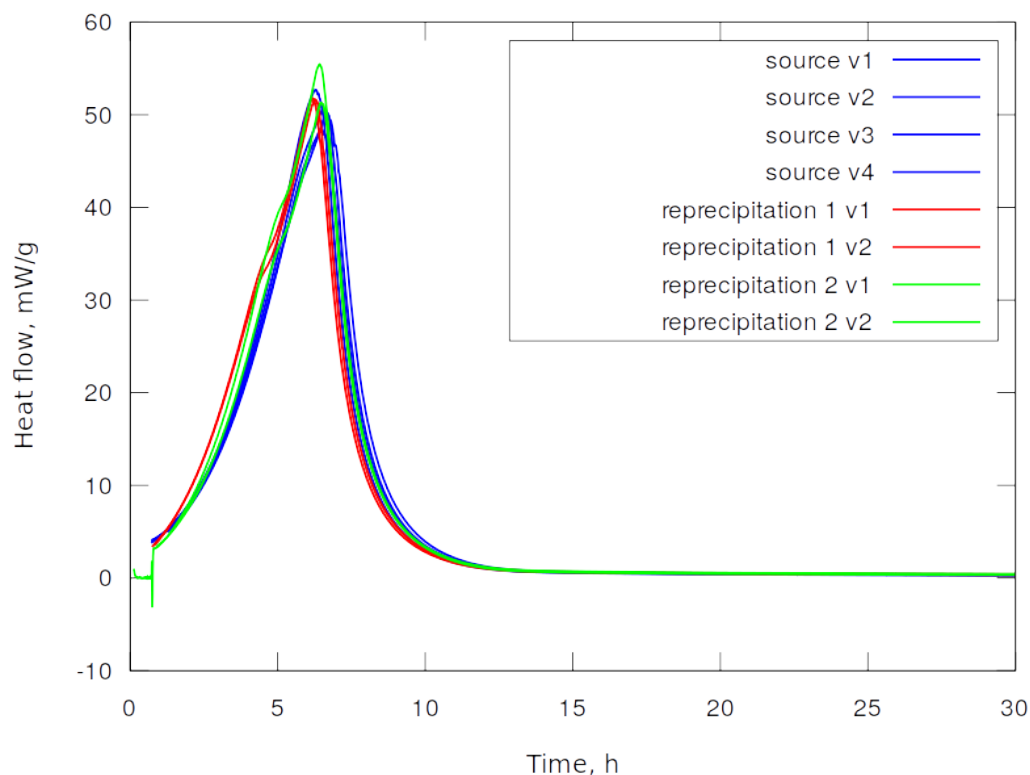


Рисунок 1. **Воспроизводимость???** результатов изотермического разложения соли **2** в зависимости от полученной партии и числа переосаждений (Саша, мне кажется, что вместо рисунка следовало бы дать таблицу, т.к. рисунок, хотя и нагляден, но не отражает отсутствие «статистически достоверных различий»)

### DSC/TGA results

Кривые термического разложения солей **1-3** показаны на рис. 2-7, из которых следует, что все исследуемые соли при нагревании разлагаются с выделением энергии и потерей массы, найденные температуры и энергии разложения приведены в таблице 2.

Кроме того, для солей **1a,b,d, 3** наблюдаются низкотемпературные эндотермические эффекты в области температур, близких к температурам их плавления. В то же время, при нагревании солей **1c, 2** эндотермические пики отсутствуют и они разлагаются только экзотермически. При этом для соли **2** наблюдаются два экзотермических пика, один низкотемпературный при 69.37 °C с малым тепловыделением 24.47 J/g и основной пик при 146.6 °C с выделением 323.0 J/g тепла.

Потеря массы при нагреве соли **3** в эндотермическом процессе, начиная с 33.7 °C, составляет 28.5%, что точно соответствует отщеплению летучего  $\text{BF}_3$  (28.6%) по реакции (1)

Это указывает на то, что последующему разложению при 146.5 °C должен подвергаться 4-нитробензолдиазоний фторид (**3a**).

Основная потеря массы при нагреве диазониевых солей **1-3** происходит в экзотермических процессах, что с очевидностью связано с образованием летучих продуктов разложения.

Таблица 2. Температуры и энергии разложения диазониевых солей **1-3** в DSC\TGF экспериментах

Диазониевая соль	T <sub>endotherm</sub> , °C	H <sub>endotherm</sub> , Дж/г	T <sub>exotherm</sub> , °C	-H <sub>exotherm</sub> , Дж/г (кДж/моль)
2-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> TfO <sup>-</sup> ( <b>1a</b> )	104.1	73.49	143.3	753.4 (225.3)
3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> TfO <sup>-</sup> ( <b>1b</b> )	102.5	43.6	111.2	840.4 (251.3)
4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> TfO <sup>-</sup> ( <b>1c</b> )	-	-	116.4	219.9 (65.7)
4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> TfO <sup>-</sup> ( <b>1d</b> )	88.4	102.2	136.6	328.9 (93.5)
4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> TsO <sup>-</sup> ( <b>2</b> )	-	-	69.37 146.6	24.47 (7.8) 323.0 (103.7)
4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ( <b>3</b> )	33.7	617.3	146.5	229.2 (54.3)

