

The first study of the thermal and storage stability of arenediazonium triflates in comparison with 4-nitrobenzenediazonium tosylate and tetrafluoroborate by calorimetric methods

Alexander A. Bondarev¹, Evgeny V. Naumov, Assiya Zh. Kassanova², Elena A. Krasnokutskaya³, Victor D. Filimonov³

¹Department of Biomedicine, Altai State University, Barnaul, Russia, alex_root@mail.ru

²S. Toraighyrov Pavlodar State University, Pavlodar, Kazakhstan

³N.M. Kizhner Research and Educational Centre, National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

ABSTRACT

Впервые методом изотермической потоковой калориметрии и DSC/TGA определены энергии термического разложения ряда сухих арендиазоний трифлатов в сравнении с 4-нитробензолтозилатом и 4-нитробензолтетрафторборатом. Определены кинетика термического разложения, энергии активации и времена полураспада изученных диазониевых солей, а также методами GC-MS и LC-MS образующиеся при разложении продукты. Квантово-химическим методом DFT B3LYP в базисе aug-cc-pVDZ проведено моделирование термодинамики реакций разложения, протекающих через замещение диазониевой группы на соответствующие нуклеофилы. Показано, что этот метод удовлетворительно предсказывает энергию разложения всех изученных диазониевых солей, кроме 2-нитробензолдиазоний трифлата. Установлено, что 4-нитробензолдиазоний трифлат обладает повышенной стабильностью при хранении в нормальных условиях сравнительно с соответствующим тозилатом и тетрафторборатом. Полученные экспериментальные и теоретические результаты приводят к заключению, что метод изотермической потоковой калориметрии более адекватно отражает энергетику процессов термического разложения диазониевых солей и их стабильность при хранении в нормальных условиях, чем метод DSC/TGA.

■ INTRODUCTION

Ароматические диазониевые соли (DS) являются одними из важнейших строительных блоков тонкого 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.

Недавно нами получены арендиазоний тозилаты ArN_2^+ TsO^- (ADTs) [3a] и трифлаты ArN_2^+ TfO^- (ADTf) [3b], обладающие рядом преимуществ перед традиционными солями диазония. Так, они сочетают устойчивость при хранении в сухом состоянии, и высокую реакционную способность во многих реакциях диазониевой химии, легко образуя ароматические иодиды и бромиды [3a,b, 4a-f], азиды [3b, 4g], бороновые кислоты [3b], а под действием Pd-катализа дают продукты C-C-кросс-сочетания [3b, 4h-j]. В различных лабораториях показано также, что ADTs можно с успехом использовать для введения в арены изотопа ^{19}F [5a], проведения azo-coupling с этил α -метилацетоацетатом [5b], замещении диазониевой группы на триэтоксисилильную [5c] и ковалентной прививки ароматических групп к поверхностям карбонизированных наночастиц металлов [5d] и графену [5e].

В работах [3a,b,g] определены энергии термического разложения некоторых ADTs и ADTf методом DSC/TGA и показано, что в большинстве случаев эти энергии лежат ниже 800 J/g. Thus, according to the safety criteria of the United Nations Economic Commission for Europe (UNECE) [6], these DS belong to the group of compounds that are allowed to be transported safely. Однако продукты термического разложения этих солей диазония не исследовались и остаются до сих пор неизвестными. Кроме того, метод DSC/TGA позволяет определить энергии термического разложения при повышенных температурах, но не дает информации о разложении DS при хранении в нормальных условиях. Для дальнейшей оценки возможностей безопасного использования ADTs и ADTf в лабораторном и особенно в индустриальном масштабе необходимо определить надежные количественные характеристики их стабильности при хранении в сухом состоянии и энергий термического разложения с использованием различных методов и в сопоставлении с другими типами DS.

Важно отметить, что процессы разложения DS в растворах давно и интенсивно исследуются (см., например, [1a,g]), но в противоположность этому отсутствуют общепринятые процедуры измерений стабильности и безопасности DS в сухом состоянии. Опубликовано немного количественных данных о разложении DS в сухом изолированном состоянии. В работах [7a,c] приведен сравнительный анализ устойчивости диазониевых солей (хлоридов, хлорцинкатов и тетрафторборатов) к детонации и воздействию пламени без определения продуктов разложения. В статье [7b] исследован изотопный эффект ^{15}N для реакций термического разложения арендиазоний хлоридов и тетрафторборатов. Показано, что изотопный эффект не чувствителен к природе и положению заместителей в ароматическом кольце и природе противоиона. В работе [7a] определены энергии термического разложения и детонационной чувствительности арендиазоний хлоридов, замечено, что в ряду *ортого*-, *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 чувствительность сильно зависит от размера и формы кристаллов, а также от наличия примесей. Корреляции между чувствительностью к

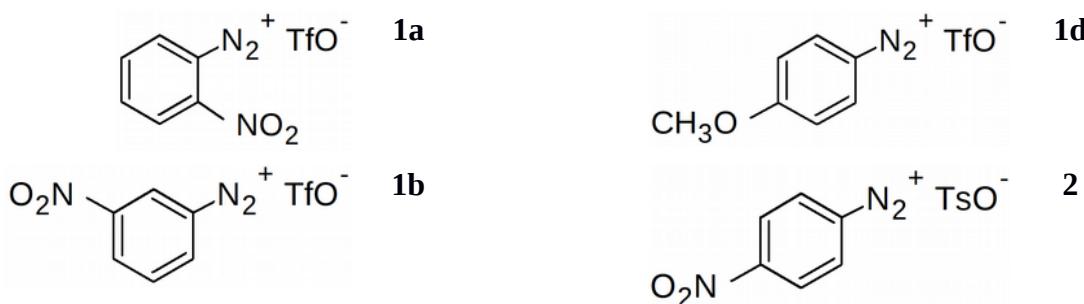
детонации и термической стабильностью не обнаружены [7a]. Значения энергий термического разложения некоторых ADTs и ADTf, определенные методами DSC/TGA, не коррелируют со строением диазоний катионов и природой противоионов [3a,b,g]. Часто используемый термин “стабильность DS при хранении” до сих пор никак количественно не определен. В работах, где указывается эта характеристика, обычно пишут “могут хранится без изменений” в течении определенного времени. Кроме того, насколько нам известно, вплоть до настоящего времени отсутствуют теоретические методы предсказания энергий термического разложения DS на основании их химического строения.

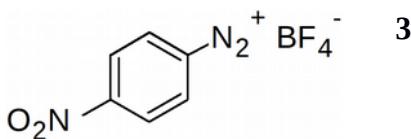
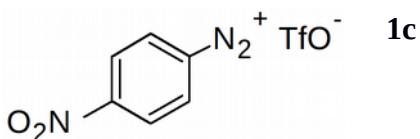
Целью нашей работы являлось первое изучение кинетики и термодинамики термического разложения arenediazonium triflates **1a-d** в сравнении с 4-nitrobenzenediazonium tosylate **2** и 4-nitrobenzenediazonium tetrafluoroborate **3** методами DSC/TGA и изотермической потоковой калориметрии, выработка критериев оценки стабильности при хранении ряда диазониевых солей с различными анионами и заместителями. В качестве заместителей в ароматическом ядре ADTf **1a-d** выбраны электроноакцепторная нитро-группа и электронодонорная метокси-группа по следующим соображениям. Во-первых, по некоторым данным [7a] диазониевые соли с NO₂ группами являются наиболее взрывоопасными и представляют, таким образом, наивысший порог этих свойств. Во-вторых, диазониевые соли с NO₂ и MeO группами в ароматическом ядре наиболее резко различаются по своим свойствам [3a,b], т.е. должны охватывать наиболее широкий диапазон изучаемых свойств.

Другая задача данной работы состояла в определении 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. С целью изучения механизма проведено GC-MS и LC-MS исследование продуктов разложения DS **1a-d**, **2**, **3**. Эти исследования важны как с прикладной точки зрения, для оценки стабильности, возможностей и ограничений их индустриального применения, так и для лучшего понимания механизмов термического разложения DS и установления связей структура-свойства.

MATERIALS AND METHODS

Arenediazonium triflates **1a-d** and 4-nitrobenzenediazonium tosylate **2** были получены известными методами [3a,b]. 4-Nitrobenzenediazonium tetrafluoroborate **3** представлял собой коммерческий образец (Aldrich CAS № 456-27-9).





Исследования DSC/TGA 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, образцы солей массой 10 мг помещались в стеклянный стакан находящийся в стандартной ампуле калориметра (Ampoule Hast 1mL) изготовленной из сплава *Hastelloy* объемом 1 мл, вакуумировали, затем заполняли азотом, аргоном либо воздухом в соответствии с условиями эксперимента. Полученные экспериментальные кривые были аппроксимированы в модели автокаталитического процесса и проведен анализ Аррениуса по рекомендациям для калориметрического исследования безопасности энергетических материалов [8]. Полученные экспериментальные данные были обработаны с помощью программного обеспечения TAM Assistant Software v1.3.0.153. Для математической обработки, статистического анализа и построения зависимостей был использован пакет Gnuplot 4.5 [9a] и R Statistics v3.3.3 [9b].

Изучение продуктов разложения проводили методом GC-MS на приборе Agilent 7890A\5975C. Образцы солей массой 50 мг нагревались в термостате при 85 °С в течение 14 дней. К полученным продуктам добавляли водный раствор KI для перевода неразложившихся диазониевых солей в соответствующие летучие арилиодиды [3a,b], продукты были экстрагированы этилацетатом и профильтрованы через слой силикагеля.

LC-MS спектры были получены на время-пролетном масс-спектрометре высокого разрешения Agilent LC-1260 MS QTOF 6530 с использованием двух источников ионизации электроспреем (ESI) и химической ионизации при атмосферном давлении (APCI). Для элюирования использовали градиентный режим ацетонитрил:вода 0:100 - 40 минут с последующим изократическим 100% ACN - 20 минут. Колонка Zorbax Eclipse Plus C18 2.1x50mm 1.8 micron. Поток 0.25 мл/мин. Потенциал на фрагменторе 150 В. Напряжение на капилляре 3500 В. Энергия столкновений MSMS - 20 эВ. Для исследования готовили растворы продуктов разложения диазониевых солей в смеси вода:ацетонитрил 50:50 концентрацией 1мг/мл. Объем вводимой пробы 5 мкл. Для обработки и интегрирования масс-спектров использован программный комплекс OpenMS 2.0 [10a,b].

Квантовохимические расчеты предполагаемых реакций разложения диазониевых солей проводили методом RB3LYP в базисе aug-cc-pVDZ с помощью программного комплекса Gaussian 09 [11]. Для расчета термодинамики на первом этапе была произведена оптимизация геометрии всех молекул участвующих в реакциях, отсутствие отрицательных частот ИК доказывает стационарный характер исследуемых структур. Затем рассчитывали колебательные частоты и использовали термодинамические поправки для трех температур, при которых проводился эксперимент по изотермическому разложению - 75, 80, 85 °С, а также при нормальных условиях 25°С и 1 атм.

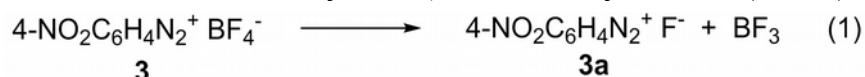
RESULTS AND DISCUSSION

DSC/TGA results

Кривые термического разложения солей **1-3** показаны на рис. 1-6, из которых следует, что все исследуемые соли при нагревании разлагаются с выделением энергии и потерей массы, найденные температуры и энергии разложения приведены в таблице 1.

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. В случае солей **1a, 1b, 1d** эндотермические пики не сопровождаются потерей массы и вероятно связаны только с разрушением кристаллической решетки при плавлении.

Потеря массы при нагреве соли **3** в эндотермическом процессе, начиная с 33.7 °C, составляет 28.5%, что точно соответствует отщеплению летучего 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 очевидностью связано с образованием летучих продуктов разложения.

Таблица 1.

Температуры и энергии разложения диазониевых солей **1-3** в DSC\TGA экспериментах

Diazonium salts	Endotherm process		Exotherm process	
	T, °C	ΔH, J/g (kJ/mol)	T, °C	ΔH, J/g (kJ/mol)
2-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ TfO ⁻ 1a	104.1	73.49 (21.98)	143.3	-753.4 (-225.3)
3-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ TfO ⁻ 1b	102.5	43.6 (10.04)	111.2	-840.4 (-251.3)
4-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ TfO ⁻ 1c	-	-	116.4	-219.9 (-65.7)
4-MeOC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ TfO ⁻ 1d	88.4	102.2 (29.05)	136.6	-328.9 (-93.5)
4-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ TsO ⁻ 2	-	-	69.37 146.6	-24.47 (-7.8) -323.0 (-103.7)
4-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ BF ₄ ⁻ 3	33.7	617.3 (146.3)	146.5	-229.2 (-54.3)

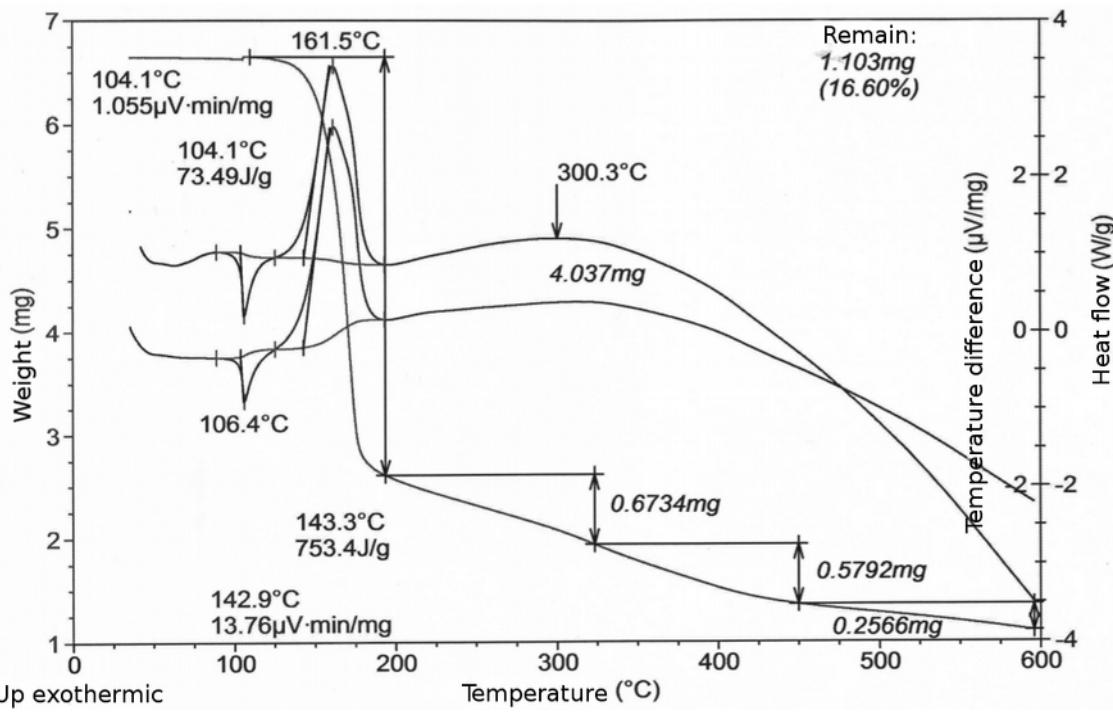


Рисунок 1. Термическое разложение соли $2\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{TfO}^-$ **1a** методом DSC/TGA

