



**International Conference  
on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia  
(RTAC-2016)**

**16 – 23 September, 2016  
Saint-Petersburg, Russia**

**PROCEEDING**

**Volume I**

**Saint-Petersburg  
2016**

**International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia  
(RTAC-2016) (September 16-23, 2016, St. Petersburg, Russia):  
Proceedings – St. Petersburg, SPbPU Publisher, 2016, Vol I - 746p.**

**ISBN**

© Authors, 2016  
© Peter the Great St. Petersburg  
Polytechnic University, 2016

**BONDAREV A.A. COMPARATIVE ANALYSIS OF THE THERMAL STABILITY OF THE TRIFLATE, TOSYLATE AND TETRAFLUOROBORATE DIAZONIUM SALTS**

**Bondarev A.A.<sup>1</sup>, Naumov E.V.<sup>1</sup>, Kassanova A.Zh.<sup>2</sup>, Krasnokutskaya E.A.<sup>2</sup>, Filimonov V.D.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Russia, Barnaul, Altai State University

e-mail: alex\_root@mail.ru

<sup>2</sup>Russia, Tomsk, Tomsk Polytechnic University

*They were synthesized tosylate, triflate, tetrafluoroborate 4-nitrophenyldiazonium and 4-methoxyphenyldiazonium triflate. Thermal decomposition of the salts was studied by TGA/DSC. Autocatalytic kinetic parameters of the decomposition reaction in isothermal conditions were identified. Storage safety assessment is produced using STANAG procedures. The study methoxy derivatives safer to store than nitro compounds but the heat flow for diazonium salts exceed the allowable values.*

**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ**

**ТРИФЛАТНЫХ, ТОЗИЛАТНЫХ И ТЕТРАФТОРБОРАТНЫХ СОЛЕЙ ДИАЗОНИЯ**

**Бондарев А.А.<sup>1</sup>, Наумов Е.В.<sup>1</sup>, Касанова А.Ж.<sup>2</sup>, Краснокутская Е.А.<sup>2</sup>, Филимонов В.Д.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Россия, Барнаул, Алтайский государственный университет,

e-mail: alex\_root@mail.ru

<sup>2</sup>Россия, Томск, Томский политехнический университет

*Синтезированы тозилат, трифлат, тетрафторборат 4-нитрофенилдиазония и 4-метоксифенилдиазоний трифлат. Исследовано термическое разложение солей с помощью ТГ/ДСК. Определены кинетические параметры автокатализитической реакции разложения в изотермических условиях. Произведена оценка безопасности хранения с помощью STANAG процедуры. Установлено, что метоксипроизводные хранятся относительно нитропроизводных более безопасно. Однако, тепловой поток для диазониевых солей превышает допустимые значения.*

Диазониевые соли – важные и широко используемые реагенты для получения азокрасителей, модификации полимеров, поверхностей и наночастиц. Однако, их использование связано с риском, так как большинство диазониевых солей подвергается самопроизвольному разложению с выделением энергии. В литературе описаны результаты исследований чувствительности диазониевых солей к удару, воздействию пламени и света [1, 2]. Однако мы не нашли данных по изучению кинетики разложения диазониевых солей в изотермических условиях. Для оценки безопасности хранения полученных соединений мы использовали стандартную процедуру для оценки стабильности взрывчатых веществ и порохов – STANAG, применяемую в странах НАТО [3, 4].

Синтез 4-нитрофенилдиазоний тозилата проводили при температурах 0–5°C. В 5 мл ледяной уксусной кислоты растворили 0.928 г *n*-толуолсульфокислоты и к полученному раствору добавили 0.553 г *n*-нитроанилина. Затем при охлаждении по каплям прибавляли 0,6 мл бутилнитрита. Реакцию проводили до исчезновения аминов, контролируя по ТСХ с реагентом Эрлиха. Продукт проверяли качественной реакцией с β-нафтоловом. После исчезновения аминов (спустя 5–10 мин) полученную соль диазония осаждали холодным диэтиловым эфиром и фильтровали. Продукт сушили в вакуум-экскаторе 48 ч.

Синтез трифлатов осуществляли при температурах 0–5°C. В 5 мл ледяной уксусной кислоты растворили 0.5 мл трифторметансульфокислоты и к полученному раствору добавляли 0.553 г *n*-нитроанилина. Затем при охлаждении по каплям прибавляли 0.6 мл бутилнитрита. Реакцию проводили до исчезновения аминов, контролируя по ТСХ с

реактивом Эрлиха. Продукт проверяли качественной реакцией с  $\beta$ -нафтолом. После исчезновения аминов (спустя 5–10 мин) полученную соль диазония осаждали холодным диэтиловым эфиром и фильтровали. Продукт сушили в вакуум-экскаторе 48 ч.

Синтез тетрафторборатов проводили при температурах 0–5°C. Сначала готовили раствор 0.555 г нитрита натрия в 3 мл воды. Отдельно растворяли 1.025 г *n*-нитроанилина в 5 мл 40% тетрафторборной кислоты. Затем при охлаждении добавляли по каплям раствор нитрита натрия. Спустя 10 мин выпавший осадок фильтровали и промывали холодным диэтиловым эфиром.