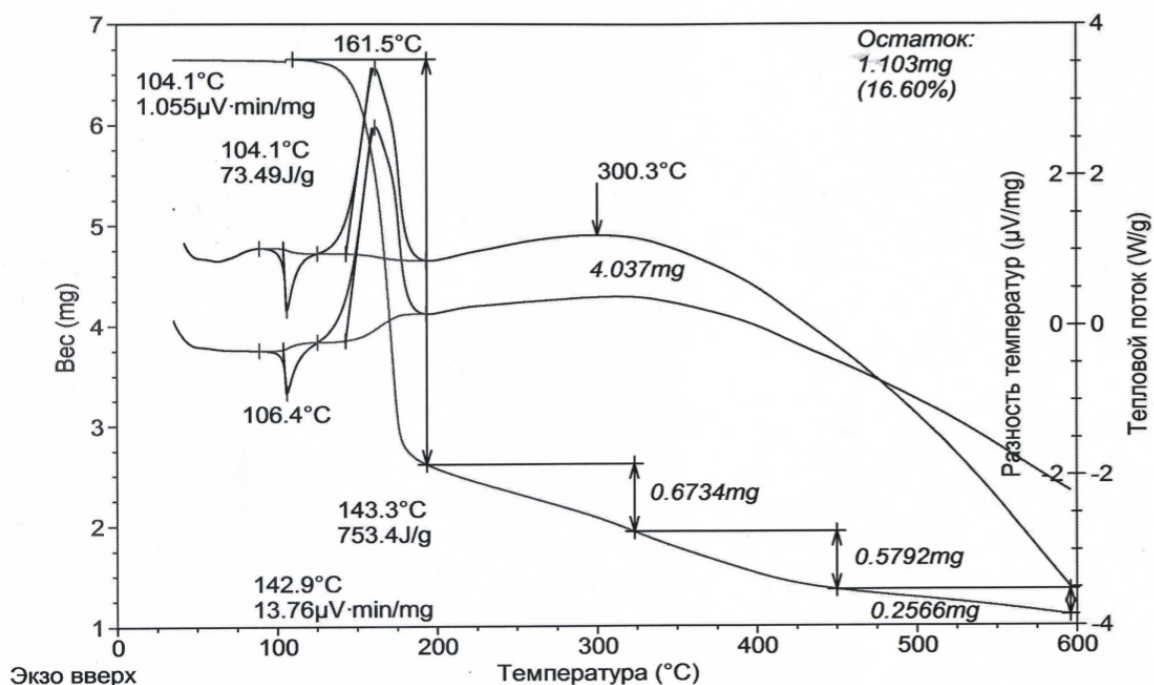


Рисунок 2. Исследование разложения соли **1a** методом DSC/TGA

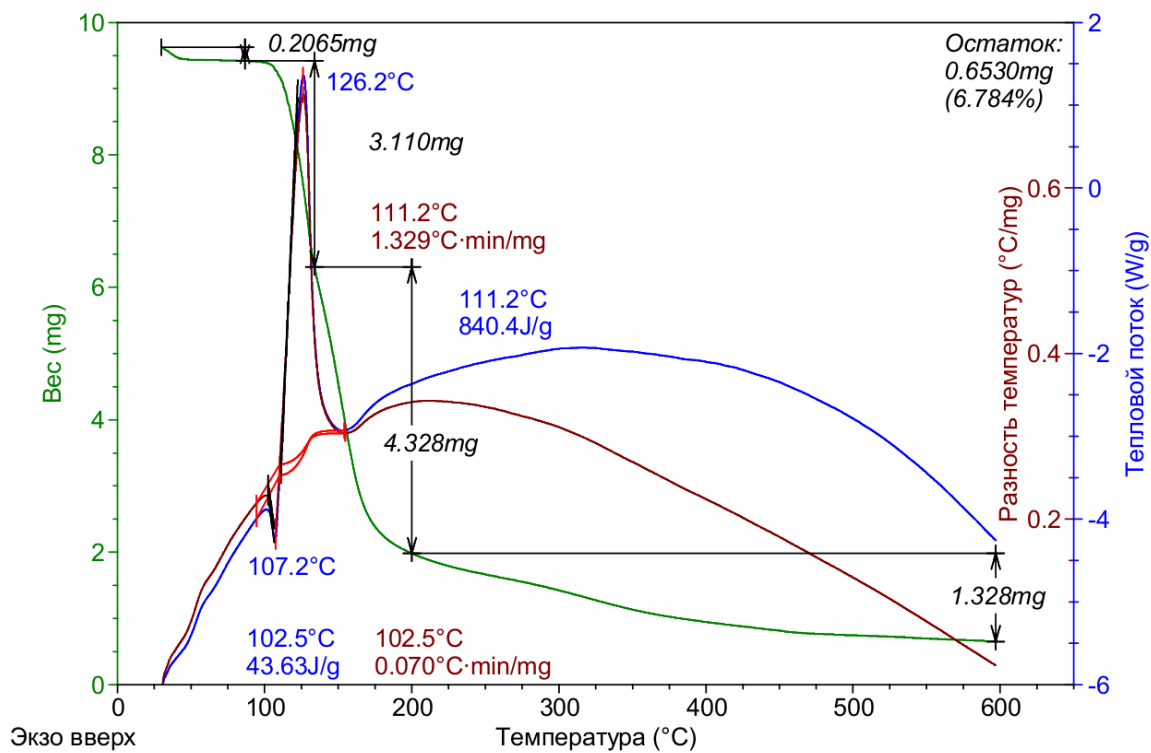


Рисунок 3. Исследование разложения соли **1b** методом DSC/TGA

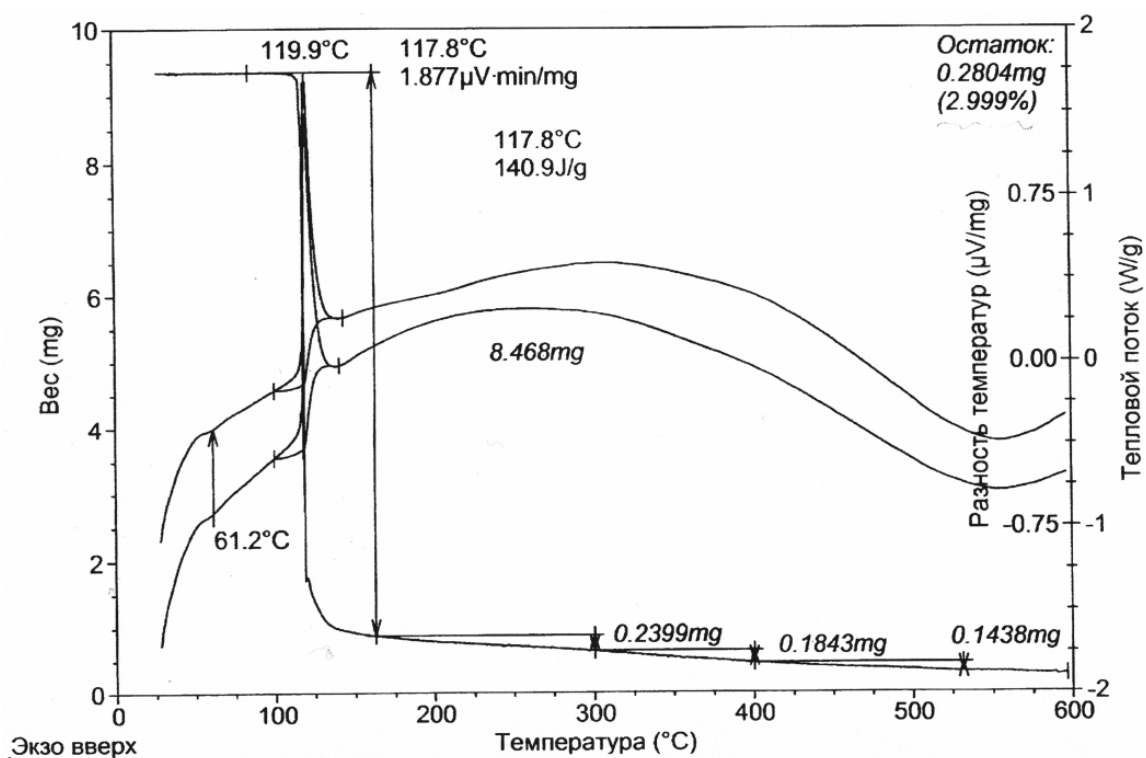


Рисунок 4. Исследование разложения соли **1c** методом DSC/TGA

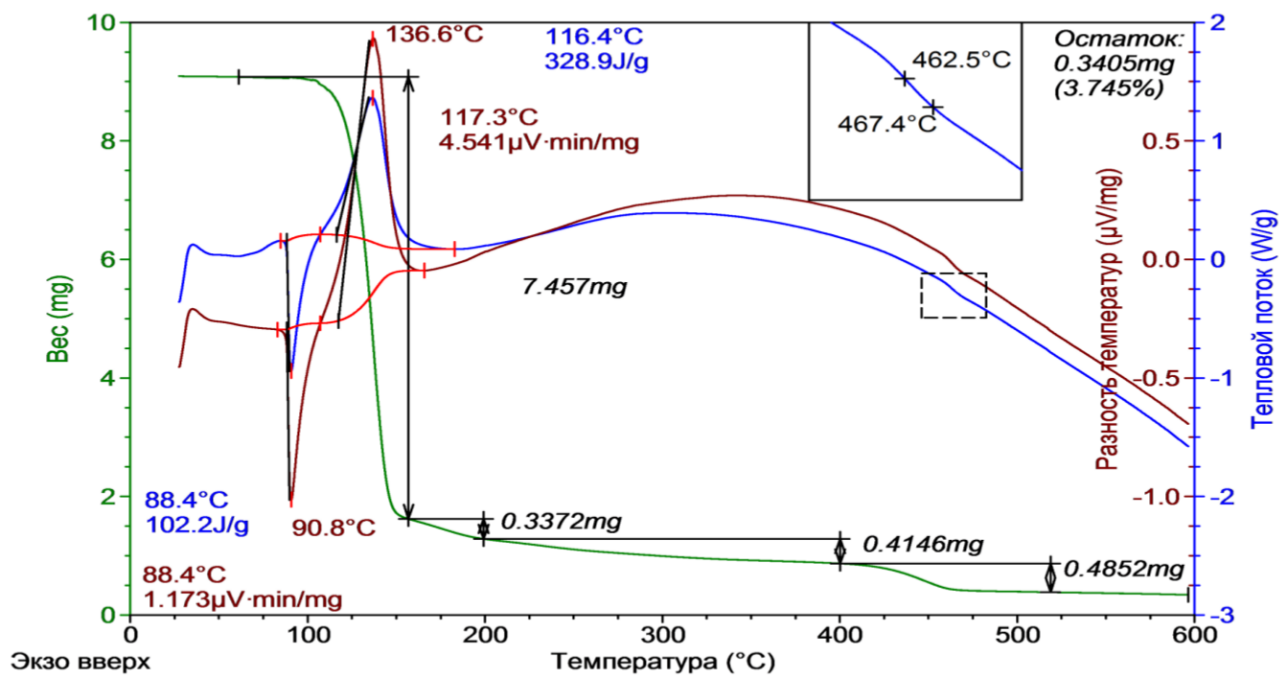


Рисунок 5. Исследование разложения соли **1d** методом DSC/TGA

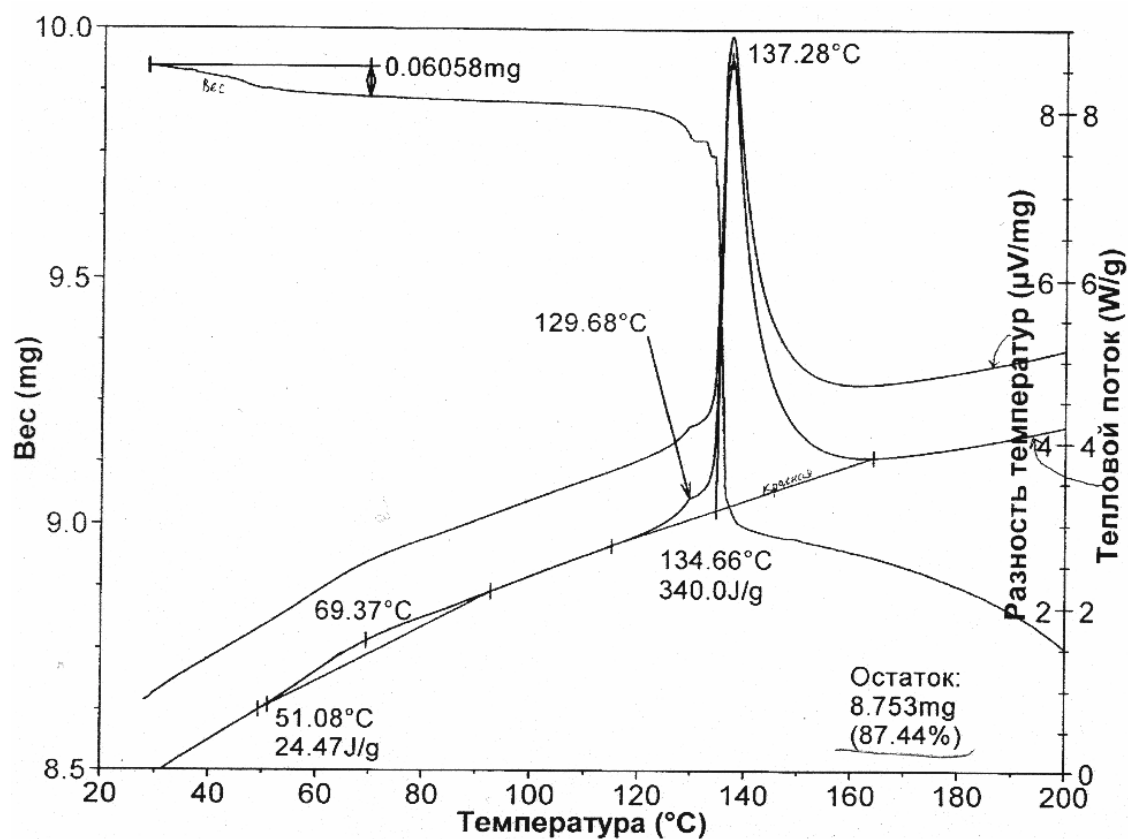


Рисунок 6. Исследование разложения соли **2** методом DSC/TGA



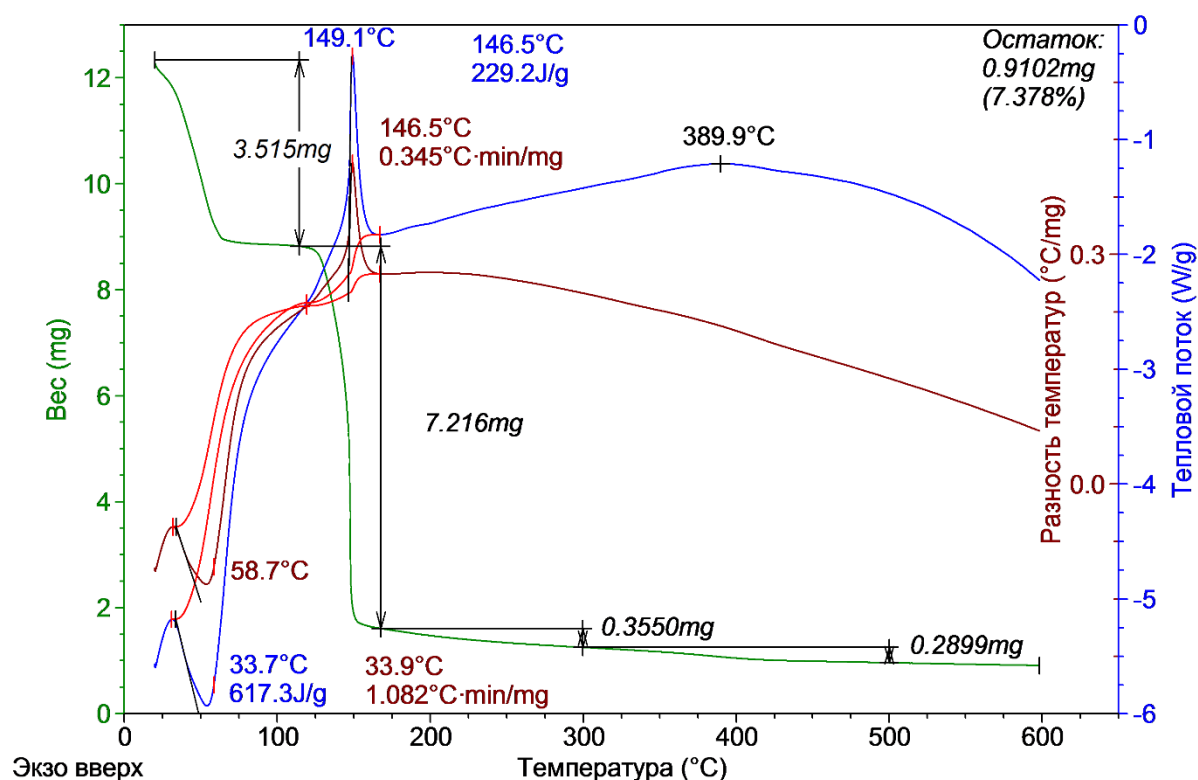


Рисунок 7. Исследование разложения соли **3** методом DSC/TGA

С позиций оценки безопасности наиболее практически важны экзотермические эффекты термического разложения диазониевых солей **1-3**. Как можно видеть из таблицы 2, эксперименты ТГ/ДСК показывают, что эти эффекты сильно зависят от природы и положения заместителя в бензольном ядре и отчасти от природы противоионов. Среди солей **1a-d** с трифлатным противоионом выделение энергии при разложении максимально для 3-нитропроизводного **1b** и заметно падает в ряду **1b** > **1a** > **1d** > **1c**. Влияние природы противоионов на экзотермичность разложения в ряду солей **1c**, **2** и **3** с различными противоионами и одинаковым 4-нитробензолдiazоний катионом падает в ряду **2** > **1c**  $\approx$  **3**, т.е. наибольшее тепловыделение имеет место в случае TsO<sup>-</sup> противоиона, хотя изменение природы противоионов влияет на изменения экзотермического разложения существенно меньше, чем положение и тип заместителей в бензольном ядре.

### Потоковая калориметрия

Результаты изотермического разложения солей **1-3** при 75 °C, 80 °C, 90 °C представлены в таблице 3 и рисунках 8-11. По результатам экспериментов значения максимального теплового потока для 4-нитробензолдiazониевых солей **1a-c**, **2**, **3** практически не зависят от аниона и превышают допустимый уровень STANAG процедуры [xx]. Согласно процедуре [xx], вещество является стабильным при хранении, если при температуре 75 °C в течении 19 дней тепловой поток не превысит 63,1 мкВт/г, при 80 °C 114 мкВт/г в течении 10,6 дней и при 85 °C измерения проводят 6 дней и тепловой поток должен быть меньше 201 мкВт/г. Трифлат