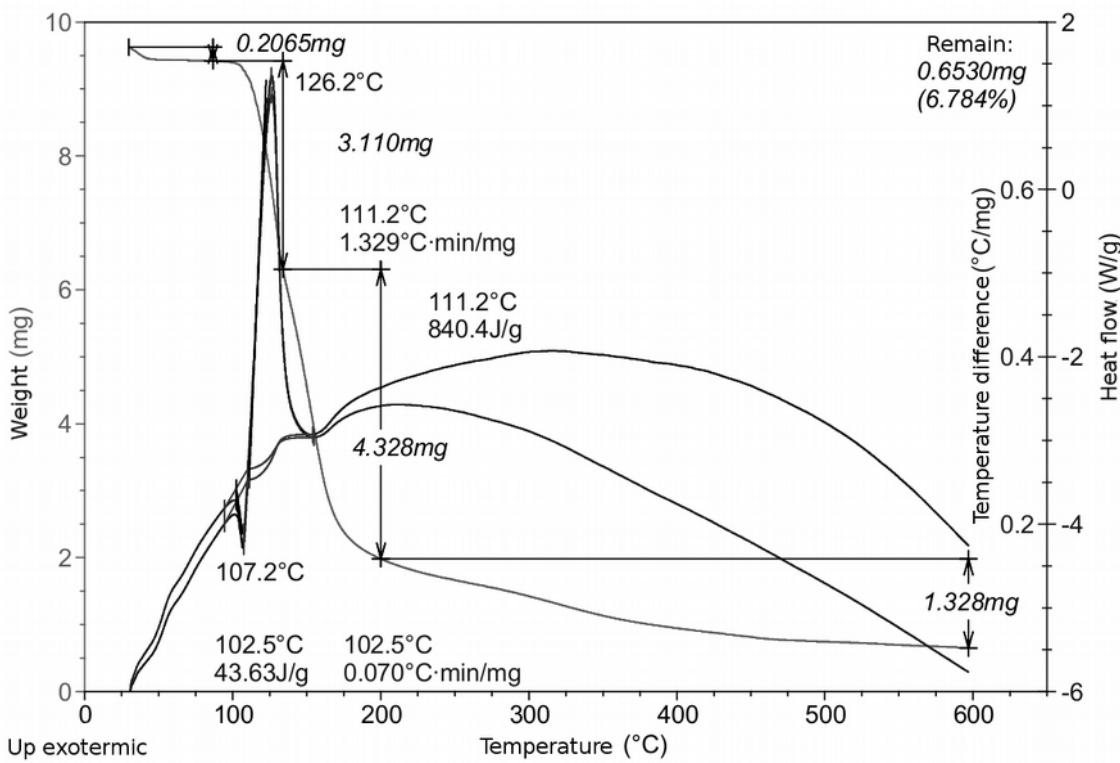


Рисунок 2. Термическое разложение соли $3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{TfO}^-$ **1b** методом DSC/TGA

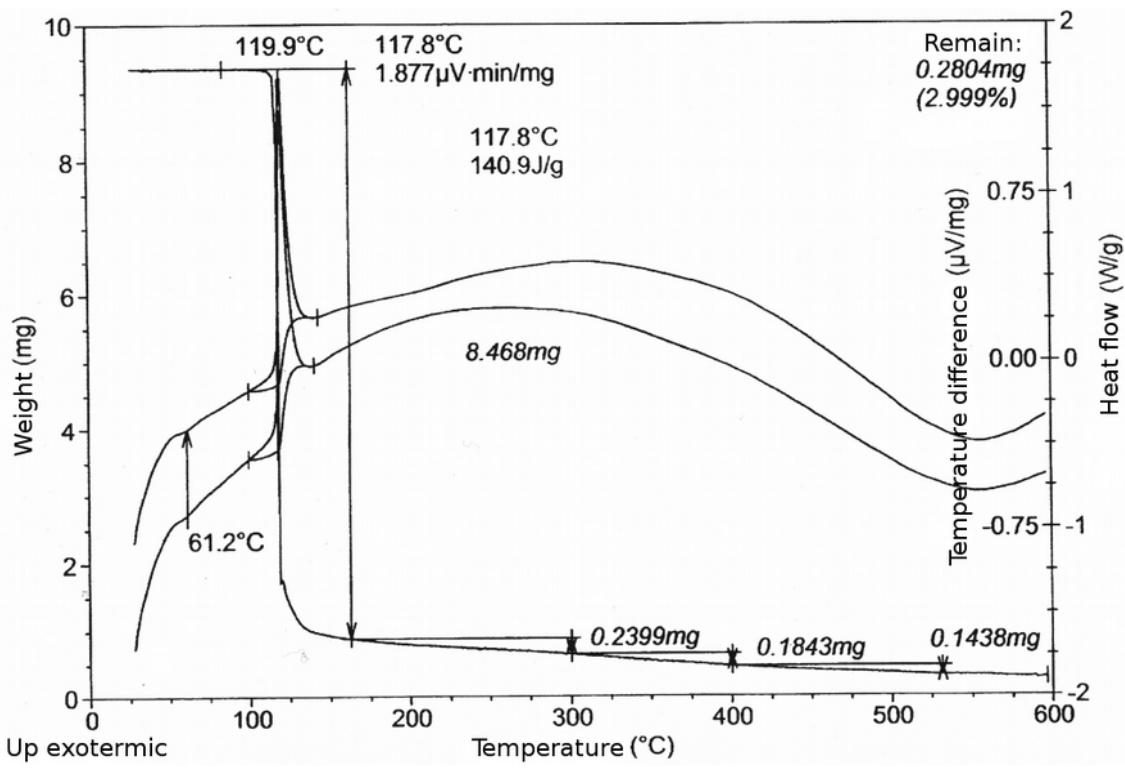


Рисунок 3. Термическое разложение соли $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{TfO}^-$ **1c** методом DSC/TGA

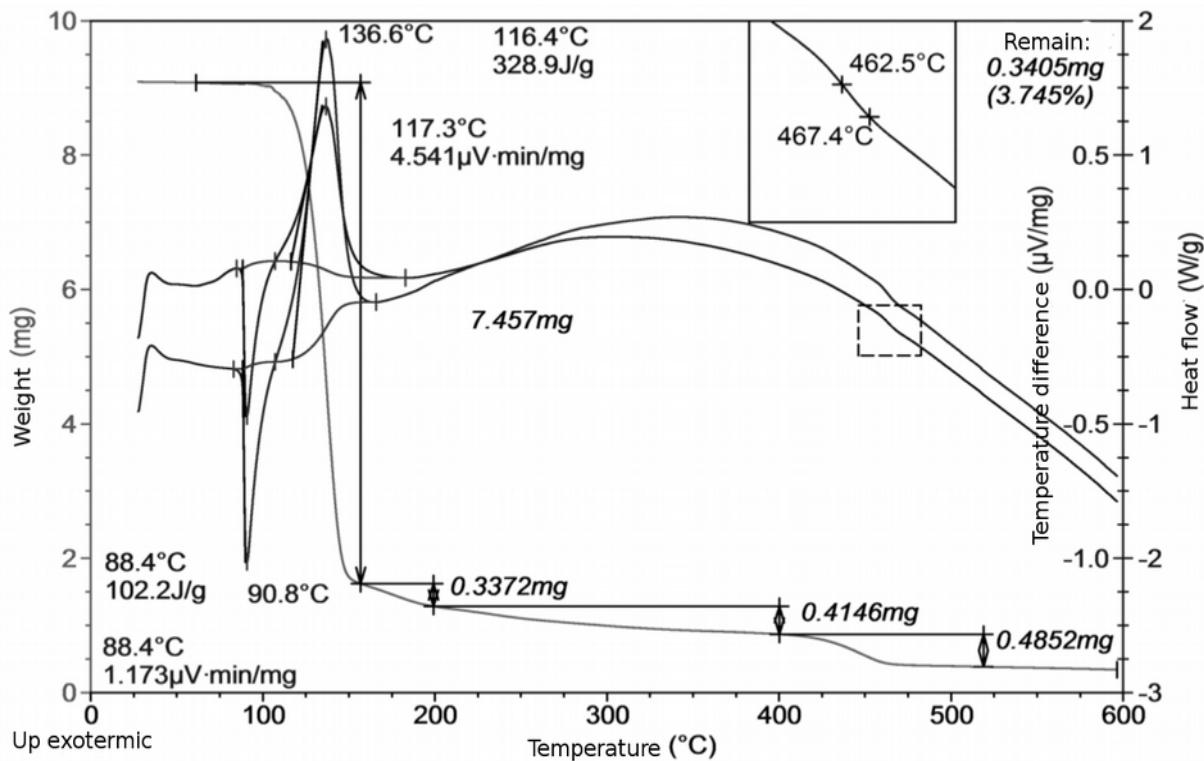


Рисунок 4. Термическое разложение соли $4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{TfO}^-$ **1d** методом DSC/TGA

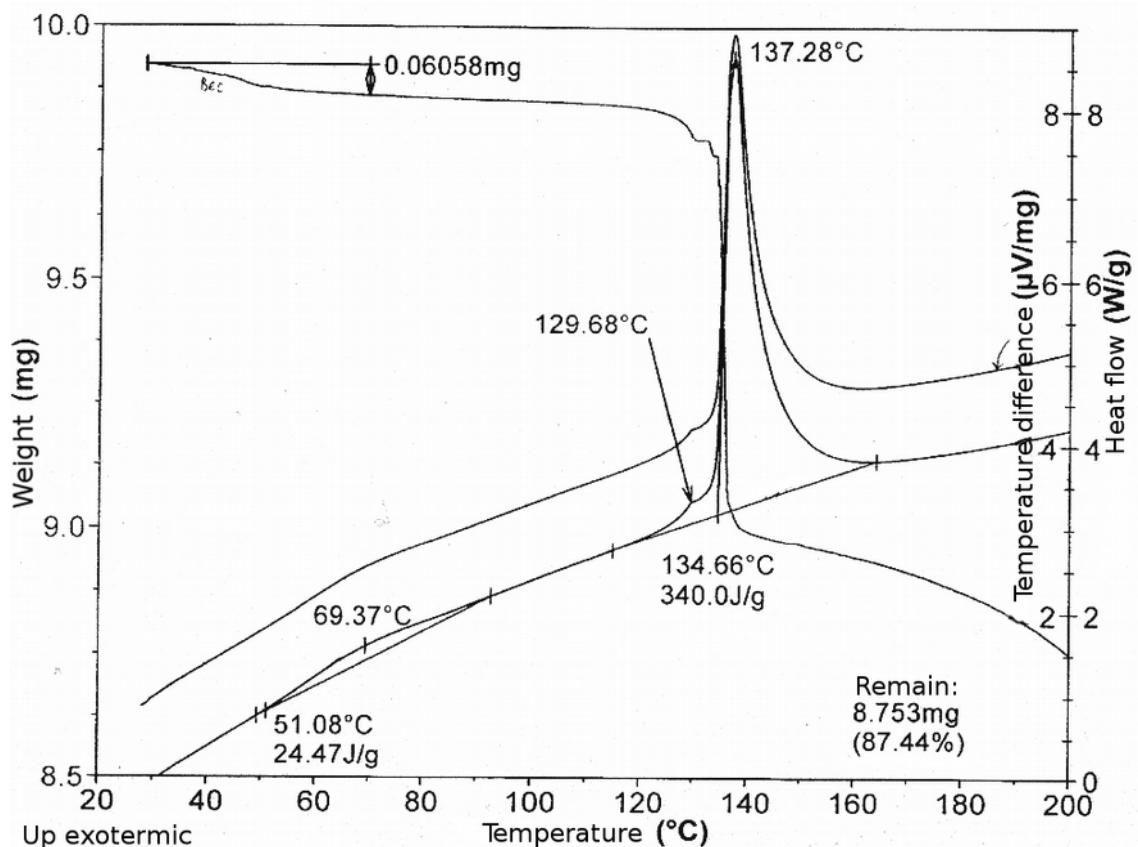


Рисунок 5. Термическое разложение соли $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{TsO}^-$ 2 методом DSC/TGA

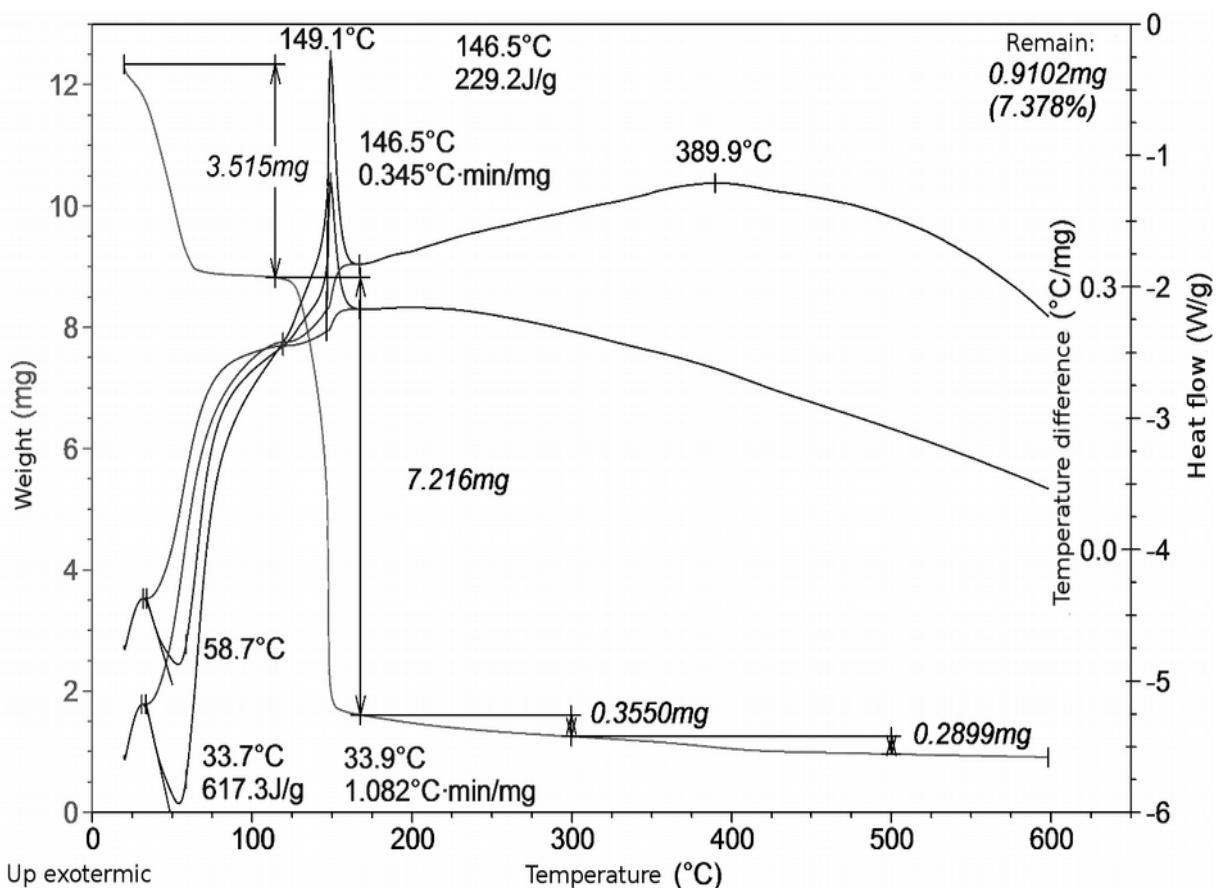


Рисунок 6. Термическое разложение соли $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{BF}_4^-$ 3 методом DSC/TGA

С позиций оценки безопасности наиболее практически важны экзотермические эффекты термического разложения диазониевых солей **1-3** $\Delta H_{\text{exotherm}}$. Как можно видеть из таблицы 1, 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-нитро-производного **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-нитробензолдиазоний катионом падает в ряду **2 > 1c ≈ 3**, т.е. наибольшее тепловыделение имеет место в случае TsO^- противоиона, хотя изменение природы противоионов влияет на изменения экзотермического разложения существенно меньше, чем положение и тип заместителей в бензольном ядре.

