

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

Alexander A. Bondarev,¹ Evgeny V. Naumov,¹ Assiya Zh. Kassanova², Elena A. Krasnokutskaya², Victor D. Filimonov²

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

²Department 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}F [4f], для получения ароматических азидов [4g], проведения azo-coupling с этил α -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 сульфонов. 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 NO₂ группами в ароматическом ядре являются наиболее взрывоопасными и представляют, таким образом, наивысший порог этих свойств. Во-вторых, diaзониевые соли с NO₂ 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 ¹⁵N 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 ¹⁴N и ¹⁵N 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. ¹H ЯМР (300 МГц, DMSO-d₆), 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). ¹³C ЯМР (75 МГц, DMSO-d₆) δ: 120.6 (t, CF₃, J=320 Гц), 111.1, 118.5, 122.8, 128.1, 136.6, 142.3, 144.5. IR (KBr): 2359 см⁻¹. Calc.: C₇H₄F₃N₃O₅S, 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). ¹H NMR (300MHz, DMSO-d₆),

4-Nitrobenzenediazonium trifluoromethanesulfonate (1c). ¹H NMR (300MHz, DMSO-d₆),

4-Methoxybenzenediazonium trifluoromethanesulfonate (1d). ¹H NMR (300MHz, DMSO-d₆),

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 ³ 132 °C).

¹H ЯМР (300 МГц, DMSO-d₆), 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). ¹³C 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].

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-d₆.

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]. 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. Также не замечено статистических различий для проведения разложения в атмосфере азота, воздуха

и аргона. Дальнейшие исследования потоковой калориметрии проводились в атмосфере азота. Среднестатистическое отклонение (RMD) для величин констант скорости и энтальпии составляет 5%.

Таблица 1.

Воспроизводимость результатов изотермического разложения соли **2** в зависимости от полученной партии и числа переосаждений

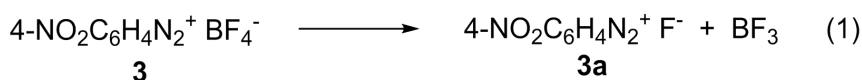
| Группа | k, g·mol ⁻¹ ·c ⁻¹ | dH, kJ·mol ⁻¹ |
|-------------------------|---|--------------------------|
| Синтез 1 азот | 0.0818 ± 0.0091 | 231.0 ± 12.4 |
| Синтез 2 азот | 0.0825 ± 0.0120 | 243.6 ± 20.7 |
| Синтез 3 азот | 0.0934 ± 0.0080 | 240.1 ± 5.6 |
| Синтез 3 воздух | 0.0849 ± 0.0042 | 237.5 ± 13.3 |
| Синтез 3 аргон | 0.1002 ± 0.0113 | 242.3 ± 8.0 |
| Исходный | 0.0842 ± 0.0074 | 234.9 ± 8.2 |
| Переосаждение 1 | 0.0862 ± 0.0088 | 239.3 ± 25.1 |
| Переосаждение 2 | 0.0934 ± 0.0080 | 240.1 ± 5.6 |
| Общая статистика | 0.0882 ± 0.0045 | 237.7 ± 4.6 |

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 BF₃ (28.6%) по реакции (1)



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

Основная потеря массы при нагреве diaзониевых 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 | $T_{\text{endotherm}}, ^\circ\text{C}$ | $\Delta H_{\text{endotherm}}, \text{Дж/г},$ (кДж/моль) | $T_{\text{exotherm}}, ^\circ\text{C}$ | $\Delta H_{\text{exotherm}}, \text{Дж/г},$ (кДж/моль) |
|---|--|---|---------------------------------------|--|
| 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) |