4-метоксибензолдiazония **1d** также не удовлетворяет критерию STANAG процедуры, но имеет значительно меньшие показатели максимального теплового потока. В ряду трифлатов 4- **1c**, 3- **1b** и 2-нитробензолдiazония **1c** наблюдается уменьшение величины максимального теплового потока. (Саша, ей богу непонятно. Все цифры трех последних колонок табл. 3 меньше приведенных критериев. Может быть, в этой таблице нужно привести еще время разложения ?)

Таблица 3

Интегральная энтальпия и величина максимального теплового потока  
при разложении diaзониевых солей **1-3**

Substance	$\Delta H$ , kJ/mol			P max, mW/g		
	75°	80°	85°	75°	80°	85°
2-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> TfO <sup>-</sup> ( <b>1a</b> )	414.0	386.0	396.0	0.705	1.49	2.33
3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> TfO <sup>-</sup> ( <b>1b</b> )	227,9	230.0	225.4	6,57	14.15	28.8
4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> TfO <sup>-</sup> ( <b>1c</b> )	200.0	235.1	250.0	20.12	47.89	101.50
4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> TfO <sup>-</sup> ( <b>1d</b> )	183.1	183.2	106.0	1.34	2.97	5.37
4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> TsO <sup>-</sup> ( <b>2</b> )	253.0	232.4	231.0	21.10	34.82	64.60
4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ( <b>3</b> )	173.0	156.0	147.0	20.02	31.63	66.87

На рисунке 8 приведены экспериментальные значения теплового потока разложения солей **1c**, **2** and **3** при 85 °C. (надо бы здесь в этом месте текста перечислить время в ч. из рис. 8) Время разложения трифлата 4-нитродiazония **1c** оказывается значительно меньшим, чем метокси производного **2** (Это фраза дублирует указание времен разложения, приведенных ниже. Не стоит ли описание времен разложения поместить в одно место?).

Был проведен кинетический анализ кривых изотермического разложения и определены основные параметры аппроксимирующих уравнений. Наблюдаемые зависимости тепловых потоков лучше всего описываются с помощью кинетического уравнения (2) для автокаталитических реакций:  $a A \rightarrow c C$

$$\frac{d[C]}{dt} = k \cdot ([A]_0 - \frac{a}{c}([C] - [C]_0)) \cdot [C]_0 \quad (2)$$

Кинетические параметры представлены в таблице 4.

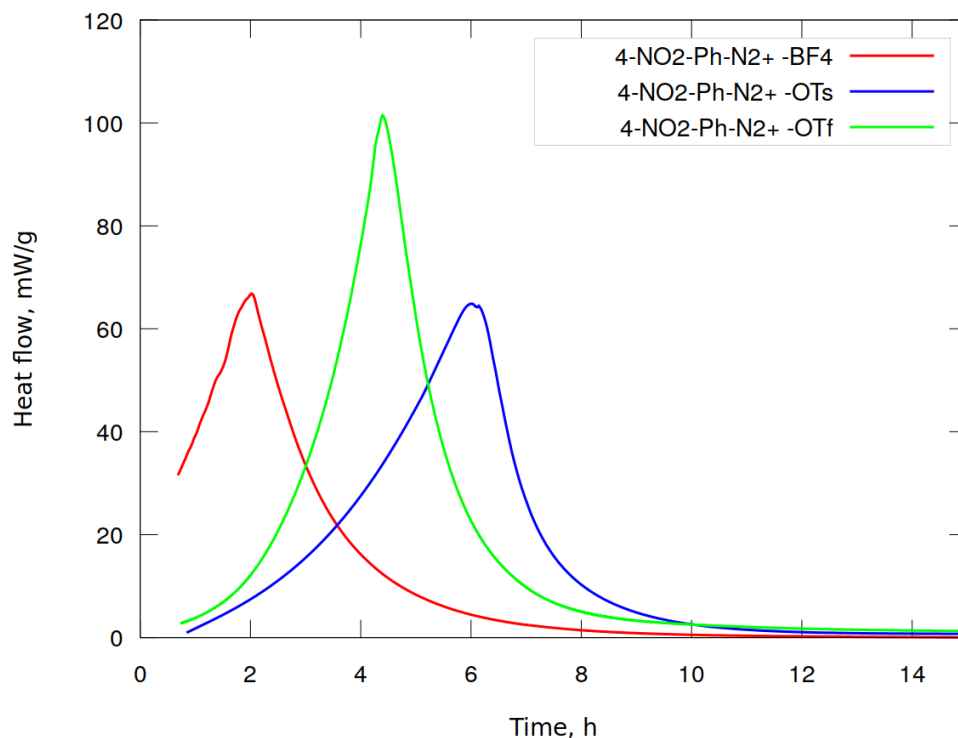


Рисунок 8. Значения теплового потока изотермического разложения при температуре 85 °С тетрафторбората **3**, тозилата **2** и трифлата 4-нитрофенилдиазония **1с**