Изотермическая потоковая калориметрия

Известно, что на устойчивость DS влияет наличие примесей, которые часто не контролируются обычными аналитическими методами [1a, 7a]. На примере ADTS 2 мы определили интегральную энталпию, величины начального и максимального тепловых потоков, константы скорости разложения, и начальные концентрации продукта аппроксимированные по уравнению 2 для изотермического разложения образцов трех синтетических партий, полученных в идентичных условиях (samples 1-3), а также образцов, очищенных однократным и двукратным осаждением образца 3 из растворов в уксусной кислоте эфиrom (repricingitation 1 and 2). Также изучено разложение образцов при заполнении ампул азотом, аргоном и воздухом. Полученные результаты, представленные в таблице 2, показывают, что измерения воспроизводимы и в пределах статистически достоверных различий не зависят от степени очистки образца, хотя существует небольшая тенденция снижения величины начального теплового потока в зависимости от числа переосаждений, различия между первым и вторым переосаждением минимальны. Не замечено качественных и статистически значимых различий при разложении в атмосфере азота, воздуха и аргона. Дальнейшие исследования изотермической потоковой калориметрии проводились в атмосфере азота и после однократного переосаждения (repricingitation) исходных DS. Среднестатистическое отклонение (RMD) для величин констант скорости (в соответствии с уравнением 2) и энталпии составляет 5%.

Таблица 2.

Воспроизводимость результатов изотермического разложения соли **2** в зависимости от полученной партии и числа переосаждений при температуре 85 °C
(где k - константа скорости, C_0 — начальная концентрация продукта по уравнению 2,
 ΔH - интегральная энталпия, P_0 — величина начального теплового потока)

Sample	$k, \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{c}^{-1}$	$\Delta H, \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$P_0, \text{mW/g}$
Sample 1 Nitrogen (repricingitation 1)	0.0875 ± 0.0117	234.2 ± 3.0	31.2 ± 8.1
Sample 2 Nitrogen, (source, repricingitation 1)	0.0825 ± 0.0119	243.6 ± 20.7	12.7 ± 3.5
Sample 3 Nitrogen, (source, repricingitation 1)	0.0848 ± 0.0091	235.5 ± 7.0	10.1 ± 3.5

Sample 3 Air, repricingitation 2	0.0862 ± 0.0107	229.0 ± 28.9	8.7 ± 8.5
Sample 3 Argon, repricingitation 2	0.1002 ± 0.0113	242.3 ± 8.0	12.8 ± 2.4
Sample 2, 3 Nitrogen, (source, repricingitation 1, 2)	0.0838 ± 0.0059	238.9 ± 7.8	11.2 ± 2.3
Sample 4 Nitrogen, source	0.0832 ± 0.0109	241.7 ± 16.2	12.0 ± 2.0
Sample 4 Nitrogen, repricingitation 1	0.0838 ± 0.0158	235.1 ± 17.9	10.2 ± 6.3
Sample 4 Nitrogen, repricingitation 2	0.0931 ± 0.0071	238.1 ± 6.8	11.3 ± 2.3
General statistics	0.0882 ± 0.0045	237.7 ± 4.6	13.8 ± 3.3

Результаты изотермического разложения солей **1-3** при 75 °C, 80 °C, 85 °C представлены в таблице 3 и рисунках 7-10. Полученные значения максимального теплового потока для 4-nitrobenzoldiazoniumевых солей **1c**, **2**, **3** почти не зависят от аниона при температуре 75 °C. Следует заметить, что температурная зависимость величины P_{max} для трифлатной соли **1c** имеет более крутой характер и при температурах 80 °C и 85 °C значения максимального теплового потока для соли **1c** значительно выше, чем для солей **2** и **3**. 4-Methoxybenzenediazonium triflate **1d** имеет значительно меньшие величины P_{max} в сравнении с 4-nitroderivative **1c**. Среди nitrobenzenediazonium triflates **1a-c** наблюдается уменьшение величины максимального теплового потока в ряду *пара*- **1c** > *мета*- **1b** > *ортопо*- **1a** замещенных. Величины P_{max} важны не только для математического моделирования кинетики реакций, но и с практической точки зрения, как важная характеристика, количественно описывающая один из аспектов безопасности этих веществ.

Таблица 3

Интегральная энталпия и величина максимального теплового потока

при разложении diazoniumевых солей **1-3**

(ΔH интегральная энталпия, P_{max} величина максимального теплового потока)

Substance	ΔH , kJ/mol			P_{max} , mW/g		
	75°	80°	85°	75°	80°	85°
2-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ TfO ⁻ (1a)	414.0	386.0	396.0	0.705	1.49	2.33
3-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ TfO ⁻ (1b)	227.9	230.0	225.4	6.57	14.15	28.8
4-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ TfO ⁻ (1c)	200.0	235.1	250.0	20.12	47.89	101.5
4-MeOC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ TfO ⁻ (1d)	183.1	183.2	106.0	1.34	2.97	5.37
4-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ TsO ⁻ (2)	253.0	232.4	231.0	21.10	34.82	64.60
4-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ BF ₄ ⁻ (3)	173.0	156.0	147.0	20.02	31.63	66.87

Был проведен кинетический анализ кривых изотермического разложения (рис. 7-10), экспериментальные зависимости теплового потока были аппроксимированы кинетическим уравнением для автокаталитических реакций (2), которое качественно соответствует зависимости теплового потока от времени. Определены основные параметры: k - константа скорости, P_0 , P_{\max} - величины начального и максимального тепловых потоков в уравнении автокаталитической реакции 2. Кинетические параметры уравнения 2 аппроксимирующие экспериментальные зависимости тепловых потоков для солей **1a-1d**, **2**, **3** представлены в таблице 4. Кинетическое уравнение для автокаталитических реакций: $a A \rightarrow c C$

$$\frac{dC}{dt} = k \cdot \left(A_0 - \frac{a}{c} \cdot (C - C_0) \right) \cdot C_0$$

$$P = \frac{dC}{dt} \cdot \Delta H; \quad P_0 = k \cdot A_0 \cdot C_0 \cdot \Delta H; \quad (2)$$

(где A_0 - начальная концентрация исходной ДС, для твердофазных реакций выражается в моль/г (величина обратная молярной массе); C_0 , C - начальная и текущая концентрации продуктов, [моль/г]; k - константа скорости; a , c - стехиометрические коэффициенты, для исследуемых процессов $a/c=1$; P , P_0 - текущий и начальный тепловые потоки)

На рисунке 7 приведены экспериментальные значения теплового потока разложения солей **1c**, **2** and **3** при 85 °C. Время полураспада солей зависит от вида аниона и составляет для тетрафторбората **3** - 2.1 часа, трифлата **1c** - 4.5 ч. и для тозилата **2** - 6 часов.

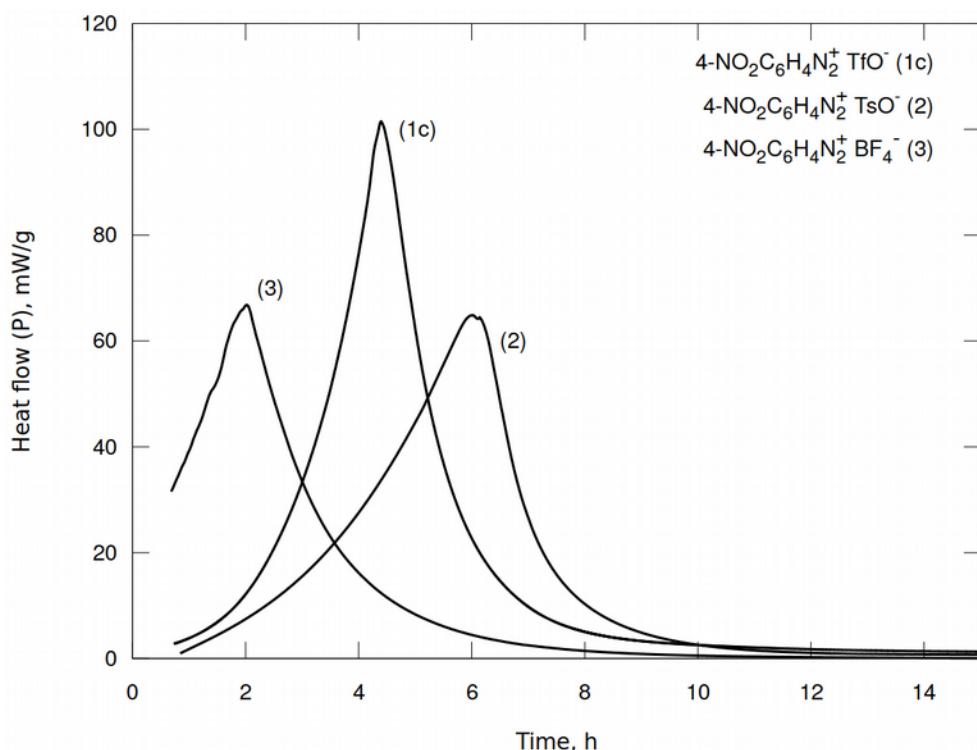


Рисунок 7. Значения теплового потока (P) изотермического разложения при температуре 85 °C для тетрафторбората **3**, тозилата **2** и трифлата 4-нитрофенилдиазония **1c**

Экспериментальные кривые теплового потока в изотермическом эксперименте для соли **1a** имеют более сложный характер и отличается от кривых характерных для автокаталитического процесса. На начальном этапе наблюдается уменьшение теплового потока (преобладание скорости эндотермического процесса) с последующим возрастанием (преобладанием экзотермического процесса), наличие эндотермического процесса согласуется с данными DSC/TGA (таблица 1). Мы описали кинетику этих реакций с использованием моделей двух последовательных и двух параллельных автокаталитических процессов. Результаты деконволюции подробно представлены в приложении 1с. В таблице 4 для солей **1-3** приведены параметры аппроксимации кинетики тепловыделения одним автокаталитическим процессом, соответствующим основной экзотермической стадии, которая определяет основные характеристики безопасности и устойчивости DS.

Таблица 4.

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

(P_0 - начальное значение теплового потока, k - константа скорости по уравнению 2)

Substance	P_0 , mW			k , g mol ⁻¹ c ⁻¹		
	75°	80°	85°	75°	80°	85°
2-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ TfO ⁻ 1a	4.06	8.82	14.7	0.00026	0.00055	0.00076
3-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ TfO ⁻ 1b	0.0097	1.10	4.46	0.00912	0.01958	0.0429
4-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ TfO ⁻ 1c	0.900	1.311	4.84	0.0316	0.0630	0.1599
4-MeOC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ TfO ⁻ 1d	1.477	3.200	11.38	0.0021	0.0044	0.0128
4-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ TsO ⁻ 2	1.957	2.745	4.152	0.0289	0.0539	0.1030
4-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ BF ₄ ⁻ 3	39.241	89.598	180.42	0.0186	0.0344	0.0721

Время полураспада трифлата 4-нитрофенилдиазония **1c** – 4 ч. значительно меньше, чем метокси производного **1d** - 10 ч. Тепловой поток при разложении трифлата 4-нитрофенилдиазония **1c** - 101.5 mW/g существенно выше чем для трифлата 4-метоксифенилдиазония **1d** - 5.37 mW/g (рисунок 8).

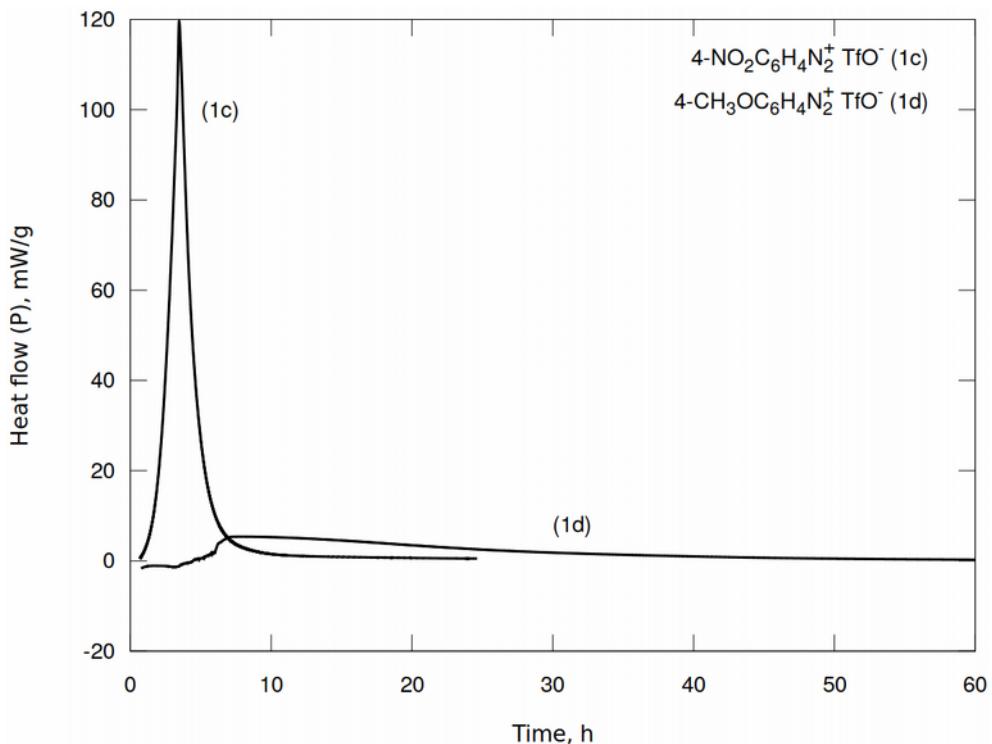


Рисунок 8. Тепловой поток (Р) при изотермическом разложении трифлатов 4-нитробензолдиазония **1c** и 4-метоксибензолдиазония **1d** при температуре 85 °C

Значительное влияние на стабильность диазониевых солей оказывает положение заместителя в бензольном кольце. Для трифлатов нитробензолдиазония наибольшее время полураспада у орто- производного **1a** – 45 ч., значительно менее стабильны мета- **1b** – 11 ч. и наименьшей стабильностью обладает трифлат пара-нитробензолдиазония **1c** - 5 ч. при 85 °C. Величины максимальных тепловых эффектов имеют обратный характер и убывают в ряду **1c** > **1b** > **1a**. Результаты представлены в таблицах 3, 4 и рисунке 9.