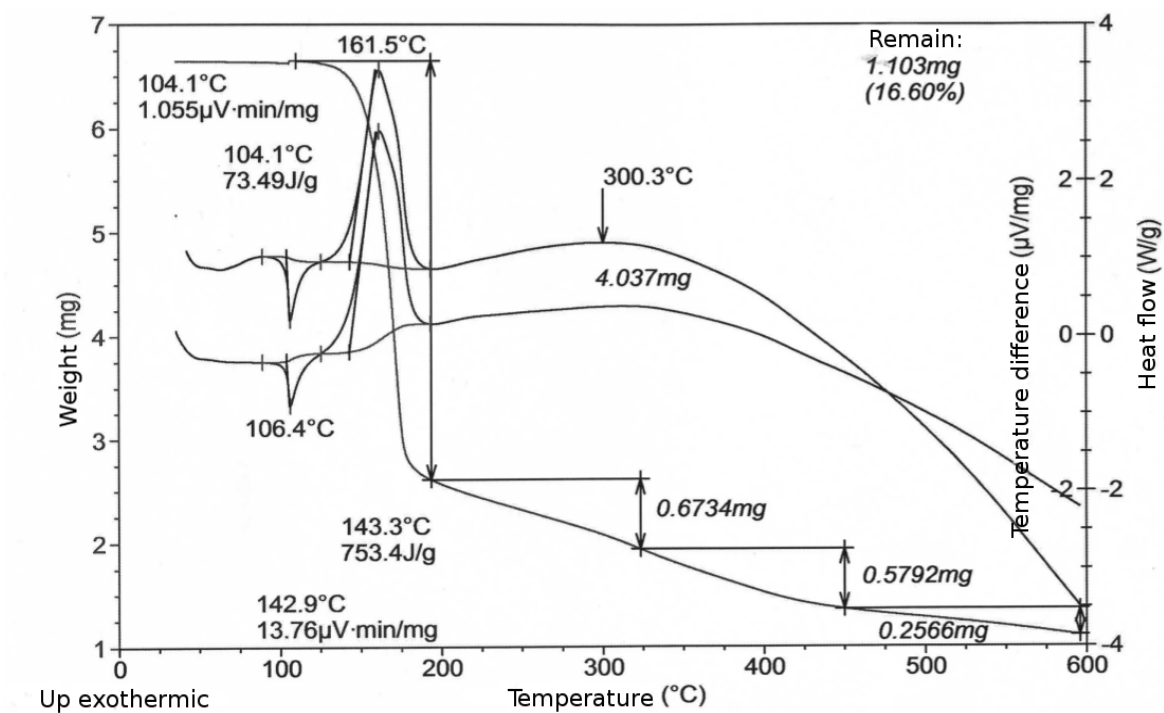


Рисунок 2. Исследование разложения соли **1a** методом DSC/TGA

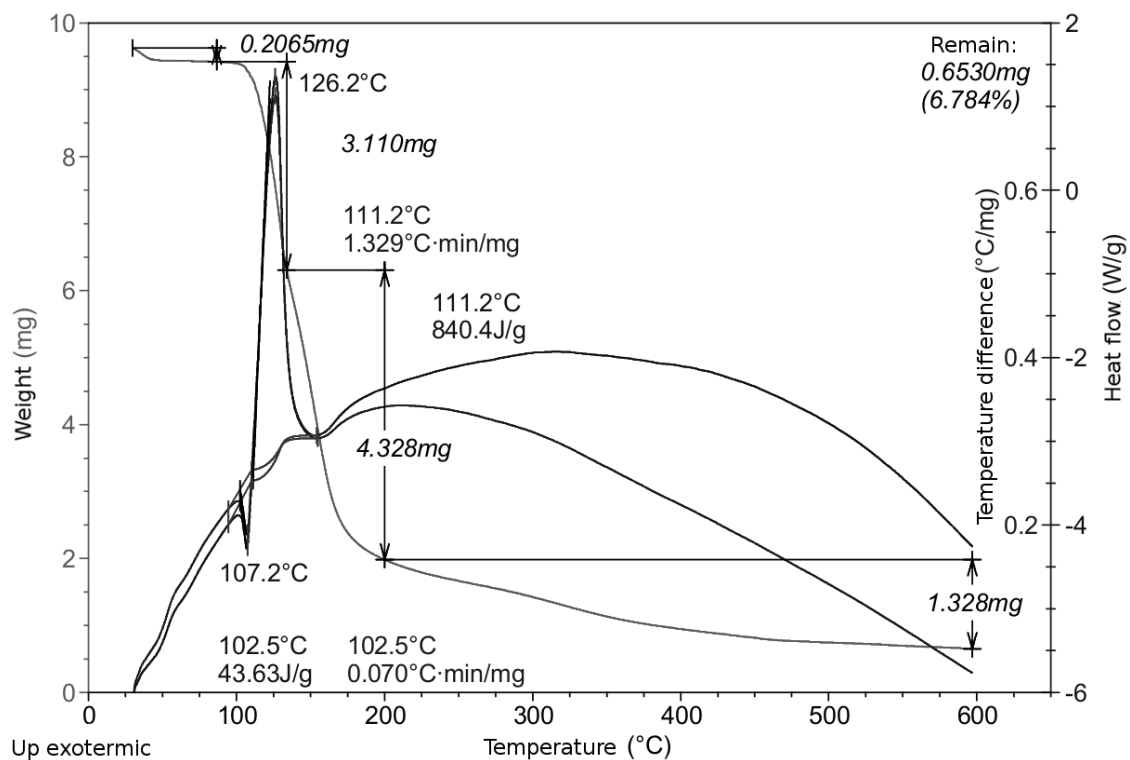


Рисунок 3. Исследование разложения соли **1b** методом DSC/TGA

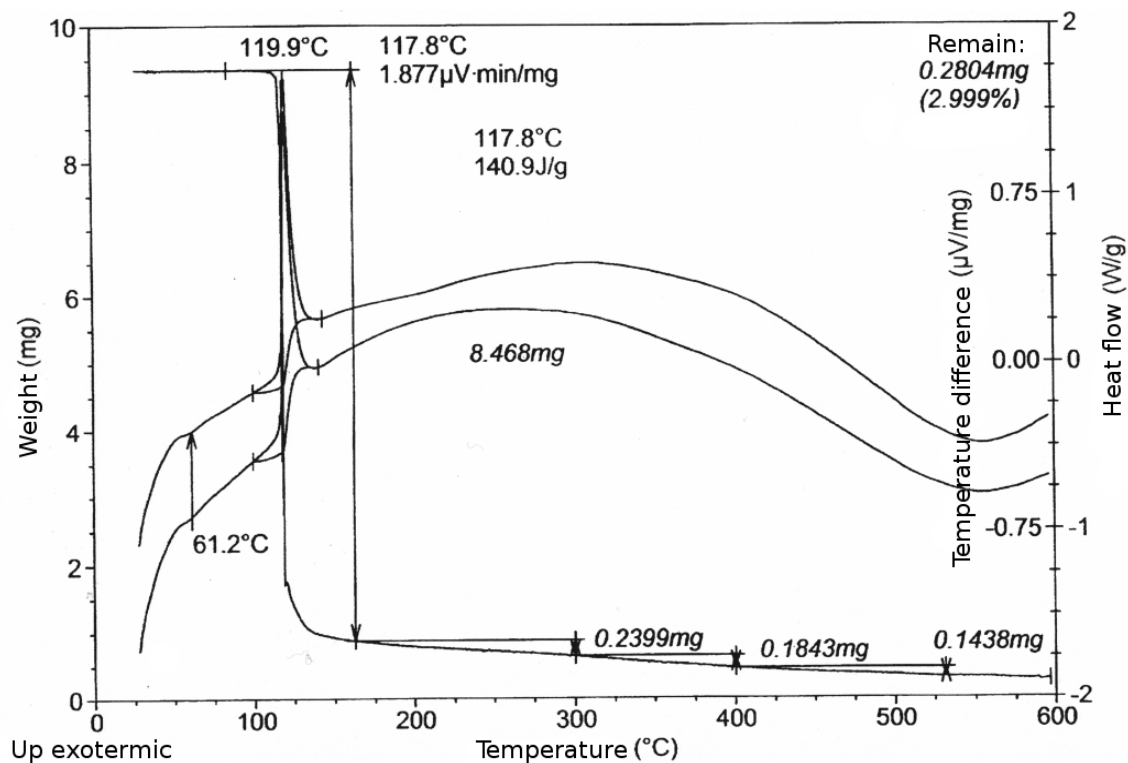


Рисунок 4. Исследование разложения соли **1c** методом DSC/TGA

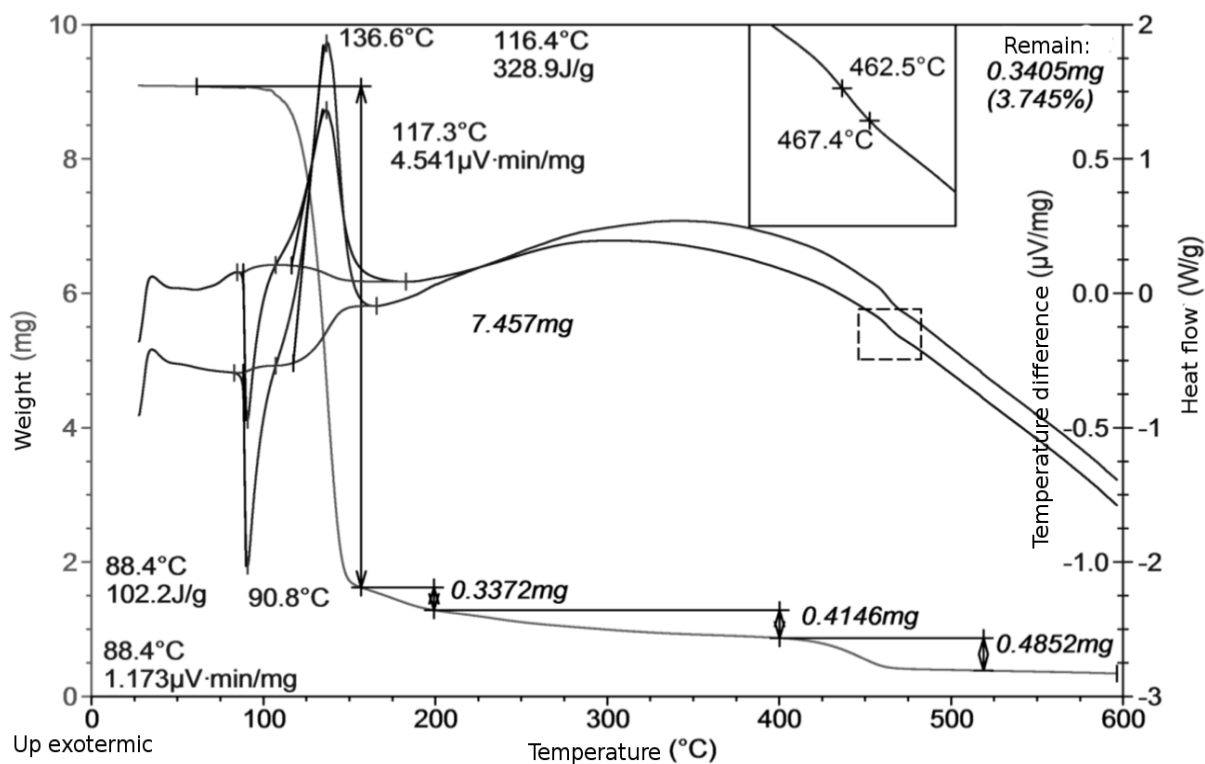


Рисунок 5. Исследование разложения соли **1d** методом DSC/TGA

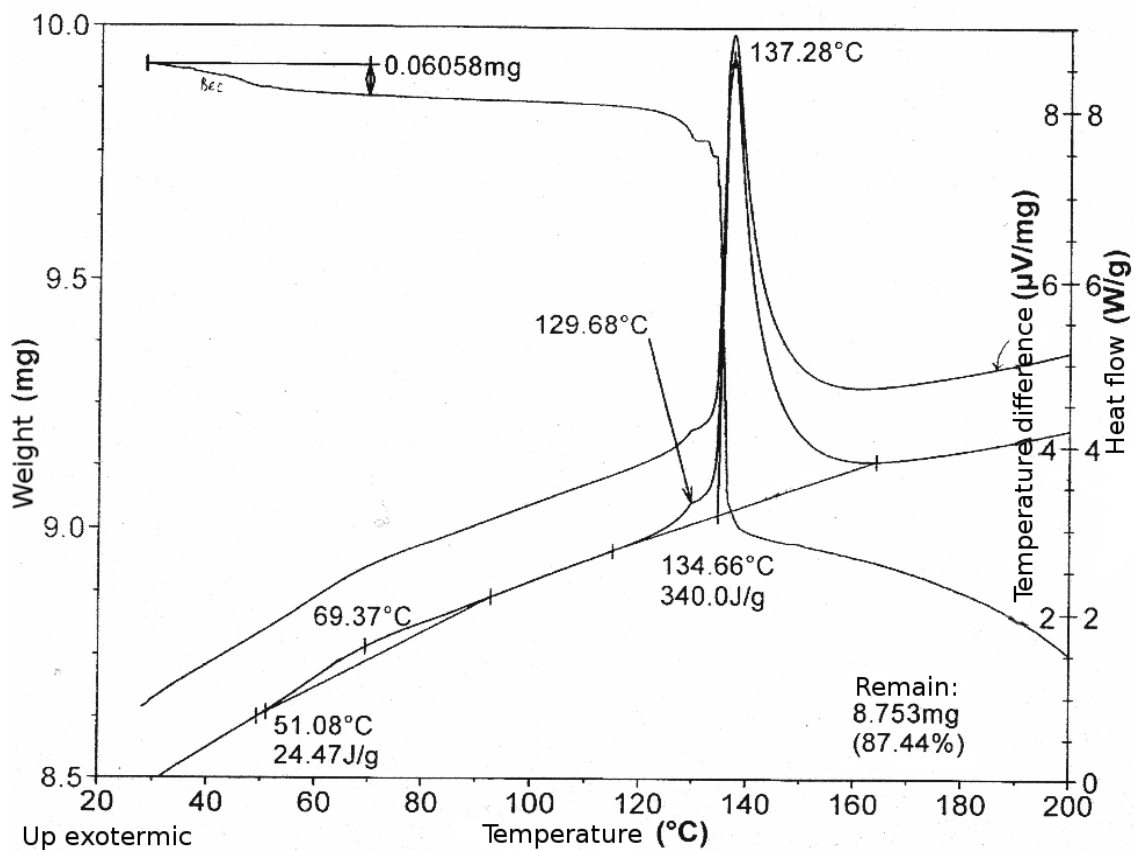


Рисунок 6. Исследование разложения соли **2** методом DSC/TGA

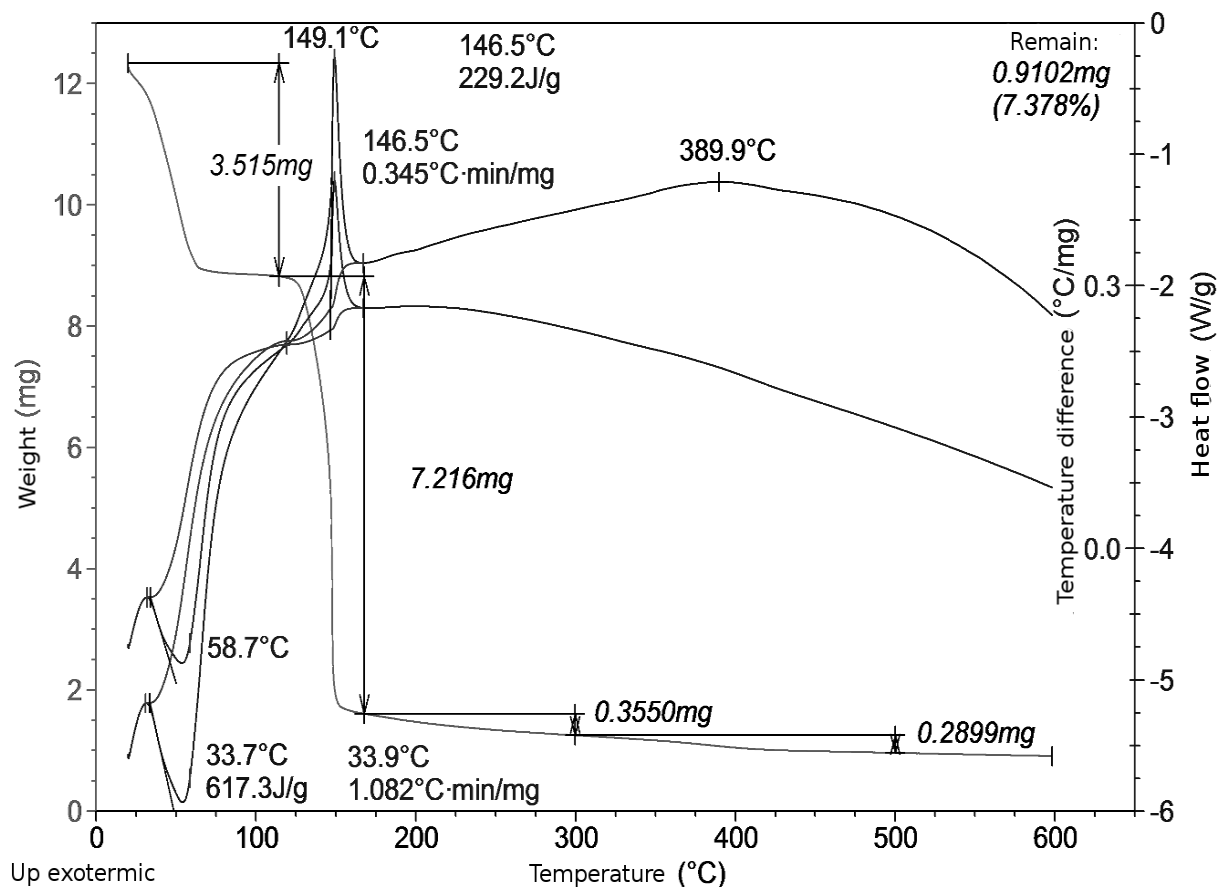


Рисунок 7. Исследование разложения соли **3** методом DSC/TGA