Переосаждение проводили из растворов диазониевых солей в ледяной уксусной кислоте с последующим осаждением холодным диэтиловым эфиром. Затем полученные осадки фильтровали и сушили под вакуумом в течение 48 ч согласно [1].

Исследования ТГ/ДСК проводили на приборе Q600 SDT фирмы TA Instruments атмосфере аргона. Метод, лежащий в основе STANAG процедуры, основан на измерении максимального теплового потока в течение определенного времени при заданной температуре [1, 2]. Измерение теплового потока в изотермических условиях выполняли на микрокалориметре TAM3 фирмы TA Instruments в атмосфере азота.

Перед началом исследования стоял вопрос о воспроизводимости результатов в зависимости от способа синтеза, партии и пробоподготовки. Устойчивость диазониевых солей очень сильно связана с наличием примесей, поэтому были проведены предварительные исследования по воспроизводимости результатов от партии и числа переосаждений. При переосаждении наблюдается тенденция уменьшения величины максимального теплового эффекта, но статистически достоверных различий не выявлено. Очевидно, очистку необходимо проводить до тех пор, пока величина максимальных тепловых потоков не перестанет уменьшаться. Кроме этого, важно удаление остатков уксусной кислоты и диэтилового эфира. Поэтому полученные осадки сушили в экскаторе под вакуумом в течение 48 ч.

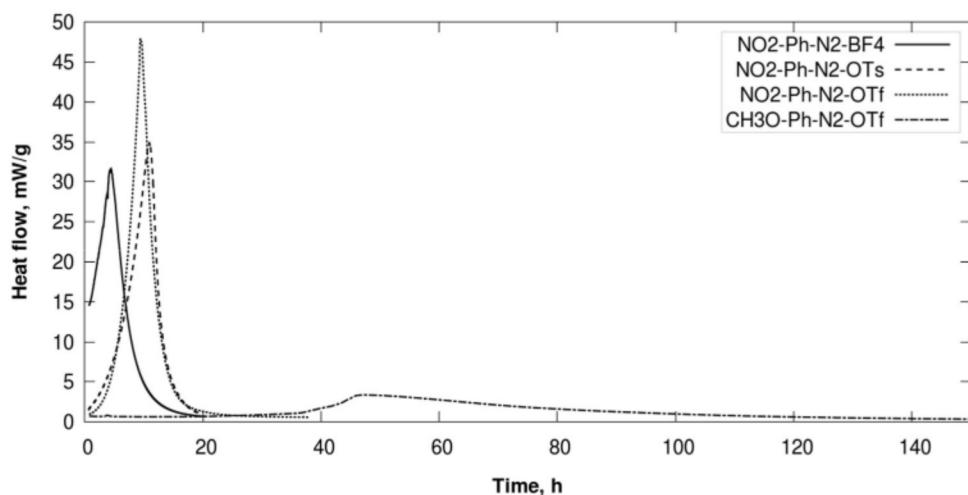
ТГ/ДСК исследуемых образцов солей показали, что они разлагаются с выделением теплоты и потерей массы. Для 4-нитрофенилдиазоний тозилата наблюдается экзотермический пик при 137.3°C с энталпией  $-340 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$ , для 4-нитрофенилдиазоний трифлата – при 117.8°C и энталпией  $-140 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$ ; для 4-метоксифенилдиазоний тозилата наблюдаются два пика, переходящих друг в друга: эндотермический при 88.4°C с энталпией 102  $\text{Дж}\cdot\text{г}^{-1}$  и экзотермический при 136.6°C с энталпией  $-329 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$ .

Результаты изотермического разложения при 75, 80 и 90°C представлены в табл. 1 и на рис. 1, согласно которым значения максимального теплового потока для 4-нитрофенилдиазониевых солей практически не зависят от аниона и значительно превышают допустимый уровень STANAG процедуры для условий безопасного хранения. Вещество является стабильным при хранении, если при температуре 75°C в течение 19 дней тепловой поток не превысит  $63.1 \text{ мкВт}\cdot\text{г}^{-1}$ , при 80°C  $114 \text{ мкВт}\cdot\text{г}^{-1}$  в течение 10.6 дней и при 85°C измерения проводят 6 дней и тепловой поток должен быть меньше  $201 \text{ мкВт}\cdot\text{г}^{-1}$ . 4-метоксифенил диазониевая соль также не удовлетворяет критерию STANAG процедуры и является нестабильной при хранении, но имеет значительно меньшие показатели максимального теплового потока.

Было установлено, что тетрафторбораты разлагаются быстрее, чем тозилаты и трифлаты при всех трех температурах. Время разложения 4-нитрофенилдиазоний трифлата значительно меньше, чем метоксипроизводного.