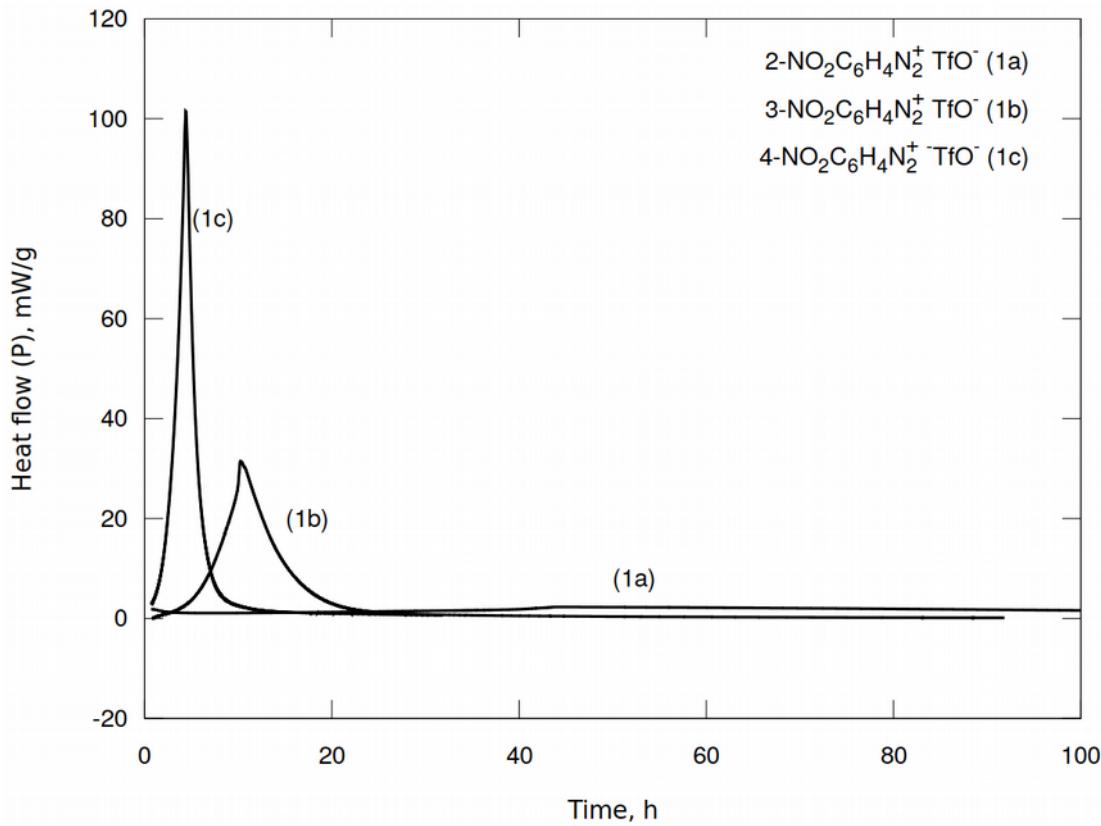


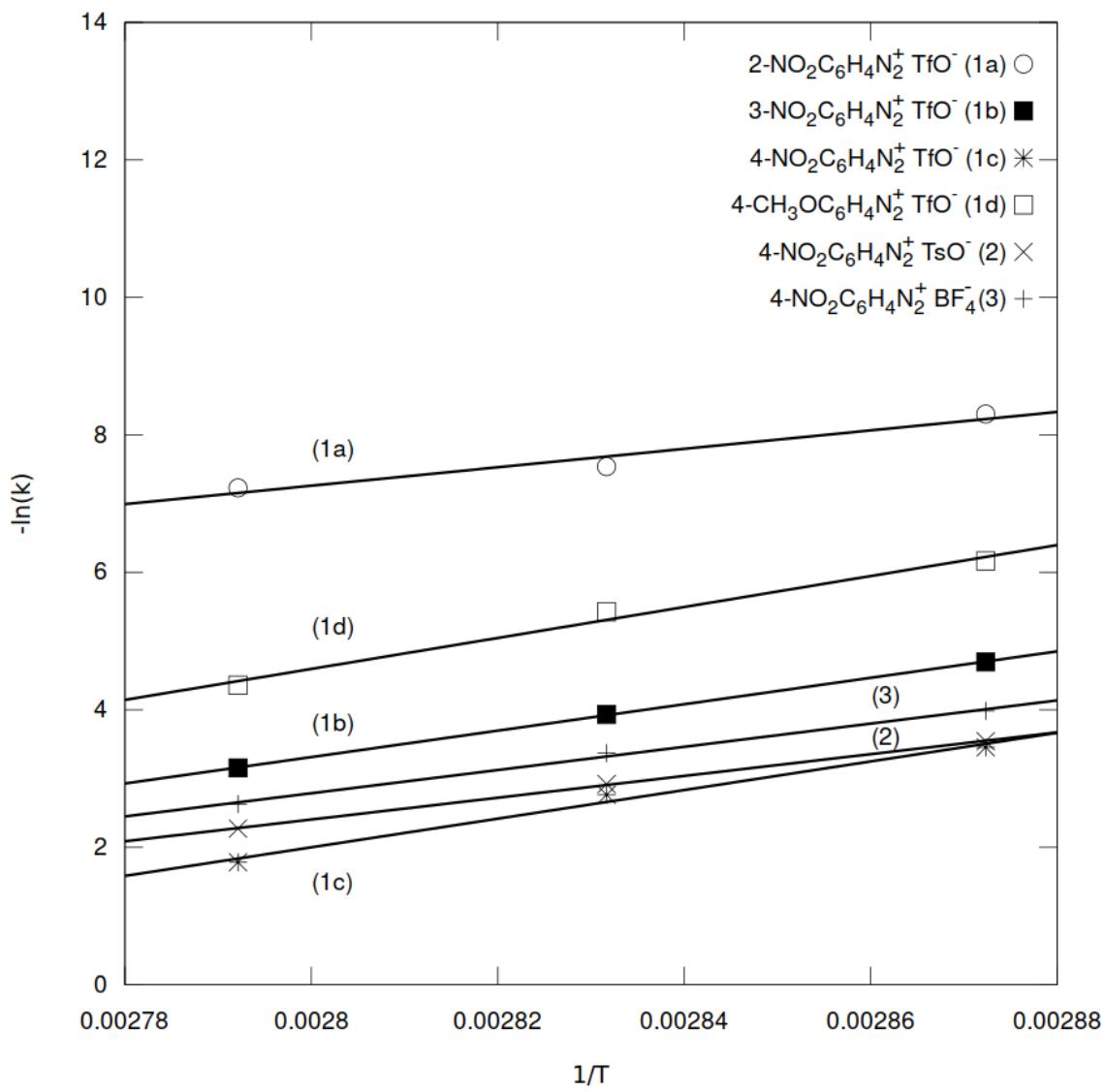
Рисунок 9. Тепловой поток (Р) при изотермическом разложении трифлатов 2-, 3- и 4-нитробензодиазония **1а-с** при температуре 85 °С

Анализируя кинетические данные при различной температуре, и аппроксимируя с помощью уравнения Аррениуса, мы рассчитали кинетические параметры реакций разложения при температуре 25 °С. Результаты вычислений представлены в таблице 5 и графически на рисунке 10. Сравнивая значения энергий активации следует отметить, что для трифлатных солей **1b-d** эта величина существенно выше, чем для тозилатной **2** и тетрафторборатной **3** солей, однако аномальным является трифлат 2-нитрофенилдиазония **1а** с наименьшим значением энергии активации.

Таблица 5

Рассчитанные значения кинетических параметров реакций разложения диазониевых солей **1-3** при 25 °C (где k_{298} - константа скорости при 298 °K; Ea — энергия активации).

Substance	k_{298} , g · mol ⁻¹ · c ⁻¹	Ea, kJ/mol
2-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ TfO ⁻ 1a	4.17*10 ⁻⁷	111.4
3-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ TfO ⁻ 1b	8.66*10 ⁻⁷	159.7
4-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ TfO ⁻ 1c	1.33*10 ⁻⁶	173.0
4-MeOC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ TfO ⁻ 1d	1.39*10 ⁻⁸	187.1
4-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ TsO ⁻ 2	1.39*10 ⁻⁵	131.7
4-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ BF ₄ ⁻ 3	5.33*10 ⁻⁶	140.3

Рисунок 10. Анализ Аррениуса для реакций разложения диазониевых солей **1-3**

На основе анализа Аррениуса и кинетического уравнения 2 были рассчитаны зависимости теплового потока от времени для процессов разложения исследуемых солей при нормальных условиях (рис. 11-12). Положение заместителя влияет на стабильность трифлатных солей, наибольшим периодом полураспада при 25 °C обладает трифлат 3-нитрофенилдиазония - 90 лет, наименьшим трифлат 2-нитрофенилдиазония - 25 лет (рисунок 11). Наибольшее влияние на стабильность оказывает природа противоиона (рисунок 12), близкие значения периодов полураспада при нормальных условиях имеют тозилатная 2- 5 лет и тетрафторборатная 3 - 4.5 года соли 4-нитрофенилдиазония. Существенно более стабильной является трифлатная соль 4-нитрофенилдиазония **1c** с периодом полураспада - 46 лет и значительно более низким значением максимального теплового потока. Следует заметить, что влияние противоиона становится более заметным только при низких температурах (25 °C), при повышенной температуре (в условиях DSC/TGA и изотермической потоковой калориметрии при 75-85 °C) различия во временах разложения солей нивелируются. Этот факт, а также значения энергий активации позволяют предположить, что стабильность солей при нормальных условиях хранения в большей степени определяется прочностью кристаллической решетки. При более высоких температурах, после разрушения кристаллической решетки, на скорость и энергетику процесса, вероятно, влияет как природа диазониевого катиона Ar-N_2^+ , так и наличие и природа нуклеофилов в ближайшем окружении.

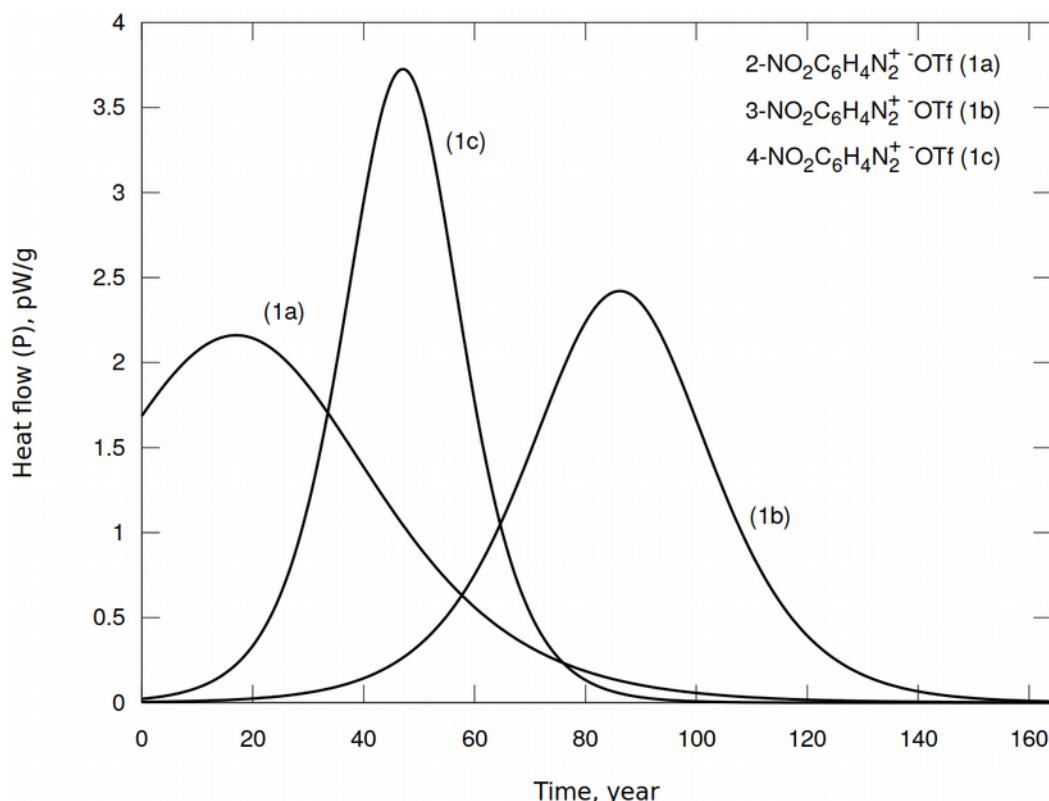


Рисунок 11. Тепловые потоки (Р) рассчитанные на основе моделирования кинетических кривых разложения трифлатов 2-, 3- и 4-нитробензолдиазония **1a-c** при 25 °C.

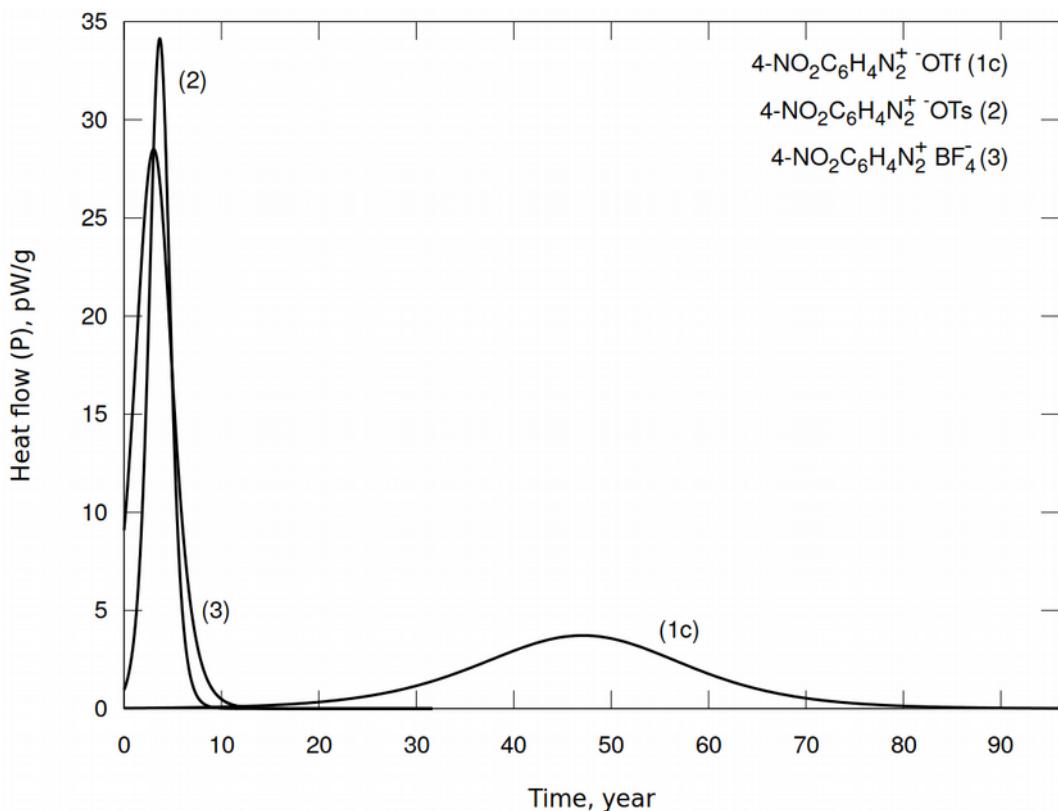


Рисунок 12. Тепловые потоки (Р) рассчитанные на основе моделирования кинетических кривых разложения тозилата 2, трифлата 1с и тетрафторбората 3 4-нитробензодиазония при 25 °С

Проведение только DSC/TGA исследований не может служить надежным критерием для оценки 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 DSC/TGA исследованиях разложение DS происходит при различных температурах, что затрудняет анализ и сравнение полученных данных. Исследование термической стабильности следует дополнять более подробным изучением кинетики методом изотермической потоковой калориметрии, с определением величин максимальных тепловых потоков, периодов полураспада, энергий активации и аппроксимацией кинетики на нормальные условия.

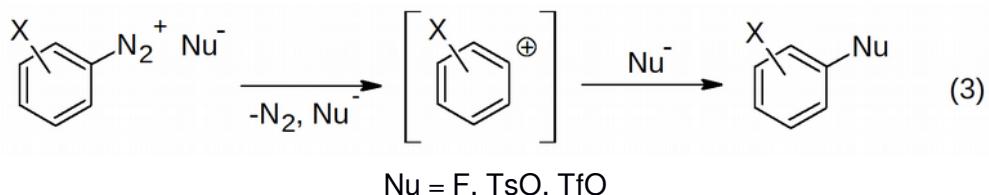
Существенное влияние на стабильность солей оказывает вид аниона. Проведенный анализ Аррениуса и аппроксимация кривых разложения на нормальные условия показали, что наибольшей стабильностью в хранении при нормальных условиях следует ожидать у трифлатных солей, до 90 лет в случае трифлат 3-нитрофенилдиазония. Предположительно, влияние аниона связано с изменением вероятности протекания различных механизмов при разложении солей.

По результатам изотермической потоковой калориметрии изученные соединения разлагаются с тепловыми эффектами близкими к пороговому значению 800 Дж/г для безопасной транспортировки, по данным ЮНЕСКО [6]. В случае трифлата 2-нитрофенилдиазония выделяющаяся энергия -1300 Дж/г превышает допустимое значение.

GC-MS и LC-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 и тозилатов 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 методами GC-MS и LC-MS.