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⁻ 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 [10]. Согласно процедуре, вещество является стабильным при хранении, если при температуре 75 °C в течении 19 дней тепловой поток не превысит 0.0631 мВт/г, при 80 °C 0.114 мВт/г в течении 10,6 дней и при 85 °C измерения проводят 6 дней и тепловой поток должен быть меньше 0.201 мВт/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.

Таблица 3

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

| 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 | 101.50 |
| 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 |

На рисунке 8 приведены экспериментальные значения теплового потока разложения солей **1c**, **2** and **3** при 85 °C. Время полураспада солей зависит от вида аниона и составляет для **3** - 2.1 часа, **1c** - 4.5 ч. и для **2** - 6 часов.

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: $aA \rightarrow cC$

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

Кинетические параметры представлены в таблице 4.

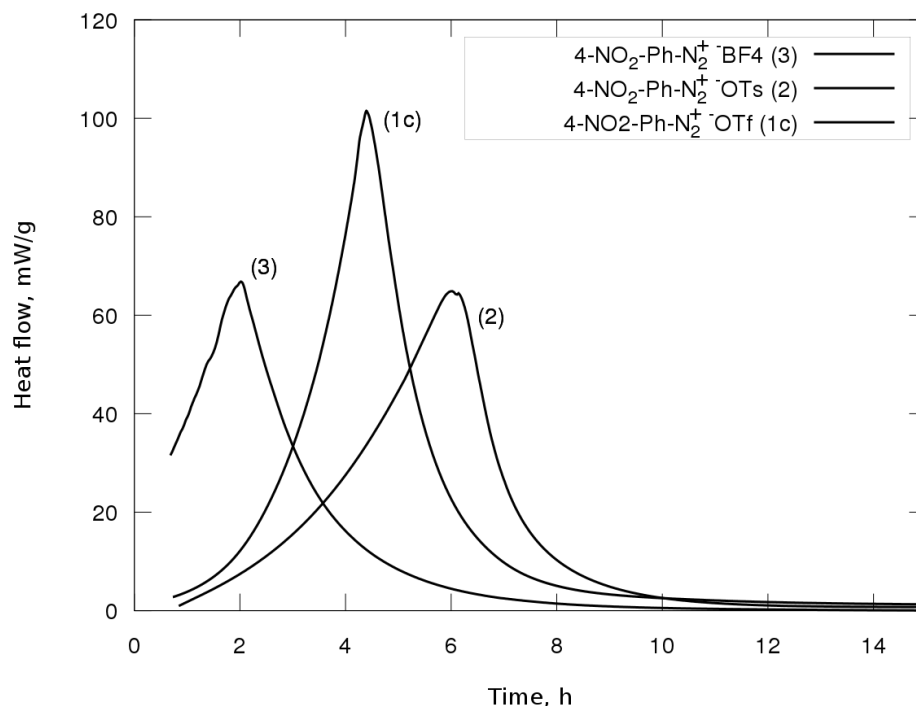


Рисунок 8. Значения теплового потока изотермического разложения при температуре 85 °С тетрафторбората **3**, тозилата **2** и трифлата 4-нитрофенилдиазония **1c**