Исключением является трифлат о-нитрофенилдиазония, изотермическая кривая которого плохо описывается простым автокаталитическим процессом и имеет более сложный характер. Следовательно, требуется процедура деконволюции и выделения первичных процессов. Деконволюцию проводили путем компьютерного моделирования комбинаций автокаталитических реакций с различными тепловыми эффектами и кинетическими параметрами (может быть, стоит в приложении привести подробности результатов этой процедуры?). Полученная экспериментальная кривая теплового потока (рисунок 9) лучше всего описывается композицией двух процессов - небольшого по величине эндотермического процесса с теплотой  $\Delta H = 46$  кДж/моль с кинетическими параметрами -  $k_1 = 1.3$ ,  $C_{01} = 0.0007$  и основным экзотермическим автокаталитическим процессом с теплотой  $\Delta H = -430$  кДж/моль,  $k_2 = 0.08$ ,  $C_{02} = 0.0020$  при 85 °С. (Не стоит ли эти величины  $\Delta H$  сопоставить с данными ДСК-ТГА, табл. 2? Качественно они похожи) На рисунке 9 приведены результаты деконволюции.

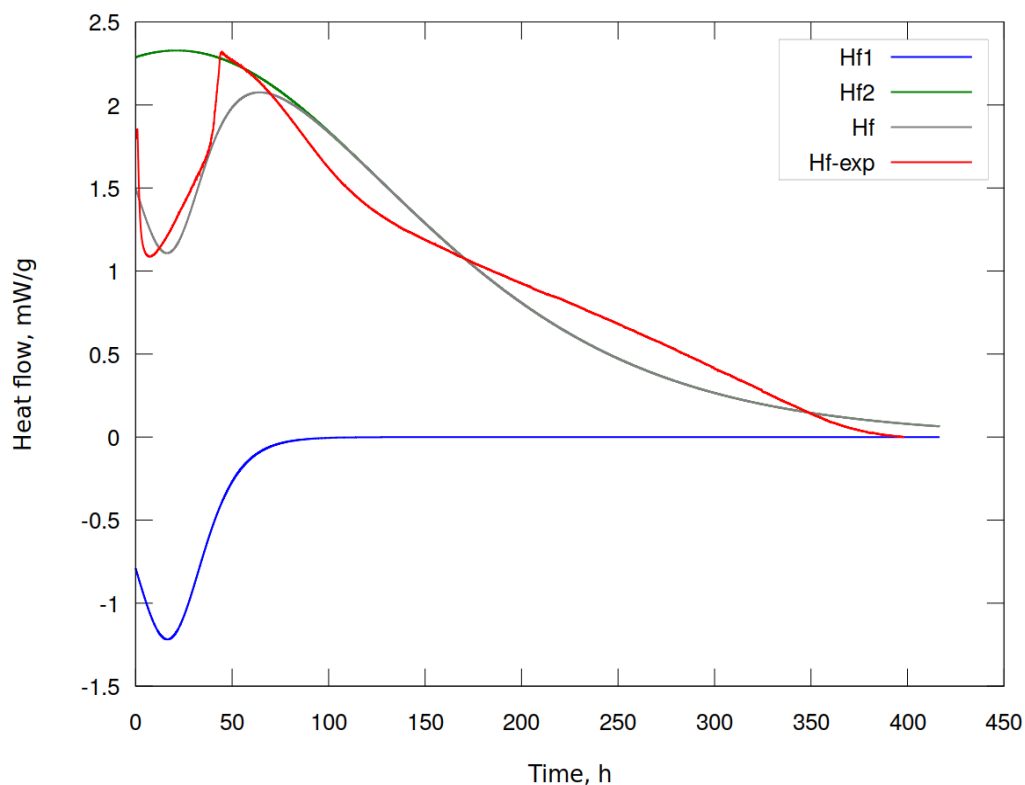


Рисунок 9. Экспериментальная кривая и результат деконволюции теплового потока изотермического разложения 2-нитробензолдизоний трифлата **1a** при температуре 85 °C

(нигде в тексте не увидел, что означают Hf1 и пр.)

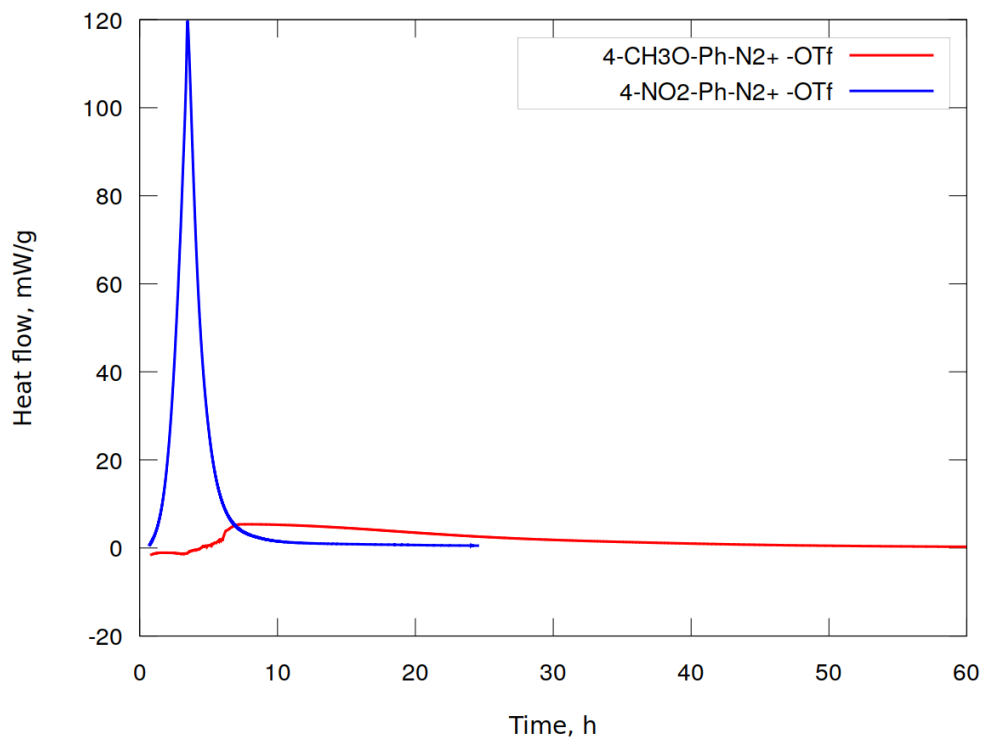
Таблица 4.

Кинетические параметры реакций разложения диазониевых солей **1-3**

Substance	$P_0$ , mW			$k$ , $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$		
	75°	80°	85°	75°	80°	85°
2-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> TfO <sup>-</sup> ( <b>1a</b> )	4.06	8.81	14.7	0.00025	0.00052	0.00073
3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> TfO <sup>-</sup> ( <b>1b</b> )	0.0094	1.10	4.42	0.00912	0.01958	0.0429
4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> TfO <sup>-</sup> ( <b>1c</b> )	0.900	1.311	7.952	0.0316	0.0630	0.1680
4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> TfO <sup>-</sup> ( <b>1d</b> )	1.477	3.200	11.379	0.0021	0.0044	0.0128
4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> TsO <sup>-</sup> ( <b>2</b> )	1.957	2.745	4.152	0.0289	0.0539	0.1030
4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ( <b>3</b> )	39.241	89.598	180.42	0.0186	0.0344	0.0721

Время разложения трифлата 4-нитрофенилдиазония **1c** значительно меньше, чем метокси производного **2** (рисунок 10) (указать времена в ч. в этом месте).

Рисунок 10. Изотермическое разложение трифлатов 4-метоксибензолдиазония **2** и



4-нитробензолдiazония **1c** при температуре 85 °C

Значительное влияние на стабильность diaзониевых солей оказывает положение заместителя в бензольном кольце. Для трифлатов нитробензолдiazония наибольшее время разложения у орто- производного **1a**, значительно менее стабильны мета- **1b** и наименьшей стабильностью обладает трифлат пара-нитробензолдiazония **1c** при всех трех температурах. Сопоставляются с этим и значения максимальных тепловых эффектов. Однако, требуется более подробный анализ с аппроксимацией на стандартные условия (Стоит ли для данной статьи это писать ???). Результаты представлены в таблице 4 и рисунке 11.