Основным продуктом разложения солей **1b**, **1c**, **1d** по данным GC-MS оказались соответствующие эфиры нитрофенил трифторметансульфонатов ArOTf and ArOTs. При разложении тозилатной соли **2** основными продуктами являются нитробензол и 1-иод-4-нитробензол, эфир 4-nitrophenyl 4-methylbenzenesulfonate m/z=292.1, не определяемый методом GC-MS присутствует на хроматограмме LC-MS ESI в отрицательном режиме ионизации. Для тетрафторборатной соли **3** основным продуктом, как и следовало ожидать, является 1-фтор-4-нитробензол. Следует отметить, что при разложении всех изученных солей образуются значительные количества смелообразных продуктов, не определяемых методами GC-MS. Хроматограммы GC-MS представлены в приложении 2s на рисунках 15-20. В общем, для солей **1b-d**, **2**, **3** по результатам GC-MS и LC-MS можно предположить основную схему 3 для процессов протекающих при термическом разложении этих ДС.



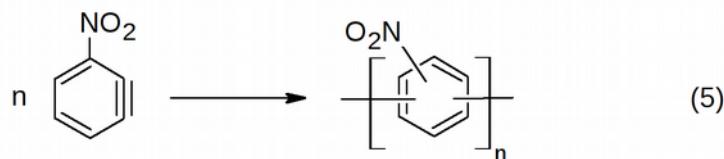
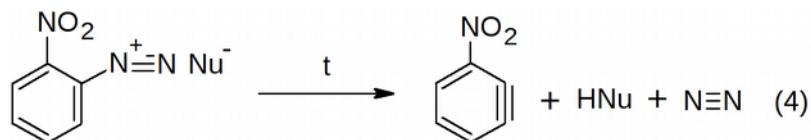
Совершенно иной процесс проходит при разложении соли **1a** с нитро-группой в *ортоположении*. В этом случае продукта замещения диазониевой группы на трифлат-анион не обнаружено, фиксируются лишь вещества полимерной природы, которые были исследованы методом LC-MS, результаты представлены в таблице 6. Спектры MS приведены в приложении 3s. Полимерные цепочки для продуктов разложения соли **1a** имеют шаг $\Delta M/Z=121.0$ равный молекулярной массе бензин-производного $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3$. Кроме того в продуктах обнаружена цепочка с шагом $\Delta M/Z=223$, соответствующая брутто формуле $[\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SCF}_3]$.

Таблица 6.

Основные пики присутствующие на LC-MS хроматограммах продуктов
разложения ДС $2-\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{TfO}^-$ **1a**

Ionization Mode	M/Z	Compound
Positive ESI	74.1; 297.1; 520.2; 743.2 432.1; 553.1; 674.1; 795.1; 916.1; 1037.1; 1158.1 525.1; 646.1; 767.1; 888.1; 1009.1; 1130.1 588.2; 710.1; 831.2; 952.2; 275.1; 785.8; 915.2; 1087.1	Цепочка Р1 с шагом 223, вероятно, [NO ₂ C ₆ H ₄ SCF ₃] Полимерная цепочка Р2 с шагом 121 [C ₆ H ₃ NO ₂] Полимерная цепочка Р3 с шагом 121 [C ₆ H ₃ NO ₂] <i>Различие между Р2 и Р3 - 28 соответствует потере азота</i> Полимерная цепочка Р4 с шагом 121 [C ₆ H ₃ NO ₂]
Positive APCI	394.0; 515.0; 635.9; 756.9; 877.8; 998.8; 1119.7 597.3; 875.4; 877.4; 879.4	Полимерная цепочка Р5 с шагом 121 [C ₆ H ₃ NO ₂]
Negative ESI	380.1; 501.1; 622.1; 743.1; 864.1 528.0; 649.1; 770.1; 891.1 149.0 276.8; 320.9; 436.7; 563.6; 936.2	Полимерная цепочка Р6 с шагом 121 [C ₆ H ₃ NO ₂] Полимерная цепочка Р7 с шагом 121 [C ₆ H ₃ NO ₂] TfO ⁻

Наличие смелообразных продуктов вероятно связано с процессами полимеризации, эти полимерные продукты обнаружены в спектрах продуктов разложения ДС **1a**. Различия молекулярных масс образующихся полимерных продуктов разложения соли **1a** точно на величины $\Delta M/Z=121.0$, отвечающих 1-nitrocyclohexa-1,3-dien-5-yne [C₆H₃NO₂], заставляют полагать, что данный интермедиат является основной мономерной строительной единицей. Его первичное образование из исходной диазониевой соли **1a** может быть представлено уравнением 4.



Дальнейший процесс полимеризации (роста цепи) с участием $\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2$ неоднозначен и требует специального исследования, выходящего за рамки настоящей работы. На основании полученных результатов строение полимерной цепи продукта разложения диазониевой соли **1a** может быть представлено структурой в схеме 5.

Важно, что обнаруженная особенность разложения соли **1a**, в частности, с образованием нейтрального бензинового интермедиата $\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2$ логично объясняется предельной нестабильностью и энергетической невыгодностью альтернативного промежуточного кационного интермедиата дедиазонирования диазониевого катиона по уравнению $3 \text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2^+ + 2\text{-nitrobenzene-1-ylum}$ в сравнении с остальными исследуемыми диазониевыми солями из-за соседства электроноакцепторной NO_2 группы и карбокатионного центра.

Квантовохимические исследования

Исходя из анализа продуктов термического разложения диазониевых солей **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 4s. Основными продуктами для трифлатов **1a-c** и тозилата **2** выбраны эфиры соответствующих кислот и замещенных фенолов, а при разложении тетрафторбората **3** - 4-фторнитробензол. Расчетные и экспериментальные термодинамические параметры реакций представлены в таблицах 7, 8. Исходя из вышеприведенных данных DSC/TGA, показывающих, что при термолизе тетрафторбората **3** первоначально может происходить отщепление 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 7

Расчётные термодинамические параметры реакций разложения диазониевых солей **1a-c**, **2**, **3** по данным квантово-химических расчетов по методу RB3LYP/aug-cc-pVDZ

Entry	Реакция	ΔG_{298} , kJ/mol	ΔH_{298} , kJ/mol	$\Delta S^{*298.15}$, kJ/mol
1	$2\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{OTf} \rightarrow 2\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OTf} + \text{N}_2$	-268.6	-230.1	38.5
2	$3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{OTf} \rightarrow 3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OTf} + \text{N}_2$	-282.4	-242.8	39.6
3	$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{OTf} \rightarrow 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OTf} + \text{N}_2$	-287.6	-248.0	39.6

4	$4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{OTf} \rightarrow 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{OTf} + \text{N}_2$	-238.1	-200.5	37.7
5	$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{OTs} \rightarrow 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OTs} + \text{N}_2$	-328.4	-283.9	44.6
6	$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{BF}_4^- \rightarrow 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F} + \text{BF}_3 + \text{N}_2$	-276.2	-188.4	87.9
6a	$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{BF}_4^- \rightarrow 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{F} + \text{BF}_3$	76.2	124.6	48.5
6b	$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{F}^- \rightarrow 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F} + \text{N}_2$	-352.3	-312.9	39.4

Таблица 8
Экспериментальные и расчётные (RB3LYP/aug-cc-pVDZ) значения
энталпии разложения диазониевых солей

Реакция	Теоретическое	Потоковая калориметрия			TГ/ДСК
	$\Delta H_{298}, (\Delta H_{353})$ kJ/mol	ΔH_{348} , kJ/mol	ΔH_{353} , kJ/mol	ΔH_{358} , kJ/mol	ΔH , kJ/mol
$2\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{OTf} \rightarrow 2\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OTf} + \text{N}_2$	-230 (-230.4)	-414	-386	-396	-203.4
$3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{OTf} \rightarrow 3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OTf} + \text{N}_2$	-243 (-243.2)	-228	-230	-225	-238.5
$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{OTf} \rightarrow 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OTf} + \text{N}_2$	-248 (-248.4)	-200	-235	-250	-65.8
$4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{OTf} \rightarrow 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{OTf} + \text{N}_2$	-201 (-200.8)	-183	-183	-106	-64.5
$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{OTs} \rightarrow 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OTs} + \text{N}_2$	-284 (-284.0)	-253	-232	-231	-117.3
$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{BF}_4^- \rightarrow 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F} + \text{BF}_3 + \text{N}_2$	-188 (-189.5)	-173	-156	-147	-54.3

В целом, для всех реакций разложения солей **1b-d**, **2** and **3** расчетные квантово-химические и экспериментальные значения энталпий в изотермической 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 энергию 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 энталпия реакции в изотермической потоковой калориметрии значительно превышает полученные расчетные значения (табл. 7). Этот факт согласуется с вышеуказанными данными GC-MS и LC-MS, которые показывают, что при разложении соли **1a** не образуется продукта замещения диазониевой группы 2-NO₂C₆H₄OTf, а разложение проходит по иному маршруту (схемы 4 и 5).

Некоторые значения энталпий экзотермического разложения солей **1-3** по данным ТГ/ДСК оказываются значительно меньше, чем расчетные квантово-химические и данные изотермической потоковой калориметрии (табл. 8). 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.

CONCLUSIONS

In conclusion, впервые проведенное исследование термического разложения ряда ароматических диазониевых солей с $\text{ArN}2^+$ - X- с различными анионами X= TfO, TsO, BF4 с использованием метода изотермической потоковой калориметрии позволило определить термодинамику и кинетику их разложения и количественно оценить стабильность сухих DS при хранении в нормальных условиях. Установлено влияние заместителей в диазоний-катионе и природы анионов на процессы термолиза изученных DS.

Моделирование термодинамики реакций термолиза с помощью DFT RB3LYP/aug-cc-pVDZ расчетов показывает удовлетворительную сходимость с результатами изотермической потоковой калориметрии для всех изученных 3- и 4-замещенных диазониевых солей **1b-d**, **2**, **3**. Доминирующим при этом маршрутом разложения является отщепление азота с образованием benzene-1-ylium ионов с последующим захватом ими соответствующих анионов. Совершенно иной процесс происходит при термолизе 2-нитробензолдиазоний трифлата **1a**. В этом случае образуются продукты полимерной природы, вероятно, через первичное генерирование 1-nitrocyclohexa-1,3-dien-5-yne.

ASSOCIATED CONTENT

AUTHOR INFORMATION

ACKNOWLEDGMENTS

REFERENCES (FINAL)

- (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. (g) Idowu, O.S., Kolawole, A.O., Abegoke, O.A., Kolade, Y.T., Fasanmade, A.A., Olaniyi, A.A. *J. AOAC International*, **2005**, *88*, 1108.
- (2) Mahouche-Chergui, S.; Gam-Derouich, S.; Manganey, C.; Chehimi, M. M. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4143.
- (3) (a) 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. (b) V.D. Filimonov, E.A. Krasnokutskaya, A.Zh. Kassanova, V.A. Fedorova, K.S. Stankevich, N.G. Naumov, A.A. Bondarev, V.A. Kataeva. Synthesis, structure, and synthetic potential of arenediazonium trifluoromethanesulfonates as stable and safe diazonium salts. *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, <https://doi.org/10.1002/ejoc.201800887>

(4) (a) Krasnokutskaya E.A., Semenischeva N.I., Filimonov V.D., Knochel P. *Synthesis*, 2007, 81.
(b) Filimonov V.D., Semenischeva N.I., Krasnokutskaya E.A., Tretyakov A.N., Hwang H.Y., Chi K.-W. Sulfonic Acid Based Cation-Exchange Resin: A Novel Proton Source for One-Pot Diazotization-Iodination of Aromatic Amines in Water. *Synthesis*, **2008**, 185-187. (c) Gorlushko D.A., Filimonov V.D., Krasnokutskaya E.A., Semenischeva N.I., Go B.S., Hwang H.Y., Chi K-W. Iodination of aryl amines in a water-paste form via stable aryl diazonium tosylates. *Tetrahedron Lett.*, **2008**, 49, 1080-1082. (d) Lee Y.M., Moon M.E., Vajpayee V., Filimonov V.D., Chi K.-W. Efficient and economic halogenation of aryl amines via arenediazonium tosylate salts. *Tetrahedron*, **2010**, 66, 7418-7422. (e) Moon M.E., Choi Y., Lee Y.M., Vajpayee V., Trusova M.E., Filimonov V.D., Chi K.-W.. An expeditious and environmentally benign preparation of aryl halides from aryl amines by solvent-free grinding. *Tetrahedron Lett.*, **2010**, 51, 6769-6771. (f) Trusova M.E., Krasnokutskaya E.A. Postnikov, P.S., Choi Y.; Chi, Ki-Whan, Filimonov V.D., A Green Procedure for the Diazotization-Iodination of Aromatic Amines under Aqueous, Strong-Acid-Free Conditions. *Synthesis*, **2011**, 2154-2158. (g) Kutonova, K.V.; Trusova, M.E.; Postnikov, P.S.; Filimonov, V.D.; Parelo, J. A Simple and Effective Synthesis of Aryl Azides via Arenediazonium Tosylates. *Synthesis*. **2013**, 45, 2706-2710. (h) Kutonova, K. S.; Trusova, M. E.; Stankevich, A. V.; Postnikov, P. S.; Filimonov, V. D. Matsuda-Heck reaction with arenediazonium tosylates in water. *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, 11, 358-362. (i) Kutonova K.V., Jung N., Trusova M.E., Filimonov V.D., Postnikov P.S., Brase S. Arenediazonium Tosylates (ADTs) as Efficient Reagents for Suzuki-Miyaura Cross-Coupling in Neat Water. *Synthesis* **2017**, 49, 1680-1688. (j) Vajpayee, V.; Song, Y. H.; Ahn, J. S.; Chi, K.-W. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2011**, 32, 2970.

(5) (a) Riss, P. J.; Kuschel, S.; Aigbirhio, F. I. [title](#) *Tetrahedron Lett.* 2012, 53, 1717. (b) Velikorodov, A. V.; Ionova, V. A.; Temirbulatova, S. I.; Suvorova, M. A. [title](#) *Rus. J. Org. Chem.* 2013, 49, 1004. (c) Tang, Z. Y.; Zhang, Y.; Wang, T.; Wang, W. [title](#) *Synlett*. 2010, 804. (d) PostnikovP.S., M. E. Trusova, T. A. Fedushchak, M. A. Uimin, A. E. Ermakov, V. D. Filimonov Aryldiazonium Tosylates as New Efficient Agents for Covalent Grafting of Aromatic Groups on Carbon Coatings of Metal Nanoparticles. *Nanotechnologies in Russia*. 2010, 5, 446-449 (e) Min, M.; Seo, S.; Lee, J.; Lee, S. M.; Hwang, E.; Lee, H. *Chem. Commun.* [title](#) 2013, 49, 6289.

(6) <http://www.unece.org/trans/danger/danger.html>

(7) (a) R. Ullrich, Th. Grewer, Decomposition of aromatic diazonium compounds, *Thermochim. Acta*, 1993, 225, 201-211, (b) L.L. Brown, J.S. Drury, Nitrogen Isotope Effects in the Decomposition of Diazonium Salts, *J. Chem. Phys.* 1965, 43, ?? (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**

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

(9) (a) Williams, T. and Kelley, C. (2011). Gnuplot 4.5: an interactive plotting program. URL <http://gnuplot.info>. (Last accessed: 2011 June 7) (b) R Core Team (2017). R: A language and

environment for statistical computing. R Foundation for Statistical / Computing, Vienna, Austria.

URL <https://www.R-project.org/>

(10) (a) Sturm et al., BMC Bioinformatics (2008), 9, 163, (b) Kohlbacher et al., Bioinformatics (2008), 23:e191-e197

(11) Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.