Исключением является трифлат 2-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 двух автокаталитических реакций при варьировании величин тепловых эффектов и кинетических параметров с минимизацией среднеквадратичного отклонения от экспериментальной кривой. Исходные значения для первого приближения были взяты из данных ДСК-ТГА, для эндотермической реакции $\Delta H = -74$ кДж/моль и для экзотермического процесса $\Delta H = -753$ кДж/моль. На рисунке 9 приведены результаты деконволюции. Полученная экспериментальная кривая теплового потока 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.

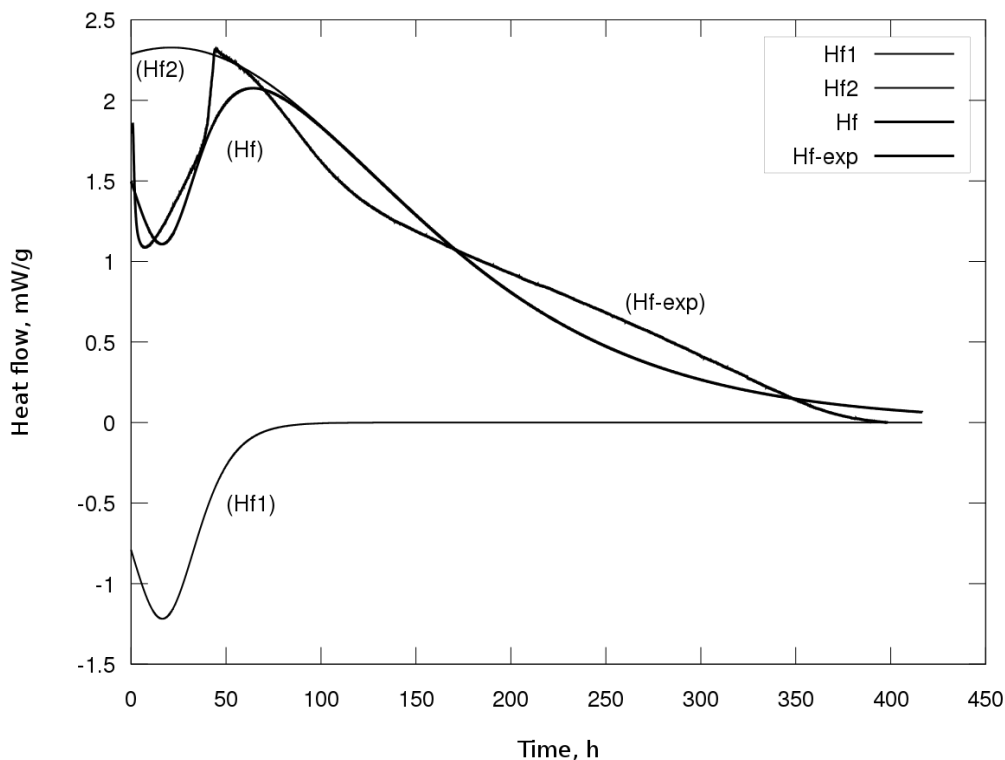


Рисунок 9. Экспериментальная кривая и результат деконволюции теплового потока изотермического разложения 2-нитробензолдiazоний трифлата **1a** при температуре 85 °C (Hf1, Hf2 - тепловые потоки составляющих процессов, Hf - суммарный тепловой поток, Hf-exp - экспериментальная кривая теплового потока)

Таблица 4.

Кинетические параметры реакций разложения diaзониевых 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 ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ TfO ⁻ (1a) | 4.06 | 8.81 | 14.7 | 0.00025 | 0.00052 | 0.00073 |
| 3-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ TfO ⁻ (1b) | 0.0094 | 1.10 | 4.42 | 0.00912 | 0.01958 | 0.0429 |
| 4-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ TfO ⁻ (1c) | 0.900 | 1.311 | 7.952 | 0.0316 | 0.0630 | 0.1680 |
| 4-MeOC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ TfO ⁻ (1d) | 1.477 | 3.200 | 11.379 | 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 **2** - 10 ч. (рисунок 10).