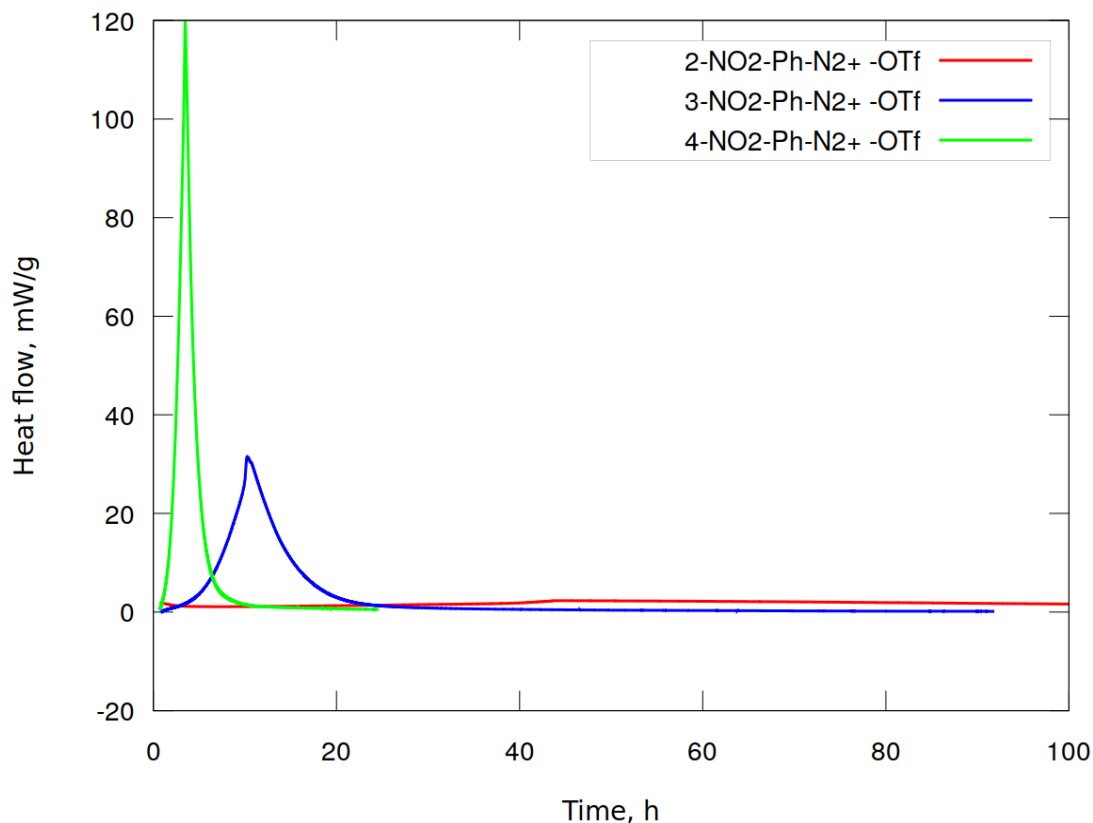


Рисунок 11. Тепловой поток при изотермическом разложении трифлатов 2-, 3- и 4-нитробензолдiazония **1a-c** при температуре 85 °C (Чем отличаются эти результаты для **1c** от данных на рис. 8 и 10 ? Только масштабом ?)

Анализируя кинетические данные при различной температуре и аппроксимируя с помощью уравнения Аррениуса мы рассчитали кинетические параметры реакций разложения на температуру 25 °C. Результаты анализа представлены графически на рисунке 12. Сравнивая показатели, можно сделать вывод, что трифлат 4-метоксибензолдiazония **1d** значительно стабильнее в хранении при стандартных условия, чем все нитро производные **1a-c**. При различных положениях нитро группы в бензольном кольце наибольшей стабильностью обладает трифлат 3-нитрофенилдiazония **1b**, значительно меньшей стабильностью обладает *para*- производное **1c** и самой низкой *ortho*-замещенная соль diazonия **1a** (рисунок 13 ?). Замена аниона также оказывает существенное влияние на сроки хранения (Не понимаю. Рисунок 12, по-моему, показывает, что смена анионов значительно меньше влияет на  $\ln k$ , чем смена заместителей, прямые почти сливаются. Этот же вывод следует и из данных разложения ДСК-ТГА. В то же время, рисунок 14 действительно показывает влияние аниона. Следует лучше это все разъяснить). Рассчитанные кинетические параметры разложения diaзониевых солей в стандартных условиях представлены в таблице 5 и графически на рисунках 13, 14.

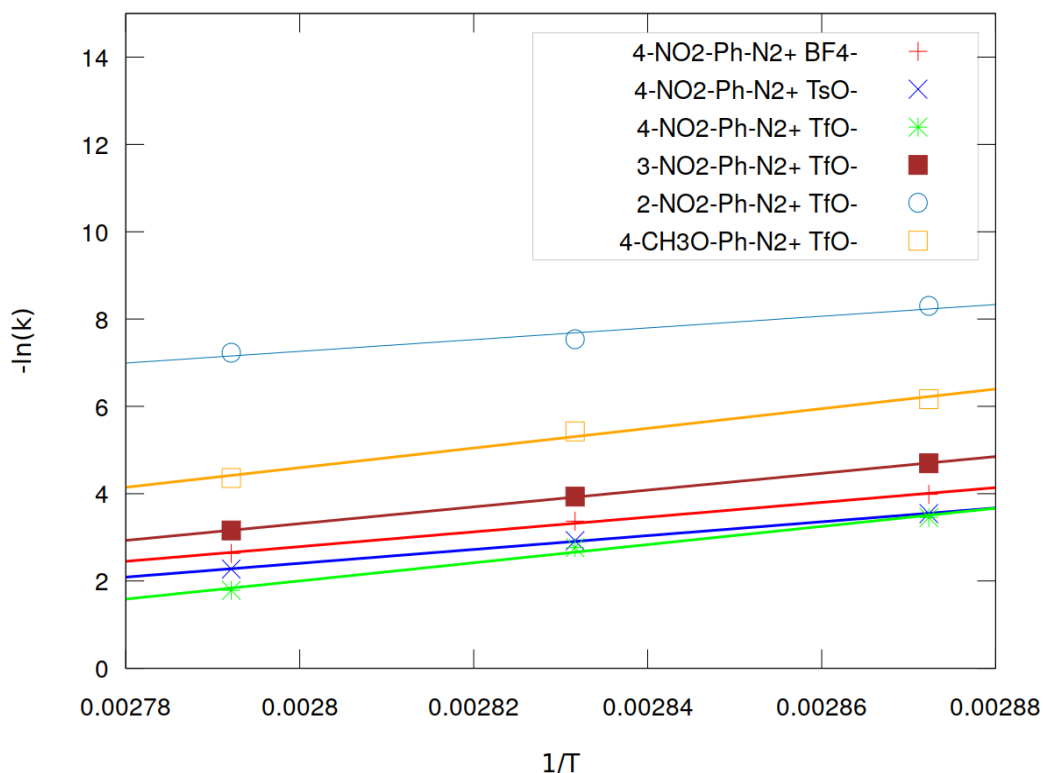


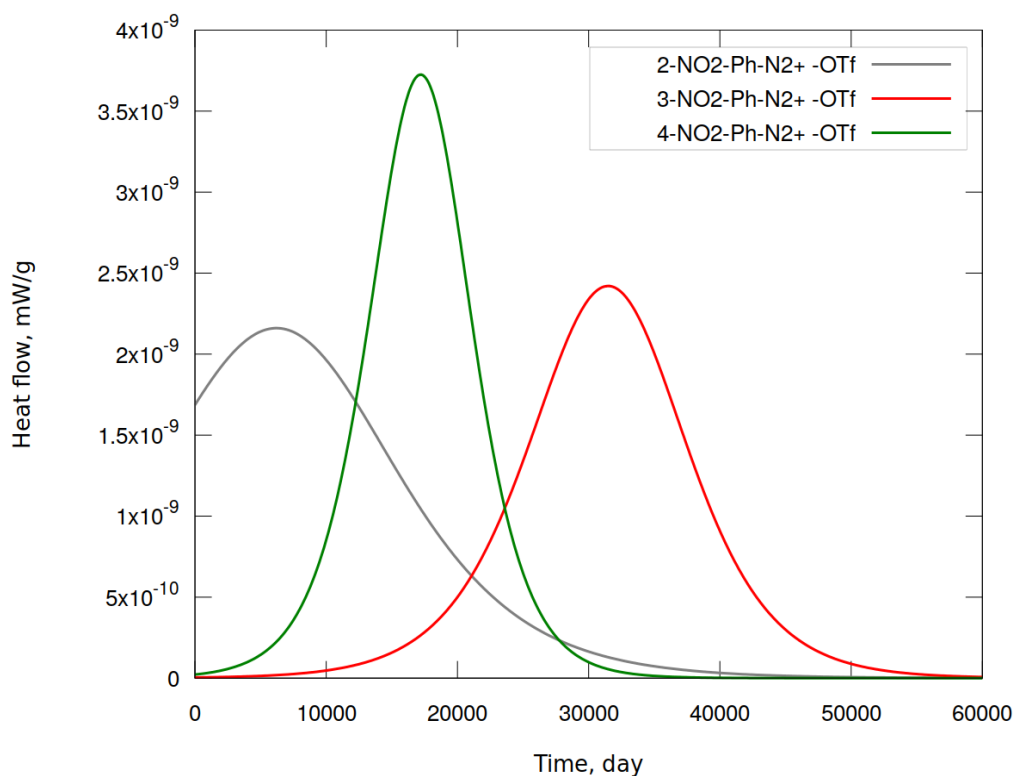
Рисунок 12. Анализ Аррениуса для реакций разложения диазониевых солей 1-3 (для упрощения этого и других рисунков можно было бы привести номера солей над графиками)

Таблица 5

Рассчитанные значения кинетических параметров реакций разложения диазониевых солей 1-3 при 25 °С.