SUPPORTING

Приложение 1s. Результаты моделирования и деконволюции экспериментальных кинетических кривых теплового потока в изотермических условиях

Исходные экспериментальные зависимости теплового потока от времени представлены в файлах - *Supporting/Flow-Calorimetry/Main-Experiment/Source*, результаты моделирования одним автокаталитическим процессом в каталоге - *Supporting/Flow-Calorimetry/Main-Experiment/pdf*. Результаты статистическая обработка и оценки воспроизводимости в каталоге - *Supporting/Flow-Calorimetry/Stat*.

Деконволюцию проводили путем компьютерного моделирования комбинаций двух независимых и двух последовательных автокаталитических реакций при варьировании величин тепловых эффектов и кинетических параметров с минимизацией среднеквадратичного отклонения от экспериментальной кривой с помощью алгоритма Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno (BFGS) [1a] реализованный в разработанной нами компьютерной программы [1b], а также Nelder–Mead [1c] методом реализованном в программном пакете статистического анализа и обработки R statistics [2]. Исходные значения для первого приближения были взяты из данных ДСК-ТГА, для эндотермической реакции. На рисунке 1s.1-6 приведены результаты деконволюции. Модель двух независимых автокаталитических процессов описывает экспериментальные зависимости более точно.

Таблица 1s.1.

Результат деконволюции теплового потока изотермического разложения
2-нитробензолдиазоний трифлата **1a** в рамках модели двух
независимых автокаталитических процессов

T °C	k ₁	k ₂	C ₀₁	C ₀₂	dH ₁	dH ₂	Quality
75	0.5222	0.0480	0.00133	0.00304	48.5	-500.6	7.3·10 ⁻¹⁰
80	0.4046	0.0489	0.00111	0.00230	30.7	-441.0	7.1·10 ⁻⁹
85	0.9554	0.0611	0.00070	0.00272	32.5	-453.9	1.3·10 ⁻⁸

Таблица 1s.2.

Результат деконволюции теплового потока изотермического разложения
2-нитробензолдиазоний трифлата **1a** в рамках модели двух
последовательных автокаталитических процессов

T °C	k ₁	k ₂	C ₀₁	C ₀₂	dH ₁	dH ₂	Quality
75	0.4679	0.0642	0.00191	0.00204	39.2	-520.7	1.1·10 ⁻⁹
80	0.5791	0.0435	0.00122	0.00263	36.7	-493.9	6.1·10 ⁻⁹
85	1.0512	0.0631	0.00075	0.00259	31.8	-483.4	1.3·10 ⁻⁸

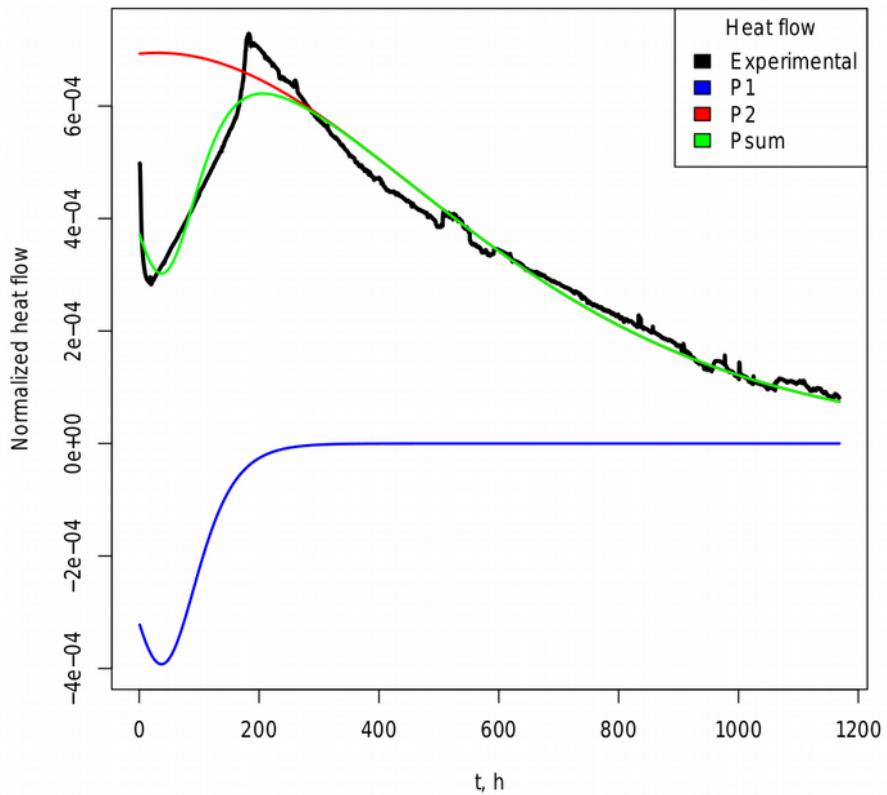


Рисунок 1s.1. Экспериментальная кривая и результат деконволюции теплового потока изотермического разложения 2-нитробензолдиазоний трифлата **1а** при температуре 75 °C в рамках модели двух независимых автокаталитических процессов

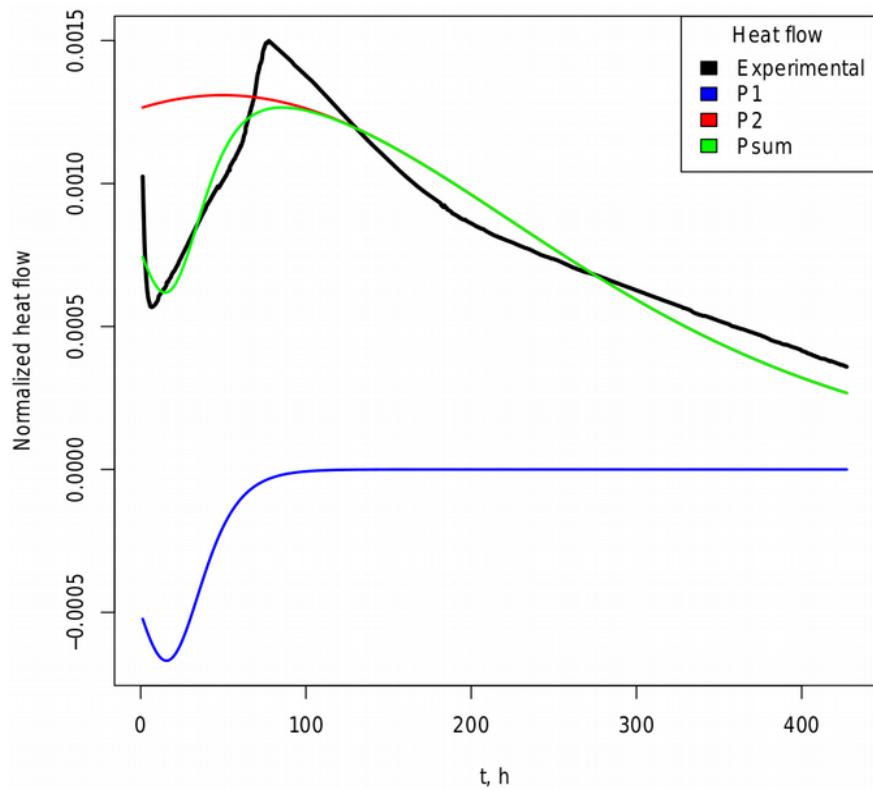


Рисунок 1s.2. Экспериментальная кривая и результат деконволюции теплового потока изотермического разложения 2-нитробензолдиазоний трифлата **1а** при температуре 80 °C в рамках модели двух независимых автокаталитических процессов

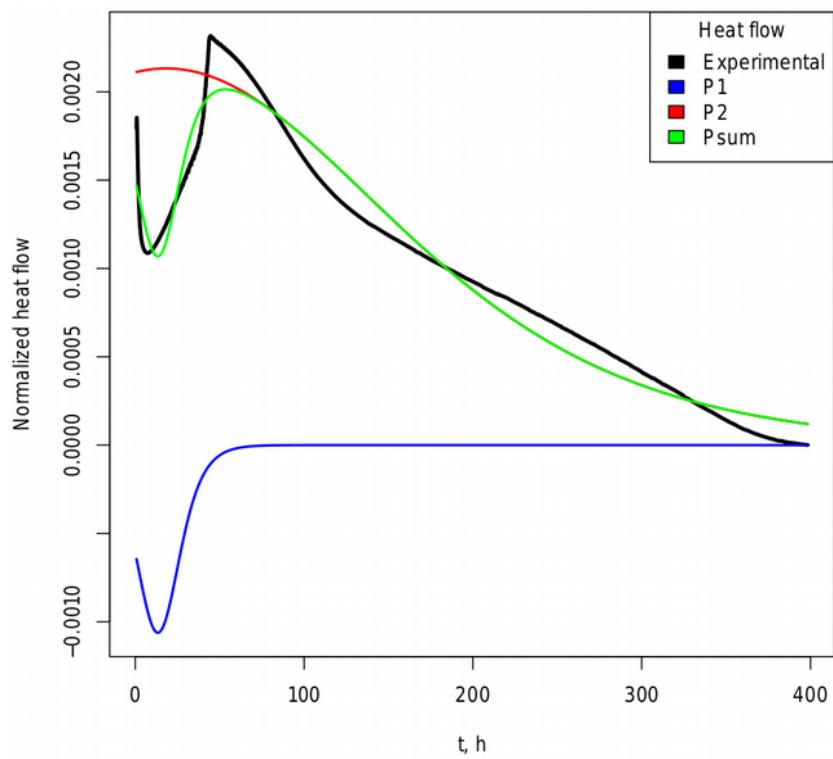


Рисунок 1s.3. Экспериментальная кривая и результат деконволюции теплового потока изотермического разложения 2-нитробензодиазоний трифлата **1а** при температуре 85 °C в рамках модели двух независимых автокаталитических процессов

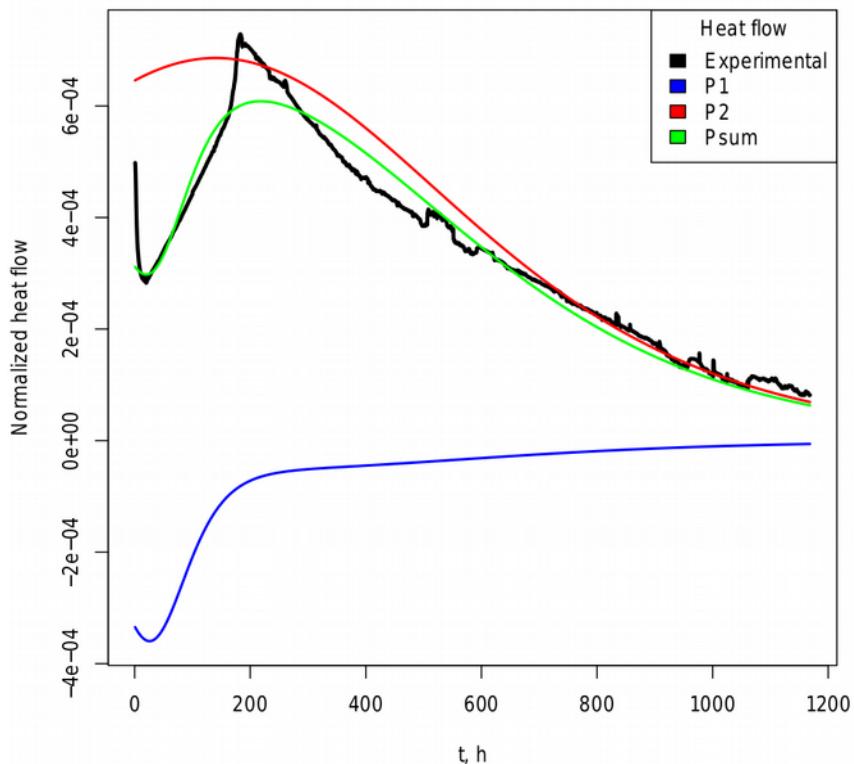


Рисунок 1s.4. Экспериментальная кривая и результат деконволюции теплового потока изотермического разложения 2-нитробензодиазоний трифлата **1а** при температуре 75 °C в рамках модели двух последовательных автокаталитических процессов

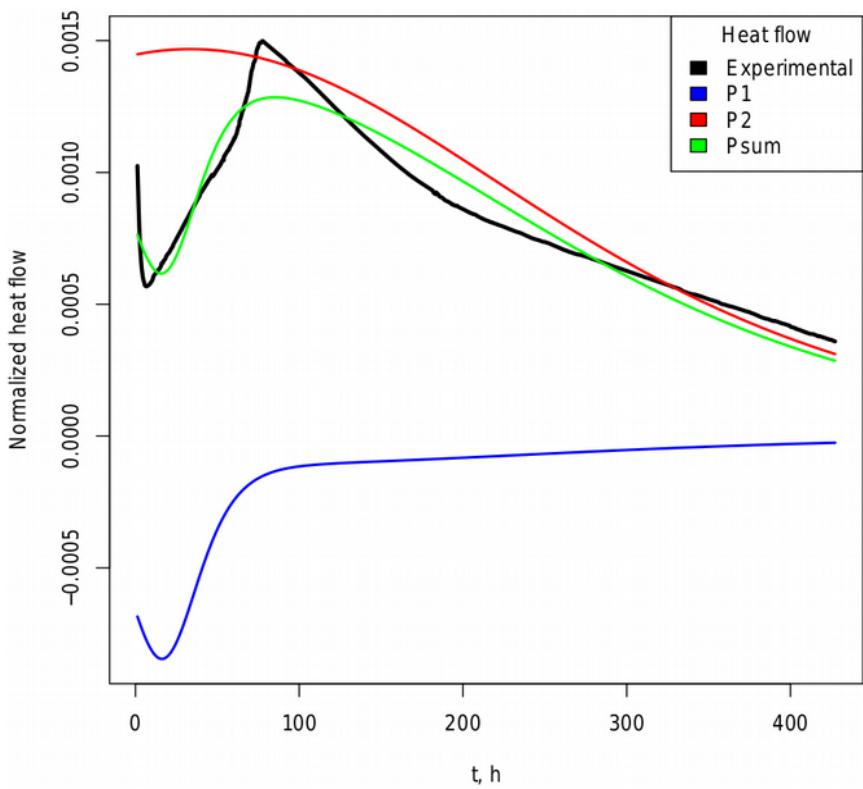


Рисунок 1s.5. Экспериментальная кривая и результат деконволюции теплового потока изотермического разложения 2-нитробензолдиазоний трифлата **1а** при температуре 80 °C в рамках модели двух последовательных автокаталитических процессов

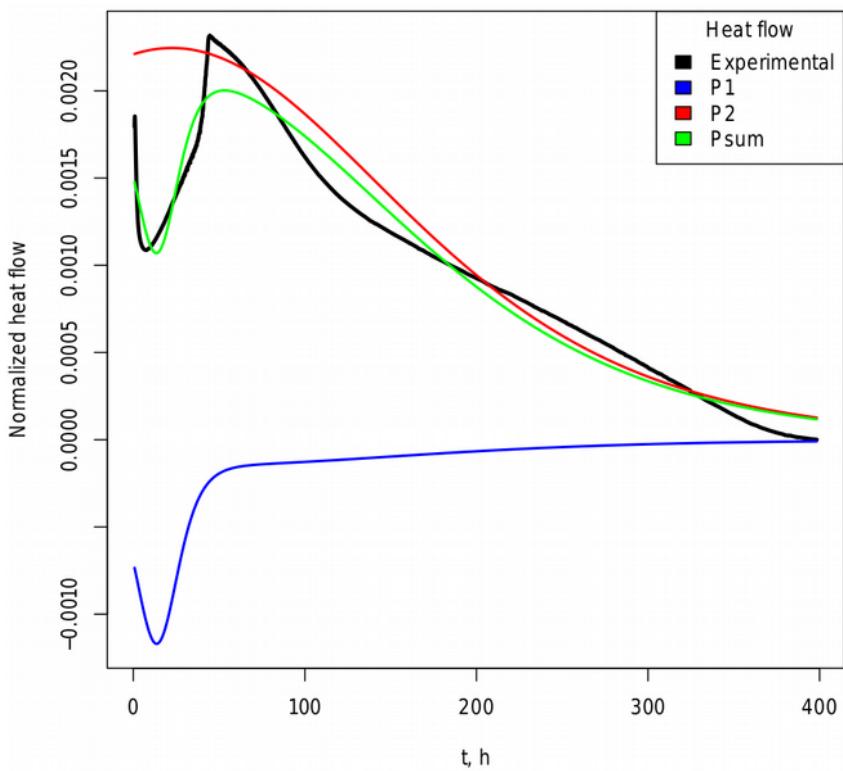


Рисунок 1s.6. Экспериментальная кривая и результат деконволюции теплового потока изотермического разложения 2-нитробензолдиазоний трифлата **1а** при температуре 85 °C в рамках модели двух последовательных автокаталитических процессов