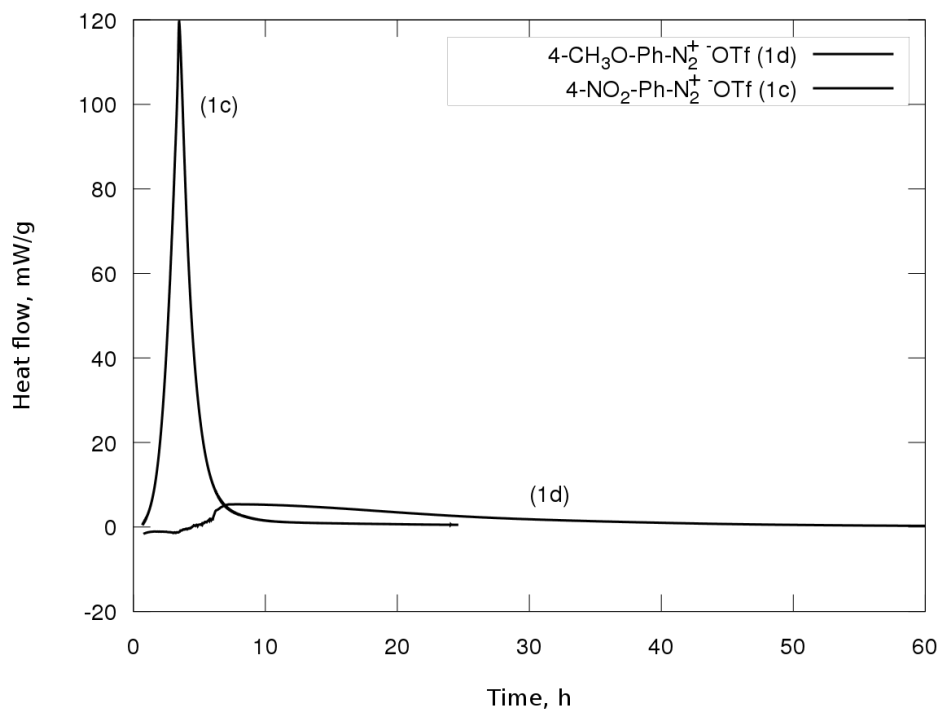


Рисунок 10. Изотермическое разложение трифлатов 4-метоксибензолдiazония **2** и 4-нитробензолдiazония **1c** при температуре 85 °C

Значительное влияние на стабильность диазониевых солей оказывает положение заместителя в бензольном кольце. Для трифлатов нитробензолдiazония наибольшее время полураспада у орто- производного **1a** – 5 ч., значительно менее стабильны мета- **1b** – 11 ч. и наименьшей стабильностью обладает трифлат пара-нитробензолдiazония **1c** - 45 ч. при 85 °C, аналогичная зависимость наблюдается при 85 °C. Сопоставляются с этим и значения максимальных тепловых эффектов. Результаты представлены в таблице 4 и рисунке 11.