Substance	$k_{298}$ , $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$	$E_a$ , kJ/mol	$C_0$
2-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> TfO <sup>-</sup> ( <b>1a</b> )	$4.17 \cdot 10^{-7}$	111.4	$1.21 \cdot 10^{-3}$
3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> TfO <sup>-</sup> ( <b>1b</b> )	$8.66 \cdot 10^{-7}$	159.7	$1.39 \cdot 10^{-6}$
4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> TfO <sup>-</sup> ( <b>1c</b> )	$1.33 \cdot 10^{-6}$	173.0	$5.02 \cdot 10^{-6}$
4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> TfO <sup>-</sup> ( <b>1d</b> )	$1.39 \cdot 10^{-8}$	187.1	$2.39 \cdot 10^{-4}$
4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> TsO <sup>-</sup> ( <b>2</b> )	$1.39 \cdot 10^{-5}$	131.7	$2.20 \cdot 10^{-5}$
4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ( <b>3</b> )	$5.33 \cdot 10^{-6}$	140.3	$4.04 \cdot 10^{-4}$

Рисунок 13. Рассчитанные кинетические кривые разложения трифлатов



2-, 3- и 4-нитробензолдiazония **1a-c** при 25 °C.

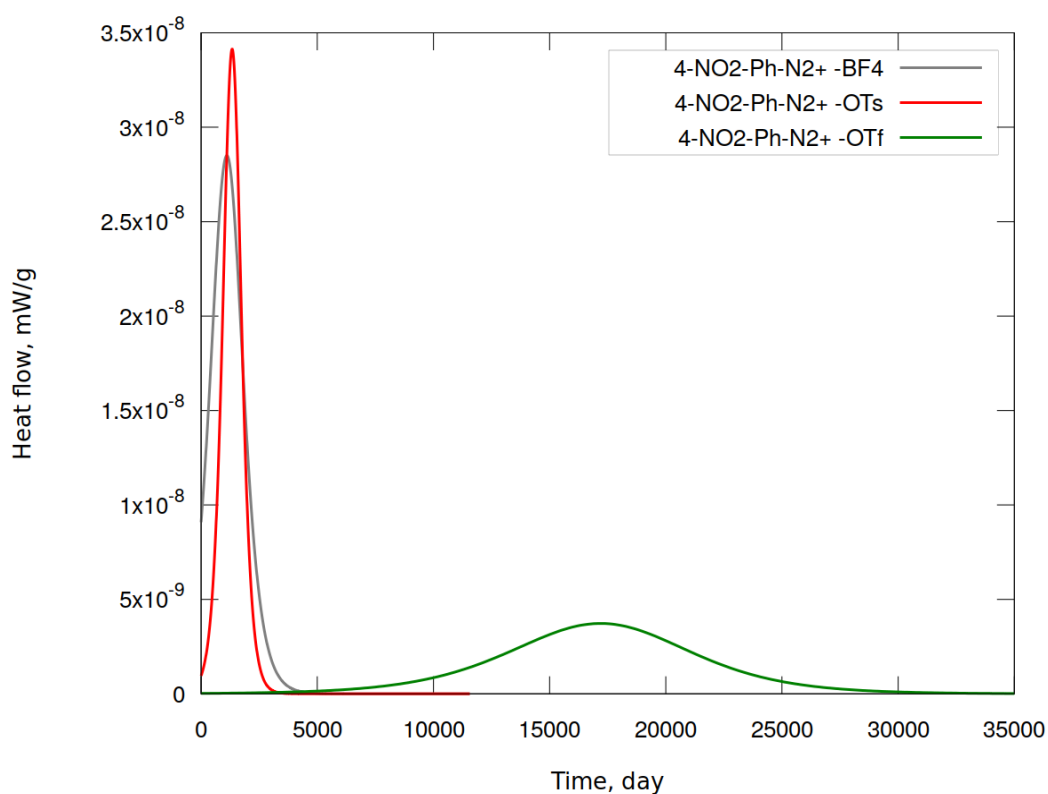


Рисунок 14. Рассчитанные кинетические кривые разложения тозилата **2**, трифлата **1c** и тетрафторбората **3** 4-нитробензолдiazония при 25 °C

Саша, здесь обязательно нужно дать какие-то комментарии и обсуждение. Например, очень показателен рис. 14. Здесь мы видим заметное влияние природы противоиона на скорость разложения и величины теплового потока при комнатной температуре. Из этого следует



важный для практики вывод о большей устойчивости при хранении трифлатов в сравнении с тозилатами и тетрафторборатами. Более того, при повышенных температурах влияние природы противоиона выражено заметно слабее (данные ДСК/ТГА, может быть, и из потоковой калориметрии следует что-то в этом роде. Например, рис. 12, но в этом я не уверен). Это наводит на мысль о следующей гипотезе. Стабильность при комнатной температуре (хранении солей) определяется прочностью кристаллической решетки, которая, конечно, зависит от природы аниона X. С повышением температуры решетка разрушается и далее соли диссоциируют, суммарно это все дает небольшие тепловые эффекты. Дальнейший же и основной экзотермический распад определяется преимущественно природой диазоний-катиона  $\text{ArN}_2^+$ . Как тебе эта интерпретация ?

### GC-MS исследование продуктов термического разложения

Давно установлено, что основными продуктами термического разложения арендиазоний тетрафторборатов являются соответствующие арилфториды (метод Бальца-Шимана) [1a], продукты же термического разложения арендиазоний трифлатов неизвестны. Мы определили продукты, получающиеся при выдерживании солей **1-3** при 85 °C в течение 14 суток с последующим превращением непрореагировавших солей в арилиодиды реакций с KI. Продукты этих превращений были исследованы методом ГХ-МС. (

Основным продуктом разложения солей **1b**, **1c** оказались соответствующие эфиры нитрофенил трифторметансульфонатов  $\text{ArOTf}$  and  $\text{ArOTs}$ . Для тетрафторборатной соли **3** основным продуктом, как и следовало ожидать, является 1-фтор-4-нитробензол. Однако, для соли **1a** с нитро-группой в *орто*-положении продукта замещения диазониевой группы на трифлат-анион не обнаружено. В этом случае образуются смолообразные продукты, следы нитробензола и значительное число неидентифицируемых продуктов (Так ли ? желательно сказать, сколько пиков на хроматограмме и привести их масс-спектры).

Масс спектры представлены на рисунках 15-18.

Саша здесь более важно показать и обсудить не масс-спектры (их можно поместить в приложение), а хроматограммы. Тем более, что согласно экспериментальной части, после разложения солей проводилась реакция с KI. Значит, на хроматограммах должен быть виден продукт разложения и арилиодид. По их соотношению можно оценить степень превращения соли в термоллизе и реакционную способность. Я попросил у Асии выслать мне эти хроматограммы, она сообщила, что ранее переправила их тебе. Перешли мне, пожалуйста, чтобы завершить этот раздел.

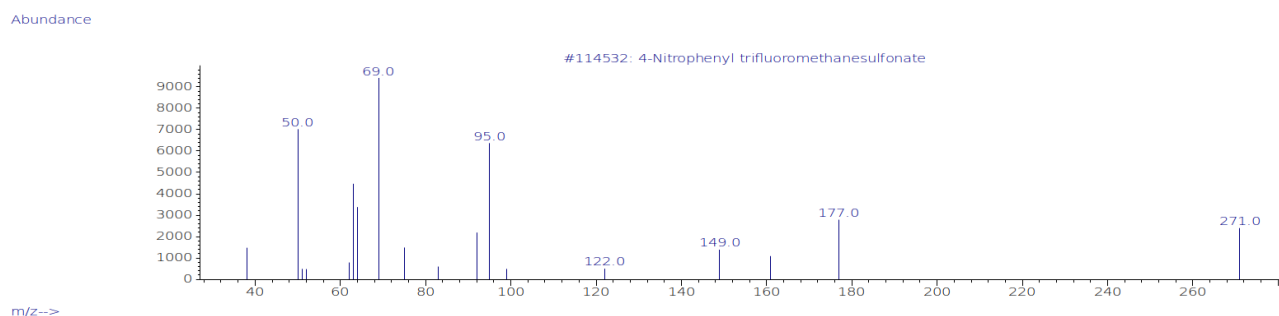


Рисунок 14. Основной продукт разложения соли **1c** по данным ГХ-МС.

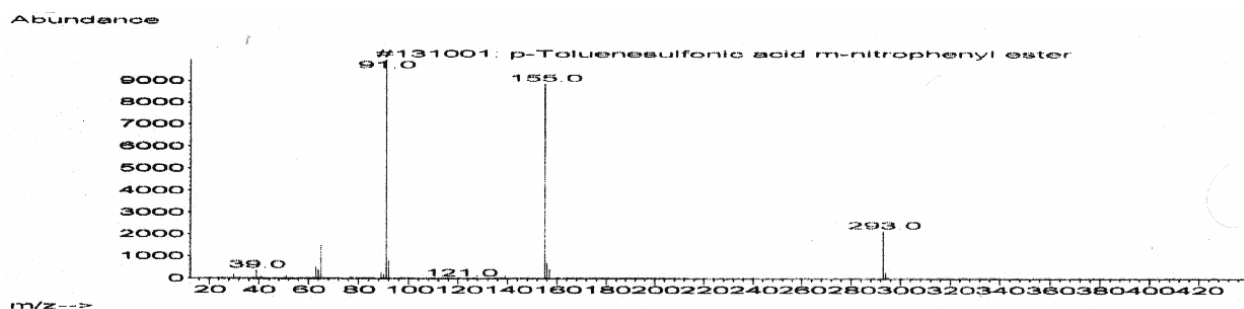


Рисунок 16. Основной продукт разложения соли **2** по данным ГХ-МС.