REFERENCES

- (1) (a) Fletcher, Roger (1987), Practical methods of optimization (2nd ed.), New York: John Wiley & Sons, ISBN 978-0-471-91547-8, (b) Alexander Bondarev. Deconvolution-Kinetic. Zenodo November 7, 2018, p. DOI: 10.5281/zenodo.1478946, (c) J.A. Nelder and R. Mead, Computer Journal, 1965, vol 7, pp 308—313, doi:10.1093/comjnl/7.4.308
- (2) (9) (a) Williams, T. and Kelley, C. (2011). Gnuplot 4.5: an interactive plotting program. URL <http://gnuplot.info>. (Last accessed: 2011 June 7) (b) R Core Team (2017). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical / Computing, Vienna, Austria. URL <https://www.R-project.org/>

Приложение 2s. ГХ-МС Спектры продуктов разложения ДС

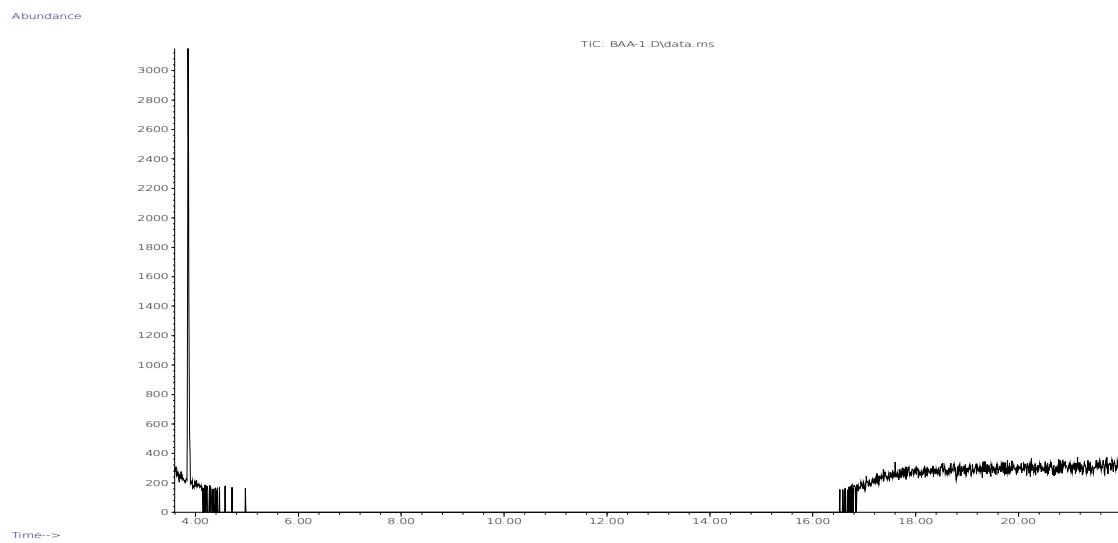


Рисунок 15. Продукты разложения соли **1а** по данным ГХ-МС.

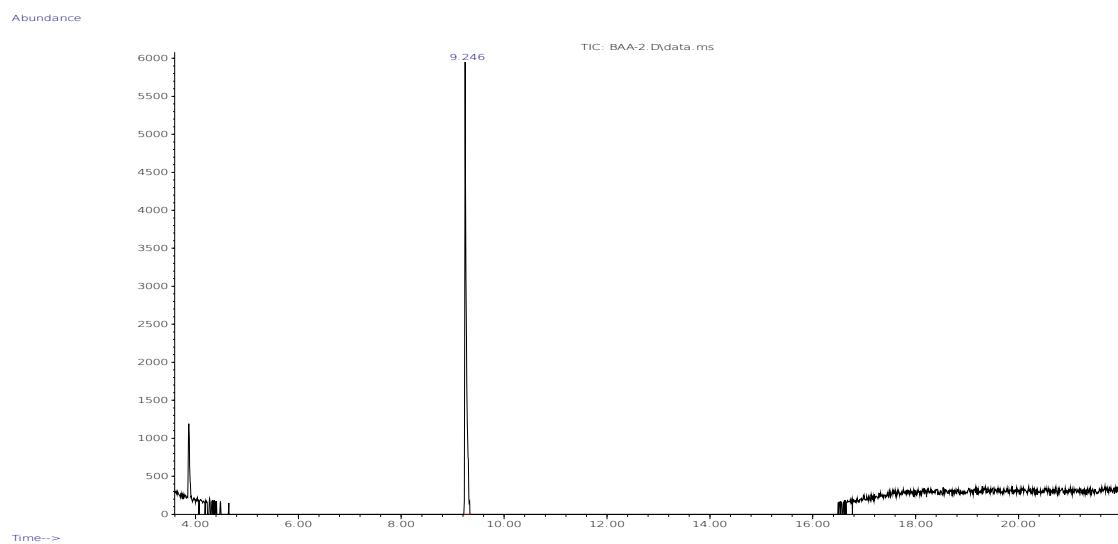


Рисунок 16. Продукты разложения соли **1б** по данным ГХ-МС. (Пик 9.246 мин. соответствует соединению $3\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OSO}_2\text{CF}_3$, рис. 21)

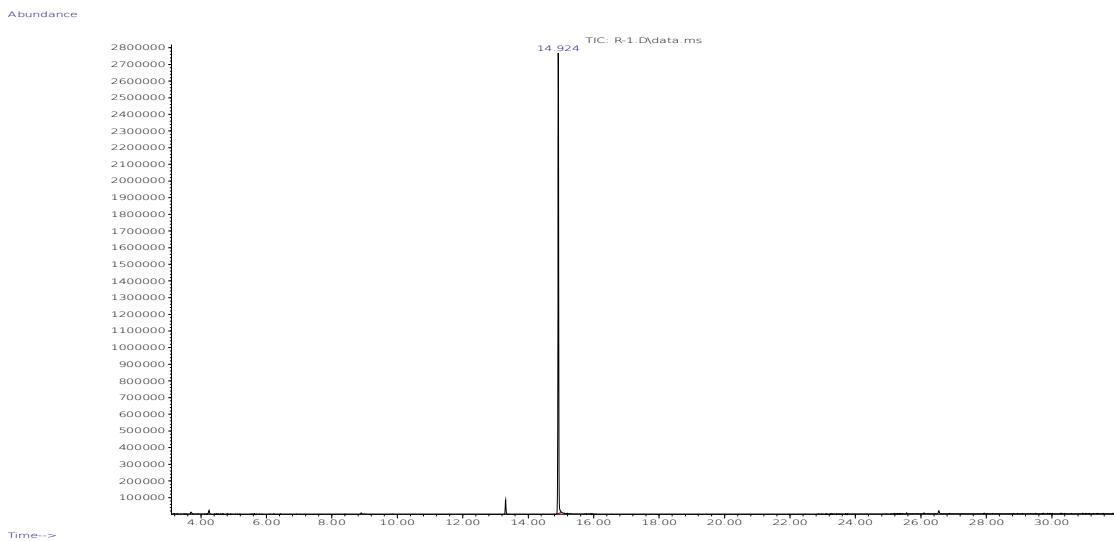


Рисунок 17. Продукты разложения соли **1c** по данным ГХ-МС. (Пик 13.314 мин. соответствует соединению $4\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OSO}_2\text{CF}_3$, 14.912 мин. 1-иод-4-нитробензолу рис. 22)

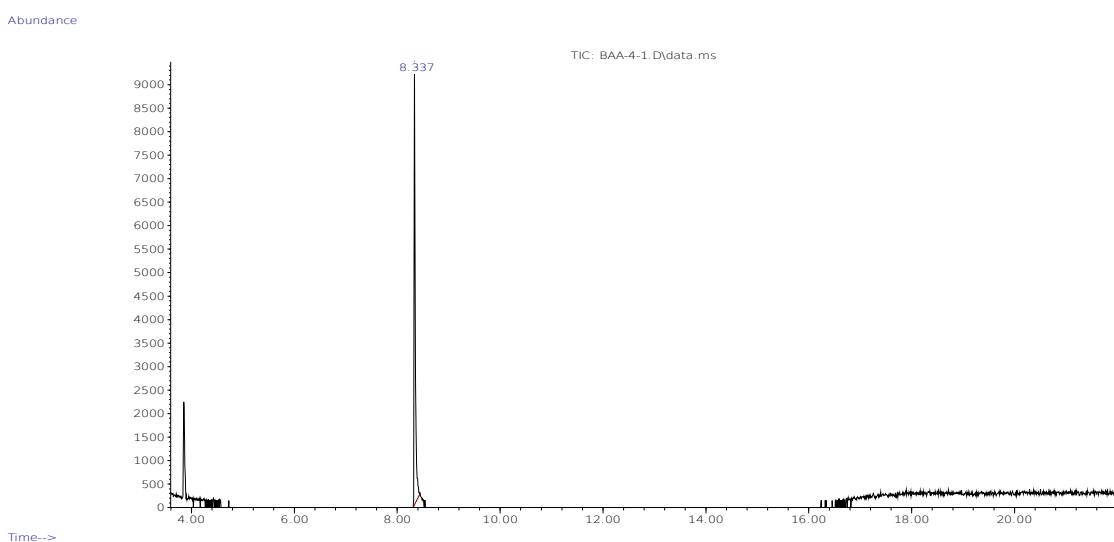


Рисунок 18. Продукты разложения соли **1d** по данным ГХ-МС. (Пик 8.337 мин. соответствует соединению $4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-OSO}_2\text{CF}_3$, рис. 23)

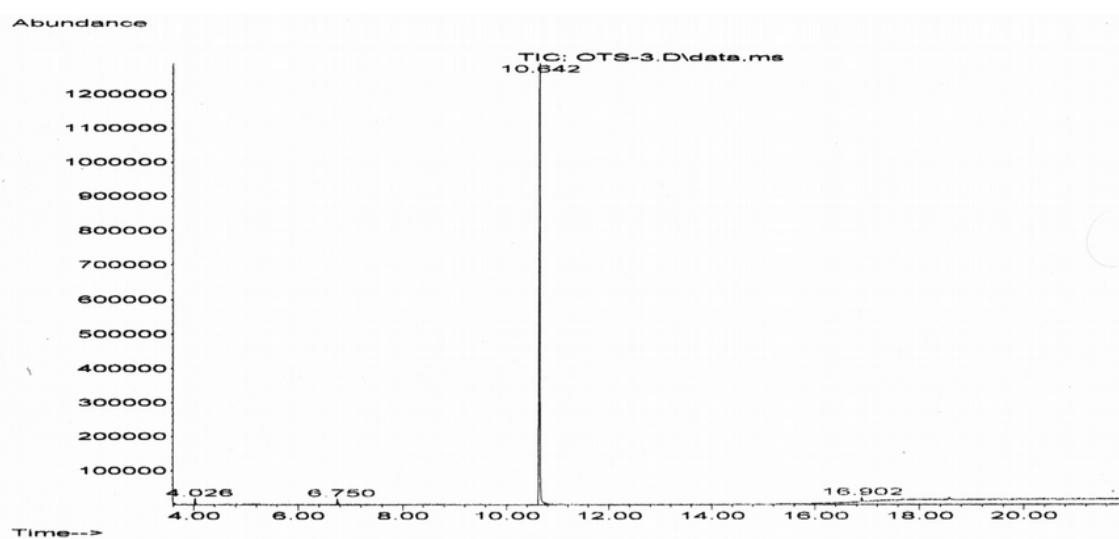


Рисунок 19. Продукты разложения соли **2** по данным ГХ-МС. (Пик 6.750 мин. соответствует 1-фтор-4-нитробензолу, 10.642 мин. 1-иод-4-нитробензолу, рис. 24)

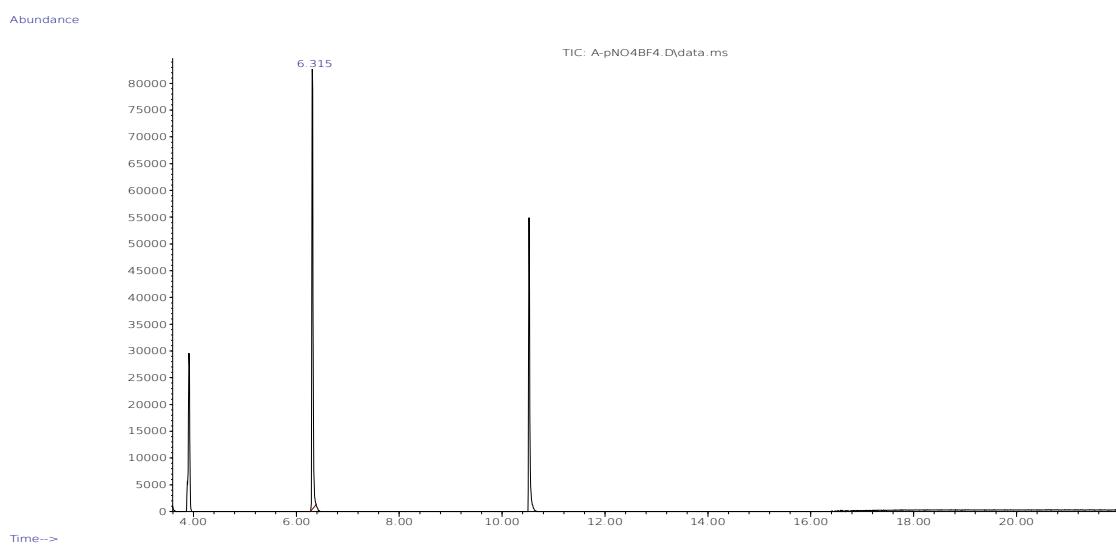


Рисунок 20. Продукты разложения соли **3** по данным ГХ-МС. (Пик 6.307 мин. соответствует 1-фтор-4-нитробензолу, 10.515 мин. 1-иод-4-нитробензолу, рис. 25)

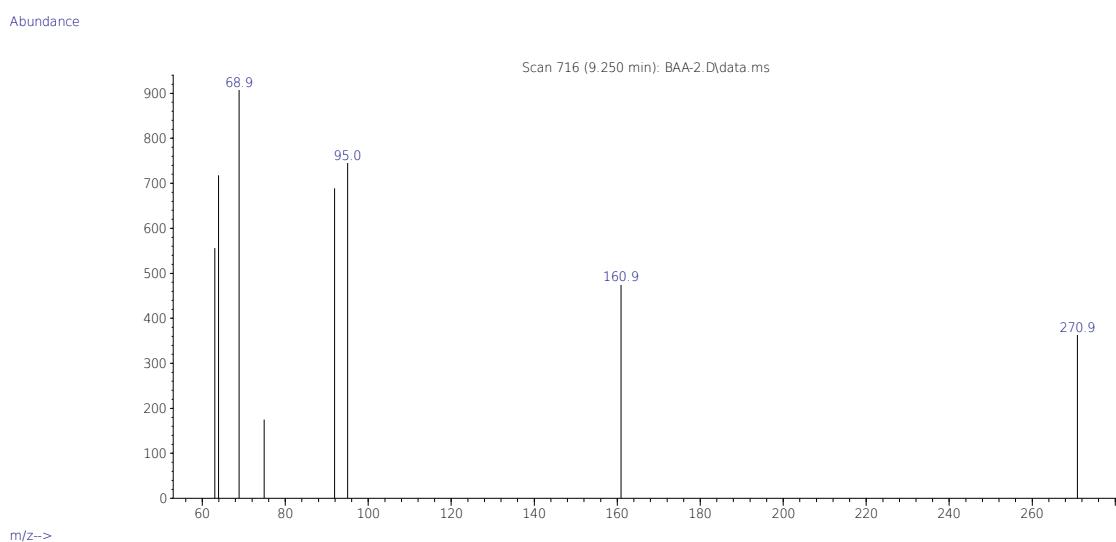


Рисунок 21. Основной продукт разложения соли **1b** по данным ГХ-МС, совпадает со спектром $3\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OSO}_2\text{CF}_3$ M/Z: 271, 161, 95, 92, 69, 64.