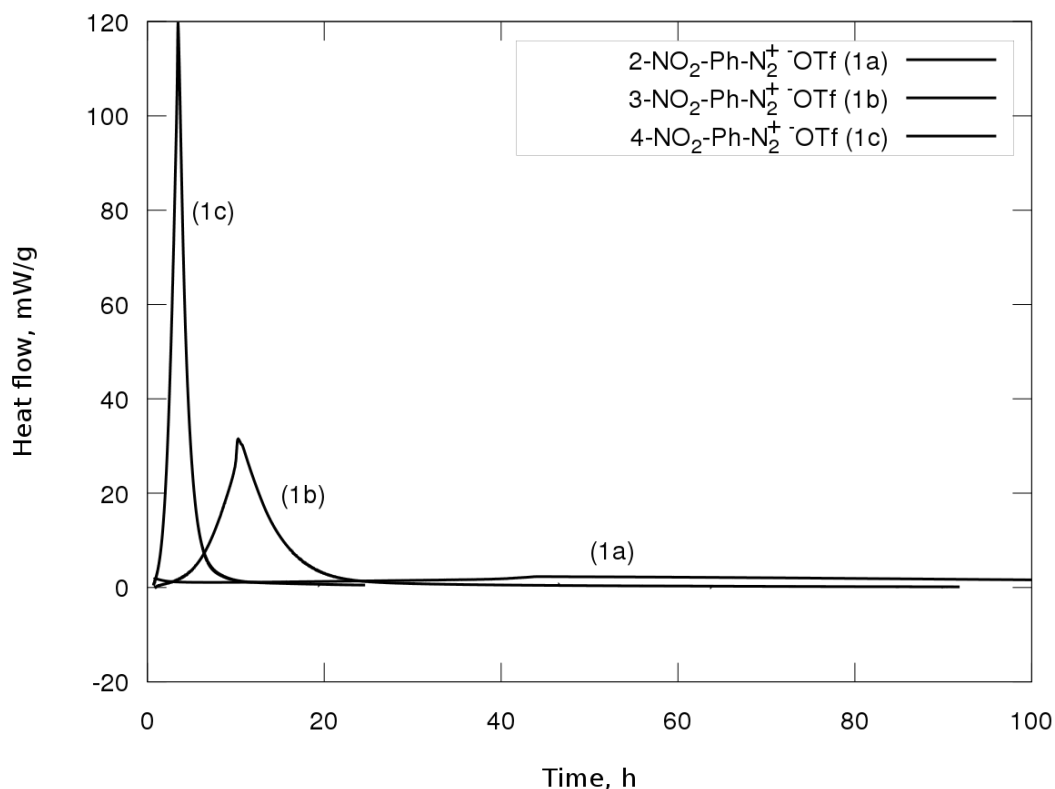


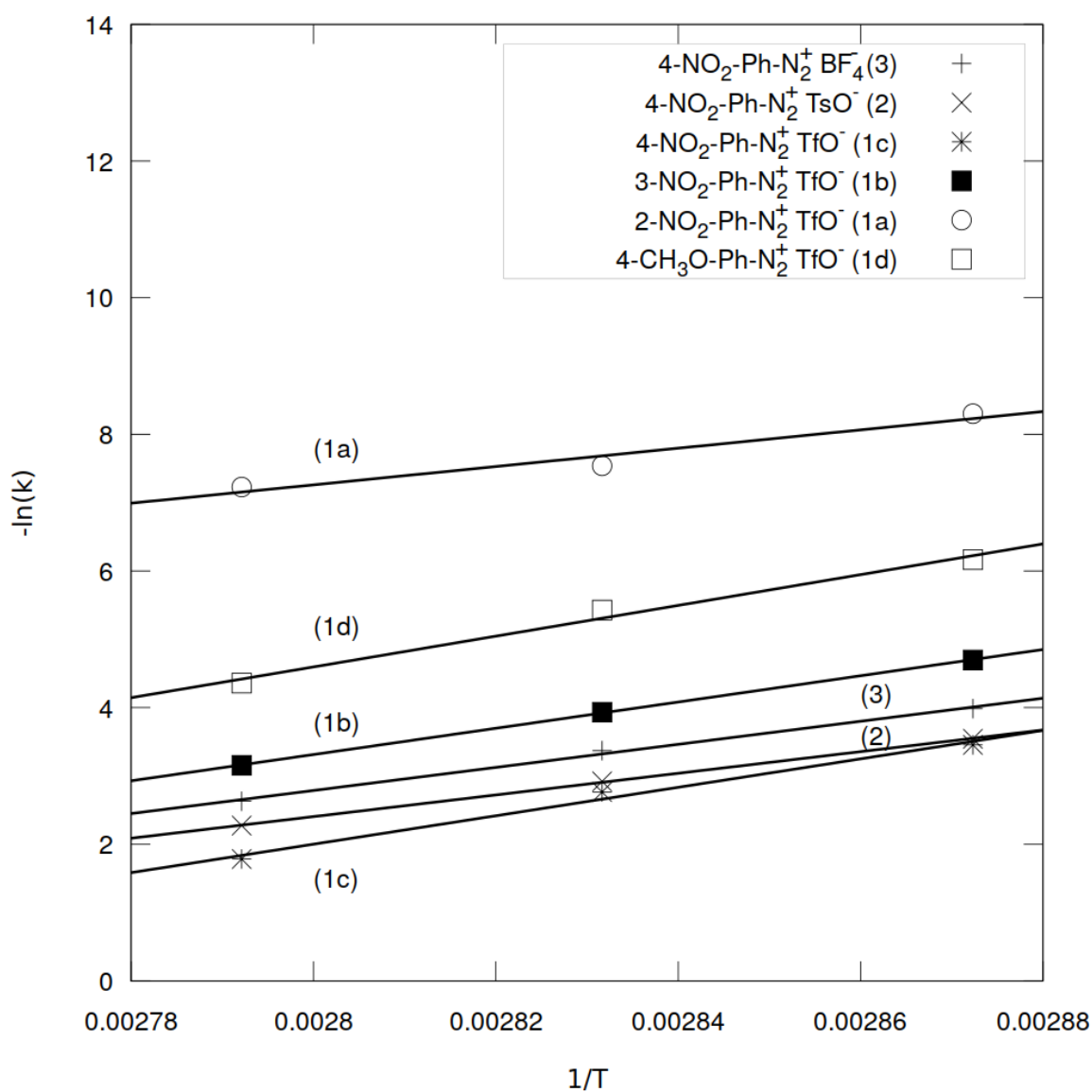
Рисунок 11. Тепловой поток при изотермическом разложении трифлатов 2-, 3- и 4-нитробензолдiazония **1a-c** при температуре 85 °C

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 в таблице 5 и графически на рисунке 12. Сравнивая значения энергий активации следует отметить, что для трифлатных солей эта величина существенно выше, чем для тозилатной и тетрафторборатной соли, аномальным является трифлат 2-нитрофенилдиазония с очень низким значением энергии активации.

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 ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ TfO ⁻ (1a) | $4.17 \cdot 10^{-7}$ | 111.4 | $1.21 \cdot 10^{-3}$ |
| 3-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ TfO ⁻ (1b) | $8.66 \cdot 10^{-7}$ | 159.7 | $1.39 \cdot 10^{-6}$ |
| 4-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ TfO ⁻ (1c) | $1.33 \cdot 10^{-6}$ | 173.0 | $5.02 \cdot 10^{-6}$ |
| 4-MeOC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ TfO ⁻ (1d) | $1.39 \cdot 10^{-8}$ | 187.1 | $2.39 \cdot 10^{-4}$ |
| 4-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ TsO ⁻ (2) | $1.39 \cdot 10^{-5}$ | 131.7 | $2.20 \cdot 10^{-5}$ |
| 4-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ BF ₄ ⁻ (3) | $5.33 \cdot 10^{-6}$ | 140.3 | $4.04 \cdot 10^{-4}$ |

Рисунок 12. Анализ Аррениуса для реакций разложения диазониевых солей **1-3**

На основе анализа Аррениуса были рассчитаны теоретические кривые разложения при нормальных условиях для исследуемых солей. Положение заместителя влияет на стабильность трифлатных солей, наибольшим периодом полураспада при 25 °С обладает трифлат 3-нитрофенилдиазония - 90 лет, наименьшим трифлат 2-нитрофенилдиазония - 25 лет (рисунок 13). Наибольшее влияние на стабильность оказывает природа противоиона (рисунок 14), близкие значения периодов полураспада при нормальных условиях имеют тозилатная - 5 лет и тетрафторборатная - 4.5 года соли 4-нитрофенилдиазония. Существенно более стабильной является трифлатная соль 4-нитрофенилдиазония 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, при 85 °С и в условиях ДСК времена разложения солей практически идентичны. 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.

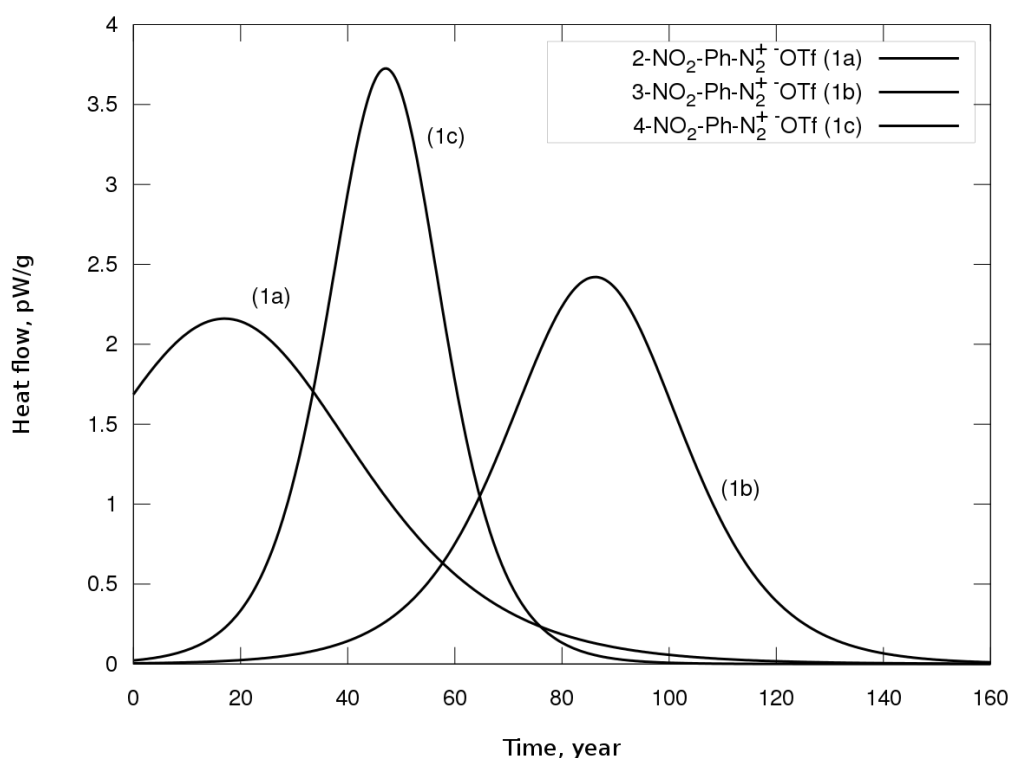


Рисунок 13. Рассчитанные кинетические кривые разложения трифлатов 2-, 3- и 4-нитробензолдиазония **1a-c** при 25 °С.