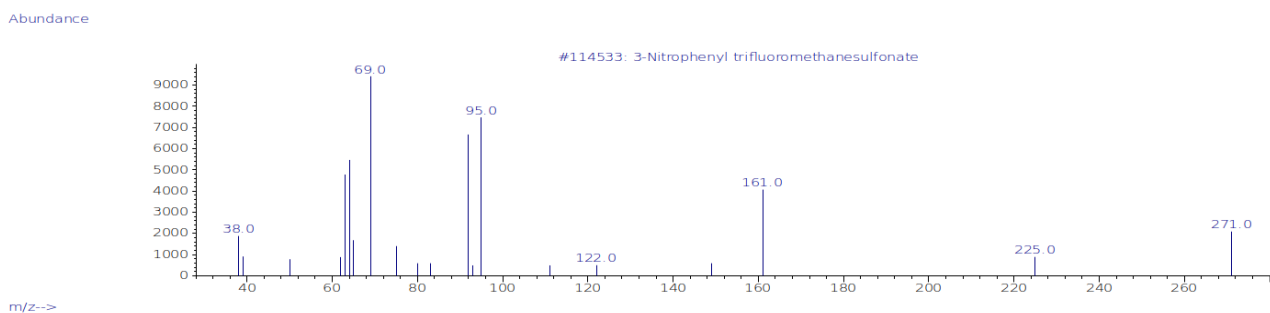


Рисунок 17. Основной продукт разложения соли (**1b**) по данным ГХ-МС.

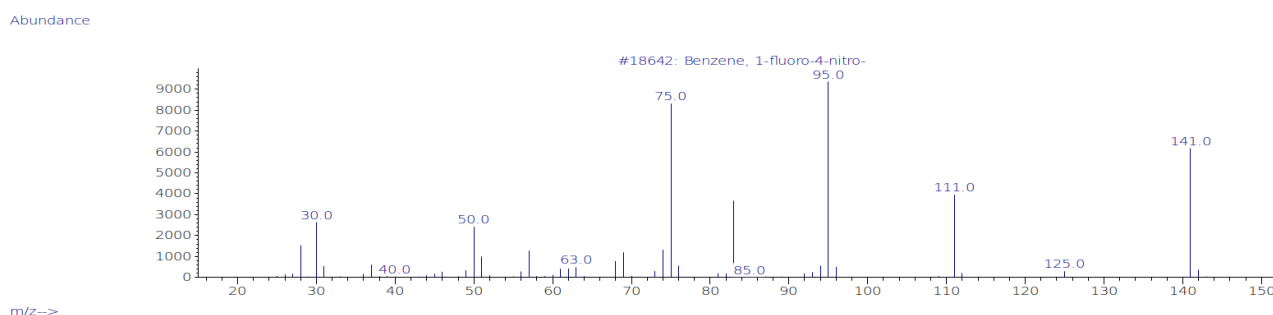


Рисунок 18. Основной продукт разложения соли **3** по данным ГХ-МС.

### Квантовохимические исследования

По результатам анализа продуктов термического разложения **1a-c**, **2**, **3** мы впервые провели расчет термодинамики этих процессов методом DFT RB3LYP/aug-cc-pVDZ. В результате расчетов были получены стационарные структуры без мнимых частот IR для солей **1a-c**, **2**, **3** и продуктов замещения диазониевой группы на анионы, декартовы координаты всех соединений и вычисленные термодинамические функции даны в приложении **x**. Основными продуктами для трифлатов **1a-c** и тозилата **2** выбраны эфиры соответствующих кислот и замещенных фенолов, а при разложении тетрафторбората **3** - 1-фторнитробензол, а также комплекс 1-фторнитробензола с  $\text{BF}_3$  (Саша, я не понял, что это за комплекс и зачем он ?). Расчетные и экспериментальные термодинамические параметры реакций представлены в таблицах 6, 7. Исходя из вышеприведенных данных ТГА, показывающих, что при термоллизе тетрафторбората **3** первоначально может происходить отщепление  $\text{BF}_3$  с образованием  $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{F}^-$  **3a** (уравнение 1) мы рассчитали термодинамику и этой реакции, а также реакции разложения соли **3a** (tabl. 6, entries 6a,b).

Таблица 6

Расчётные термодинамические параметры реакций разложения диазониевых солей **1a-c**, **2**, **3** по данным квантово-химических расчетов по методу RB3LYP/aug-cc-pVDZ  
(размерность ? кДж/мол; может быть, правильней писать в таблицах 6,7  $\Delta H$  ?)


Entry	Реакция	$\Delta G_{298}$	$\Delta H_{298}$	$\Delta S^*_{298.15}$
1	$2\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \cdot \text{OTf} \rightarrow 2\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OTf} + \text{N}_2$	-268.6	-230.1	38.5
2	$3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \cdot \text{OTf} \rightarrow 3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OTf} + \text{N}_2$	-282.4	-242.8	39.6
3	$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \cdot \text{OTf} \rightarrow 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OTf} + \text{N}_2$	-287.6	-248.0	39.6
4	$4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \cdot \text{OTf} \rightarrow 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{OTf} + \text{N}_2$	-238.1	-200.5	37.7
5	$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \cdot \text{OTs} \rightarrow 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OTs} + \text{N}_2$	-328.4	-283.9	44.6
6	$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \cdot \text{BF}_4 \rightarrow 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F} + \text{BF}_3 + \text{N}_2$	-276.2	-188.4	87.9
6a	$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \cdot \text{BF}_4 \rightarrow 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{F} + \text{BF}_3$	60.32		
6b	$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{F} \rightarrow 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F} + \text{N}_2$	-332.18		
7 	$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \cdot \text{BF}_4 \rightarrow 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F} \cdot \text{BF}_3 + \text{N}_2$	-250.3	-191.7	58.7

Таблица 7

Экспериментальные и расчётные значения энтальпии разложения диазониевых солей

Реакция	Теоретическое -H <sub>298</sub> , Дж/г (кДж/мол)	Потоковая калориметрия			ТГ/ДСК -H <sub>298</sub>
		-H <sub>348</sub>	-H <sub>353</sub>	-H <sub>358</sub>	
$2\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \cdot \text{OTf} \rightarrow 2\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OTf} + \text{N}_2$	769 (229.9)	1384	1290	1324	680 (203.3)
$3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \cdot \text{OTf} \rightarrow 3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OTf} + \text{N}_2$	812	762	769	752	797
$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \cdot \text{OTf} \rightarrow 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OTf} + \text{N}_2$	829	668	785	836	220
$4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \cdot \text{OTf} \rightarrow 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{OTf} + \text{N}_2$	705	644	644	373	227
$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \cdot \text{OTs} \rightarrow 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OTs} + \text{N}_2$	884	787	722	719	365
$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \cdot \text{BF}_4 \rightarrow 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F} + \text{BF}_3 + \text{N}_2$	795 (188.4)	730	658	620	229.2 (54.3)
$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \cdot \text{BF}_4 \rightarrow 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F} \cdot \text{BF}_3 + \text{N}_2$	809	730	658	620	

Саша, может быть, я и ошибаюсь, но думаю, что в этой таблице лучше давать значения kJ/mol, а не J/g. Последняя величина нужна как практически важная мера опасности, но «внутренняя» теплота лучше отражается kJ/mol, т.к. сюда не вносятся различия в мол.массах солей. Как твое мнение ?

В целом для всех реакций разложения солей **1b-d**, **2** and **3** расчетные квантово-химические и экспериментальные значения энтальпий в потоковой калориметрии имеют довольно близкие значения (хотя линейные корреляции между этими величинами отсутствуют). Из чего следует, что именно предложенные реакции (табл. 6, 7) вносят основной вклад в энергии экзотермического разложения, а квантово-химический метод RB3LYP/aug-cc-pVDZ пригоден для теоретической оценки теплот разложения диазониевых солей. Исключением является соль **1a** с нитро-группой в *орто*-положении для которой энтальпия реакции в потоковой калориметрии значительно превышает полученные расчетные значения (табл. 7). Этот факт согласуется с вышеприведенными данными ГХ-МС, которые показывают, что при разложении соли **1a** не образуются продукты замещения диазониевой группы на группу OTf. Следовательно, разложение соли **1a** проходит по иному маршруту и, возможно, иному механизму, что требует дальнейшего специального исследования.

Некоторые значения энтальпий экзотермического разложения солей **1-3** по данным ТГ/ДСК оказываются значительно меньше, чем расчетные квантово-химические и данные потоковой калориметрии (табл. 7). Причиной этого является то, что разложение солей в условиях ТГ/ДСК протекает при температурах значительно превышающих 85 °C (табл. 2), в результате происходит процесс испарения, сопровождающийся значительной потерей массы, что снижает тепловой эффект реакции.

## Выводы

Саша, над выводами я еще работаю и вышло свой вариант чуть позже. Давай пока согласовывать основной текст.

Проведенный анализ Аррениуса и аппроксимация кривых разложения на нормальные условия показала, что сравнение кинетики при более высоких температурах не всегда качественно описывает сравнительную стабильность при нормальных условиях, в следствии различия механизмов и энергий активации. По результатам анализа определили, что наибольшей стабильностью в хранении при нормальных условиях следует ожидать у трифлатных солей. Тепловые потоки для всех изученных нами диазониевых солей превышают разрешенные значения для STANAG процедуры.