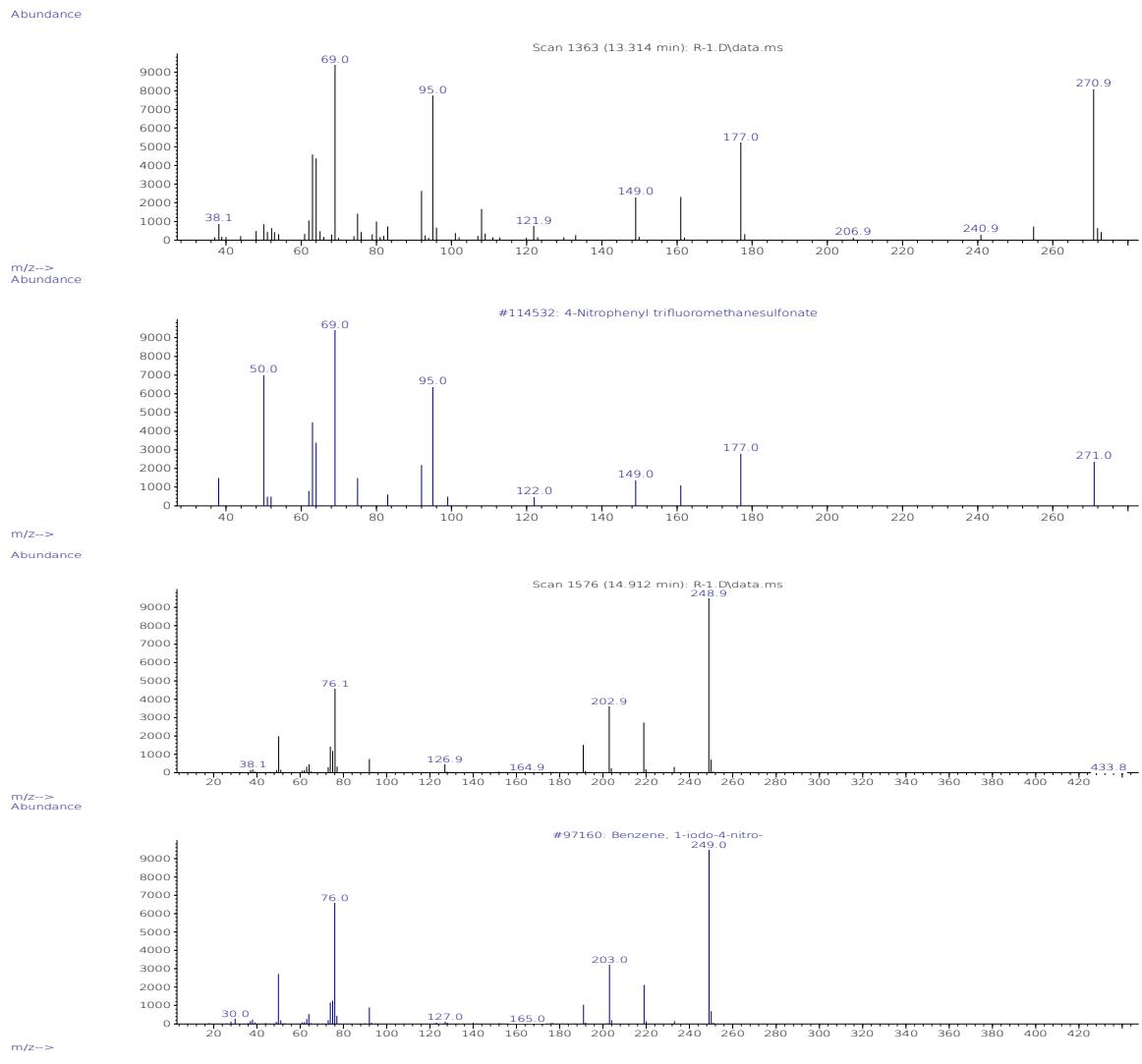


Рисунок 22. Основные продукты разложения соли **1c** по данным ГХ-МС, совпадают со спектром $4\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OSO}_2\text{CF}_3$ M/Z: 271, 177, 95, 69 и спектром 1-иод-4-нитробензола M/Z: 249, 203, 76.

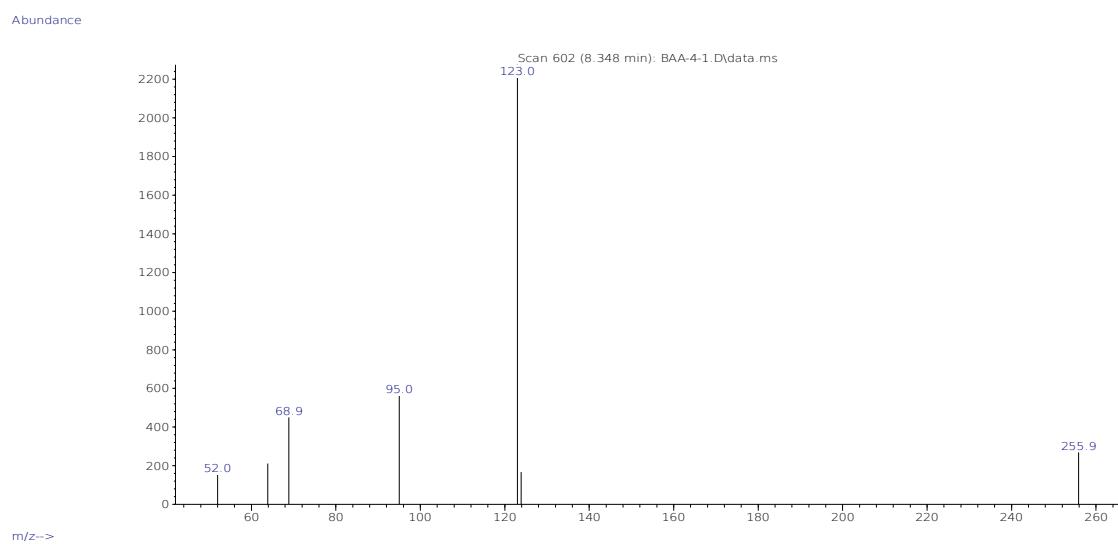


Рисунок 23. Основной продукт разложения соли **1d** по данным ГХ-МС, совпадает со спектром $3\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-OSO}_2\text{CF}_3$ M/Z: 256, 123, 69, 52.

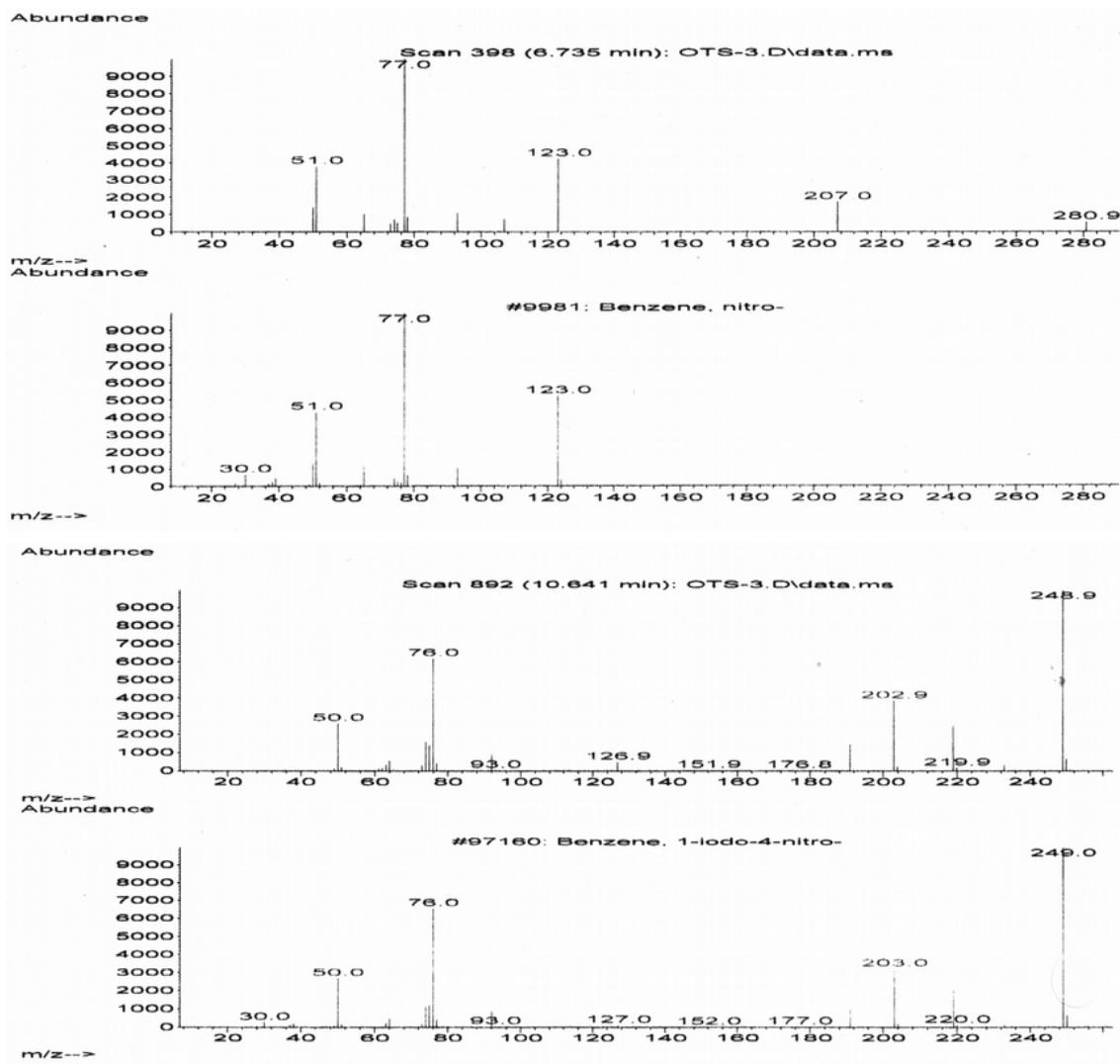
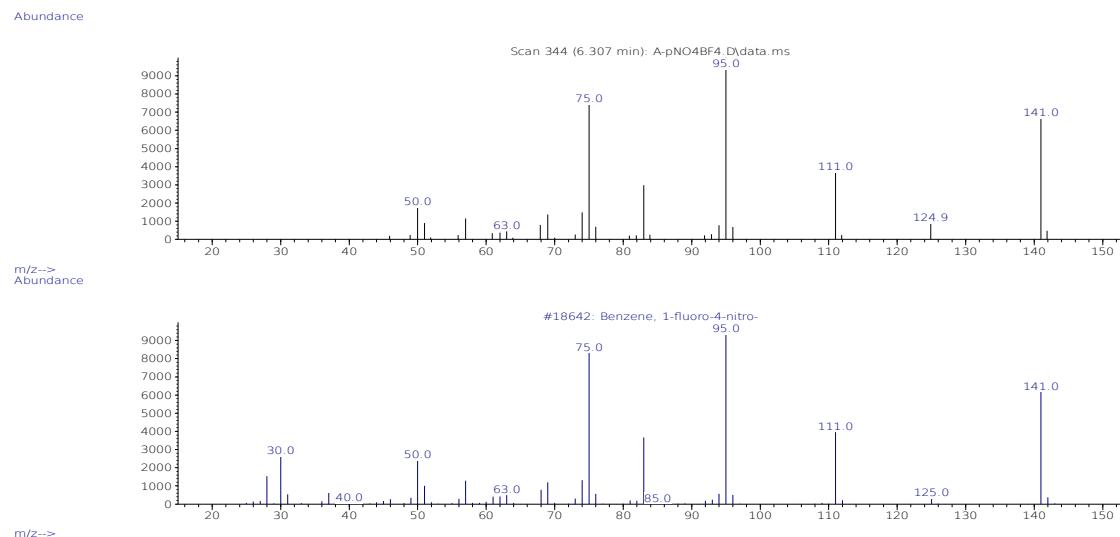


Рисунок 24. Основные продукты разложения соли 2 по данным ГХ-МС, совпадают со спектрами нитробензола M/Z: 123, 77, 51 и 1-иод-4-нитробензола M/Z: 249, 203, 76, 50.



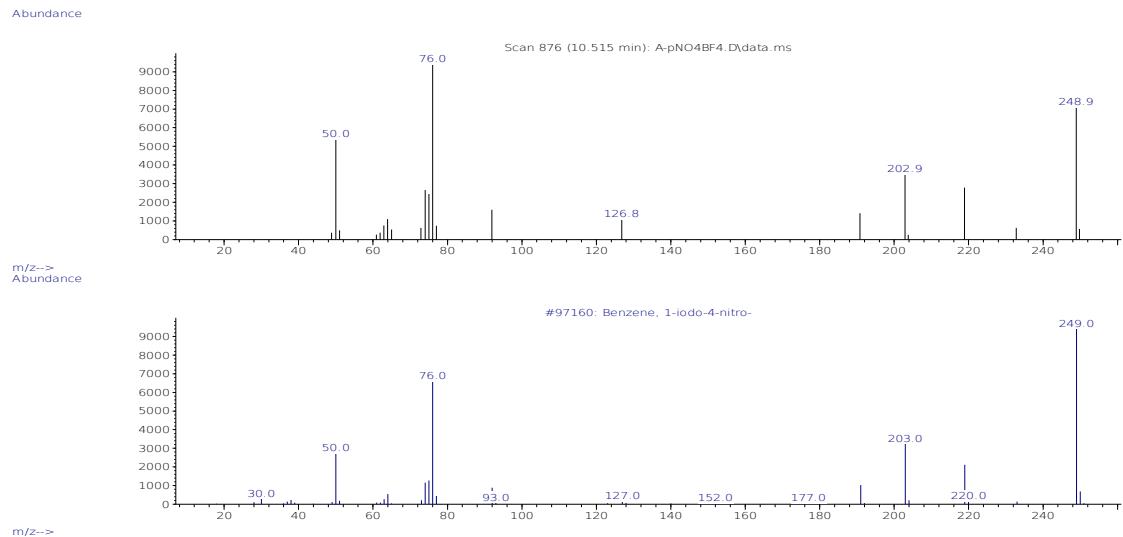


Рисунок 25. Основные продукты разложения соли 3 по данным ГХ-МС, совпадают со спектрами 1-фтор-2-нитробензола M/Z: 141, 111, 95, 75, 50 и 1-иод-4-нитробензола M/Z: 249, 203, 76.

Приложение 3s. LS-MS Спектры продуктов разложения ДС

Исходные файлы спектров LS-MS находятся в каталоге - *Supporting/LC-MS*. Для просмотра и анализа файлов можно использовать свободное программное обеспечение OpenMS (<https://www.openms.de/>).

Приложение 4s. Результаты квантовохимических расчетов

Выходные файлы квантовохимических расчетов находятся в каталоге - *Supporting/Quant/Out*. Оптимизированная геометрия - *Supporting/Quant/Mol*.