**Таблица 1.** Интегральная энталпия и величина максимального теплового потока при разложении солей

Вещество	$\Delta H$ , кДж·моль <sup>-1</sup>			$P_{max}$ , мВт·г <sup>-1</sup>		
	75°C	80°C	85°C	75°C	80°C	85°C
$\text{NO}_2\text{-Ph-N}_2^+ \text{BF}_4^-$	173.0	156.0	147.0	20.02	31.63	66.87
$\text{NO}_2\text{-Ph-N}_2^+ \text{TsO}^-$	253.0	232.4	231.0	21.10	34.82	64.60
$\text{NO}_2\text{-Ph-N}_2^+ \text{TfO}^-$	200.0	235.1	250.0	20.12	47.89	101.50
$\text{CH}_3\text{O-Ph-N}_2^+ \text{TfO}^-$	183.1	183.2	-	1.34	2.97	5.37



**Рис. 1.** Изотермическое разложение при температуре 80°C

**Таблица 2.** Кинетические параметры реакций разложения диазониевых солей

Вещество	$P_0$ , мкВт			$k$ , г·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>		
	75°C	80°C	85°C	75°C	80°C	85°C
$\text{NO}_2\text{-Ph-N}_2^+ \text{BF}_4^-$	39.241	89.598	180.42	0.0186	0.0344	0.0721
$\text{NO}_2\text{-Ph-N}_2^+ \text{TsO}^-$	1.957	2.745	4.152	0.0289	0.0539	0.1030
$\text{NO}_2\text{-Ph-N}_2^+ \text{TfO}^-$	0.900	1.311	7.952	0.0316	0.0630	0.1168
$\text{CH}_3\text{O-Ph-N}_2^+ \text{TfO}^-$	1.477	3.200	11.379	0.0021	0.0044	0.0128

Кроме этого, был проведен кинетический анализ кривых изотермического разложения и определены основные параметры аппроксимирующих уравнений. Наблюдаемые зависимости тепловых потоков лучше всего описываются с помощью кинетического уравнения для автокаталитических реакций:

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

Кинетические параметры представлены в табл. 2.

- [1] R. Ullrich, Th. Grewer. *Thermochimica Acta*, 1993. V. 225. P. 201.
- [2] J. Chen, Ch. Zhao, R. Wang, Sh. Cao, W. Cao. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1999. V. 125. P. 73.
- [3] U. Ticmanis, S. Wilker, G. Pantel, P. Guillaume, C. Balès, N. van der Meer. *Proc. Int. Ann. Conf. ICT 31*, 2000. P. 2.
- [4] P. Guillaume, M. Rat, S. Wilker, G. Pantel. *Proc. Int. Ann. Conf. ICT 29*, 1998. P. 133.

**CHIBUNOVA E.S. THERMODYNAMIC AND STRUCTURAL ASPECTS OF COMPLEX FORMATION OF CYCLODEXTRINS WITH 1,2,4-TIADIAZOLE DERIVATIVES**  
**Chibunova E.S.<sup>1</sup>, Silyukov O.I.<sup>1</sup>, Kuranov D.Yu.<sup>1,2</sup>, Volkova T.V.<sup>1</sup>, Proshin A.N.<sup>3</sup>, Terekhova I.V.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Russian Federation, Ivanovo, Krestov Institute of Solution Chemistry RAS

<sup>2</sup>Russian Federation, Ivanovo, Ivanovo State University of Chemistry and Technology

<sup>3</sup>Russian Federation, Chernogolovka, Institute of Physiologically Active Compounds RAS

[e-mail: ivt@isc-ras.ru](mailto:ivt@isc-ras.ru)

*Complex formation of native and modified cyclodextrins with 1,2,4-thiadiazole derivatives in phosphate buffer (pH = 7.4) and temperature of 298.15 K was studied by means calorimetry, <sup>1</sup>H NMR and phase solubility methods. The obtained results are discussed in terms of influence of the reagents structure on thermodynamic characteristics and mechanism of complex formation.*

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ АСПЕКТЫ  
 КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ  
 1,2,4-ТИАДИАЗОЛА**  
**Чибунова Е.С.<sup>1</sup>, Силюков О.И.<sup>1</sup>, Куранов Д.Ю.<sup>1,2</sup>, Волкова Т.В.<sup>1</sup>, Прошин А.Н.<sup>3</sup>,  
 Терехова И.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Россия, Иваново, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН

<sup>2</sup>Россия, Иваново, Ивановский государственный химико-технологический университет

<sup>3</sup>Россия, Черноголовка, Институт физиологически активных веществ РАН

[e-mail: ivt@isc-ras.ru](mailto:ivt@isc-ras.ru)

*Комплексообразование природных и модифицированных циклодекстринов с производными 1,2,4-тиадиазола было исследовано в буферном растворе (pH = 7.4) при температуре 298.15 K методами калориметрии, <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопии и изотермического насыщения. Полученные данные обсуждаются с точки зрения влияния строения реагентов на термодинамические характеристики комплексообразования и структуру образующихся комплексов.*