Исследование показало, что проведение только ТГ/ДСК исследования не может служить надежным критерием термической стабильности и энергетики солей диазония, так как в этом случае происходит разложение при более высоких температурах и сопровождается интенсивным испарением низкомолекулярных продуктов реакции. Кроме того при ТГ/ДСК исследованиях разложение происходит при различных температурах. По данным потоковой калориметрии изученные соединения разлагаются с тепловыми эффектами близкими к пороговому значению 800 Дж/г для безопасной транспортировки, по данным ЮНЕСКО [17]. В случае трифлата 2-нитрофенилдиазония выделяющаяся энергия -1300 Дж/г значительно превышает допустимое значение.

Эксперимент показал, что природа заместителя и его положение существенно влияют на кинетику разложения солей. Вероятно, это связано с электронным строением и стабильностью самого диазониевого катиона. В случае 2-нитрофенилдиазония имеют место более сложные процессы связанные, вероятно, с перегруппировкой или иными побочными процессами после выделения молекулярного азота. Этот факт подтверждается существенным отличием в энергии активации для трифлата 2-нитрофенилдиазония от других изученных диазониевых солей, значительно более высоким энергетическим эффектом, а так же отсутствием в продуктах реакции 2-нитрофенилтрифторметансульфоната по данным ГХ-МС. Очевидно, случай сульфоната 2-нитрофенилдиазония следует рассматривать в индивидуальном порядке. Наибольшим временем хранения при нормальных условиях наблюдается у пара и мета производного.

Квантово-химические расчеты удовлетворительно описывают энергетику процессов разложения, при условии адекватности механизма реакции и известных продуктах разложения. Энергетические эффекты для сульфоната 2-нитрофенилдиазония почти в два раза превышают расчетные, что связано с иным механизмом разложения.

В меньшей степени на стабильность солей влияет вид аниона. Однако, в случае трифлата 4-нитрофенилдиазония наблюдается значительное увеличение стабильности. Предположительно, влияние аниона связано с изменением вероятности протекания различных механизмов при разложении солей. Очевидно, что для прогнозирования стабильности солей диазония необходимо более подробное изучение механизмов реакций протекающих при разложении.

## References

1. (a) Zollinger, H. *Diazo Chemistry I: Aromatic and Heteroaromatic Compounds*; VCH, Weinheim, **1994**. (b) Roglands, A.; Pla-Quintana, A.; Moreno-Manas M. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4622. (c) Bonin H.; Fouquet, E.; Felpin, F.-X. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 3063. (d) Mo, F.; Dong, G.; Zhang, Y.; Wang, J. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 1582. (e) Kölmel, D. K.; Jung, N.; Bräse, S. *Aust. J. Chem.* **2014**, *67*, 328. (f) Deadman, B. J.; Collins, S.G.; Maguire, A. R. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 2298.
2. Mahouche-Chergui, S.; Gam-Derouich, S.; Manganey, C.; Chehimi, M. M. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4143.
3. Filimonov V. D., Trusova M.E., Postnikov P.S., Krasnokutskaya E.A., Lee Y.M., Hwang H.Y., Kim H., Ki-Whan Chi. Unusually Stable, Versatile, and Pure Arenediazonium Tosylates: their Preparation, Structures, and Synthetic Applicability. *Org. Lett.*, **2008**, *10*, 3961-3964
4. (a) Krasnokutskaya E.A., Semenischeva N.I., Filimonov V.D., Knochel P. *Synthesis*, **2007**, 81 (b) Gorlushko D.A., Filimonov V.D., Krasnokutskaya E.A., Semenischeva N.I., Go B.S., Hwang H.Y., Chi K.-W. *Tetrahedron Lett.*, **2008**, *49*, 1080 (c) Moon M.E., Choi Y., Lee Y.M., Vajpayee V., Trusova M.E., Filimonov V.D., Chi K.-W. *Tetrahedron Lett.*, **2010**, *51*, 6769. (d) Lee Y.M., Moon M.E., Vajpayee V., Filimonov V.D., Chi K.-W. *Tetrahedron*, **2010**, *66*, 7418. (e) Trusova M.E., Krasnokutskaya E.A. Postnikov, P.S., Choi Y.; Chi, K.-W., Filimonov V.D. *Synthesis*, **2011**, 2154. (f) Riss, P. J.; Kuschel, S.; Aigbirhio, F. I. *Tetrahedron Lett.* 2012, *53*, 1717; (g) Kutonova, K.V.; Trusova, M.E.; Postnikov, P.S.; Filimonov, V.D.; Parello, J. *Synthesis*. **2013**, *45*, 2706.
5. (a) Velikorodov, A. V.; Ionova, V. A.; Temirbulatova, S. I.; Suvorova, M. A. *Rus. J. Org. Chem.* 2013, *49*, 1004. (b) Tang, Z. Y.; Zhang, Y.; Wang, T.; Wang, W. *Synlett.* 2010, 804. (c) Chaturbhuj, G. U.; Akamanchi, K. C. *Tetrahedron Lett.* 2011, *52*, 4950. (d) Vajpayee, V.; Song, Y. H.; Ahn, J. S.; Chi, K.-W. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2011, *32*, 2970. (e) Postnikov, P. S.; Trusova, M. E.; Fedushchak, T. A.; Uimin, M. A.; Ermakov, A. E.; Filimonov, V. D. *Nanotechnologies in Russia*, **2010**, *5*, 446. (f) Min, M.; Seo, S.; Lee, J.; Lee, S. M.; Hwang, E.; Lee, H. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6289
6. (a) S.K. Dhingra, P. Nag, R. Saxena, Synthesis of Fluoro-Aromatics by Balz-Schiemann Reaction –A Greener Approach, *Chem Sci Trans.*, 2015, *4*(4), 1149-1155, (b) K. Al-saadie, I.M. Al-Mousawi, N.Abdul karime, *National Journal of Chemistry*, Volume 25, (2007) 195-205, (c) N. Kamigata, M. Kobayashi, H. Minato, Cationic Arylation. V. Reaction of Substituted Benzenes with p-Nitrophenyl Cation», *Bulletin of the chemical society of Japan*, vol. 45, 2047-2050 (1972), (d) Zhang, Y.; Tu, G.; Cao, W. Inclusion Complexation of Diphenylamine-4-diazonium Chloride and p-Sulfonatocalix[4]arene. *Supramolec. Chem.* 2002, *14*, 473-475.
7. (a) Jinyu Chen, Chao Zhao, Renxiang Wang, Shuguang Cao, Weixiao Cao, Photochemical and thermal decomposition of diphenylamine diazonium salts, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 125 (1999) 73-78, (b) M. Tsuda and S. Oikawa, Photochemical proton

generation mechanism from onium salts, *Journal of Photopolymer Science and Technology*. Volume 3, Number 3 (1990) 249 – 258

8. (a) R. Ullrich, Th. Grewer, Decomposition of aromatic diazonium compounds, *Thermochimica Acta*, 225 (1993) 201-211, (b) L.L. Brown, J.S. Drury, Nitrogen Isotope Effects in the Decomposition of Diazonium Salts, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 43, Number 5, 1 September 1965, (c) P.D. Storey, Calorimetric Studies of The Thermal Explosion Properties of Aromatic Diazonium Salts, Institution. Chem. Eng. Symposium Series 1981, No. 68. P. 1-3. P. 9

9.

10. U. Ticmanis, S. Wilker, G. Pantel, P. Guillaume, C. Balès, N. van der Meer, Principles of a STANAG for the estimation of the chemical stability of propellants by Heat Flow Calorimetry, *Proc. Int Annu. Conf. ICT* 31, 2 (2000).

11. P. Guillaume, M. Rat, S. Wilker, G. Pantel, Microcalorimetric and Chemical Studies of Propellants *Proc. Int Annu. Conf. ICT* 29, 133 (1998).

1. J.D. Jonce, R. Dijkstra, P.B. Braun, The thermal, decomposition of o-hydroxy-diazonium compounds, *Recueil*, Vol. 68 (1949) 430-432

2.

3. Makin, Fred Beresford (1939) A summary of some new reactions of Diazonium Chlorides, Durham theses, Durham University. Available at Durham E-Theses Online: <http://etheses.dur.ac.uk/10358/>

4.

5. B. A. Abramovitch, W. A. Hymers, J. B. Rajan, R. Wilson, The thermal decomposition of diazonium salts: evidence for the formation of radical intermediates, *Tetrahedron Letters* No. 23, pp. 1507-1510, 1963

6.

7. B.D. Smith, The Investigation of The Decomposition of Diazonium Salts in Aqueous Solution, A thesis for the Degree Doctor of Philosophy. Georgia Institute of Technology (1996)

8.

9.

10. T. J. Kemp, P. Pinot De Moria, The Photochemistry of Aryldiazonium Salts: Fundamental aspects and Applications to Reprographic Processes, *Rev. Port. Quím.*, 17 (1975) 174-182

11. G. Smets, A. Aerts, J. Van Eurum, Photochemical Initiation of Cationic Polymerization and Its Kinetics, *Polymer Journal*, Vol.2, No. 9, pp 539-547 (1980)

12.

13. L.L. Brown, J.S. Drury, Nitrogen Isotope Effects in the Decomposition of Diazonium Salts, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 43, Number 5, 1 September 1965

- 14.
- 15.
- 16.
17. <http://www.unece.org/trans/danger/danger.html>