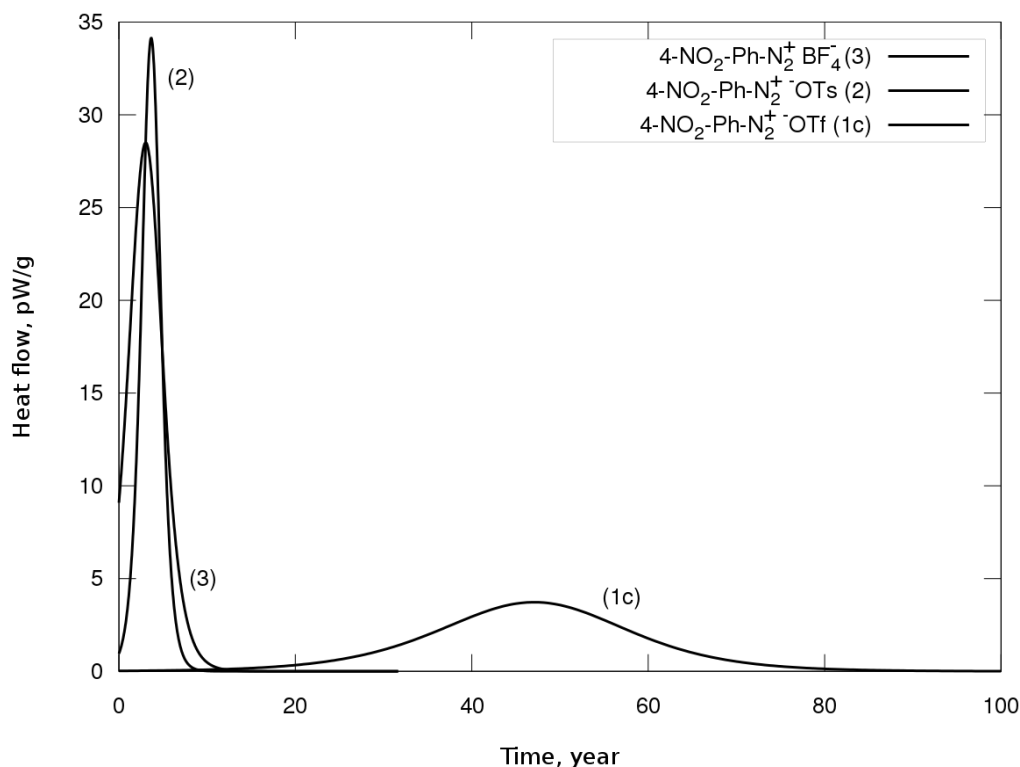


Рисунок 14. Рассчитанные кинетические кривые разложения тозилата **2**, трифлата **1c** и тетрафторбората **3** 4-нитробензолдiazония при 25 °C

GC-MS исследование продуктов термического разложения

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

Основным продуктом разложения солей **1b**, **1d** оказались соответствующие эфиры нитрофенил трифторметансульфонатов ArOTf. При разложении тозилатной соли **2** основными продуктами являются нитробензол и 1-йод-4-нитробензол. 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 diaзониевой группы на трифлат-анион не обнаружено. Следует отметить, что при разложении всех изученных солей образуются значительные количества смолообразных продуктов, не определяемых методами ГХ-МС. Хроматограммы представлены на рисунках 15-20.

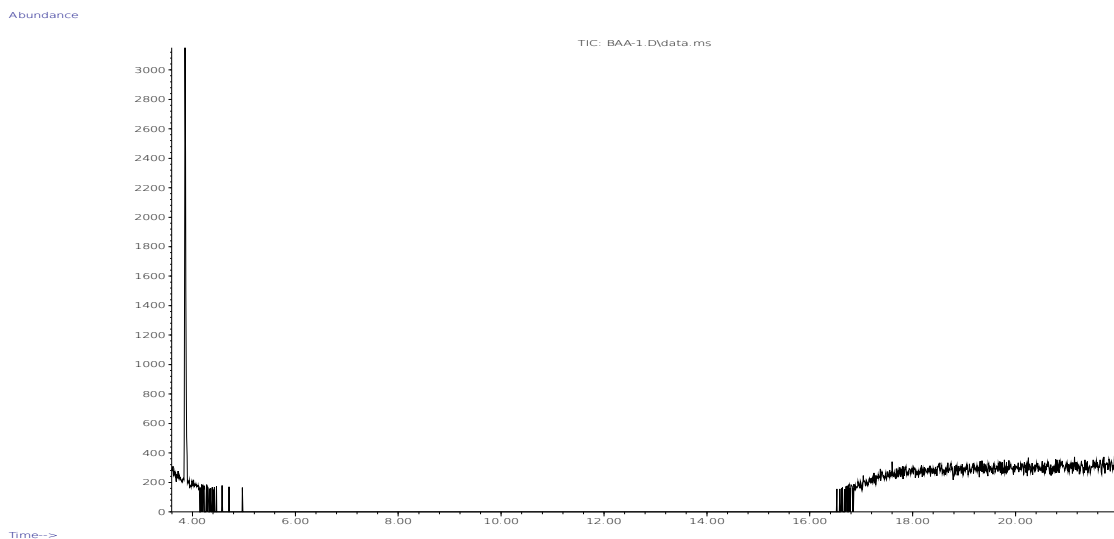


Рисунок 15. Продукты разложения соли **1a** по данным ГХ-МС.

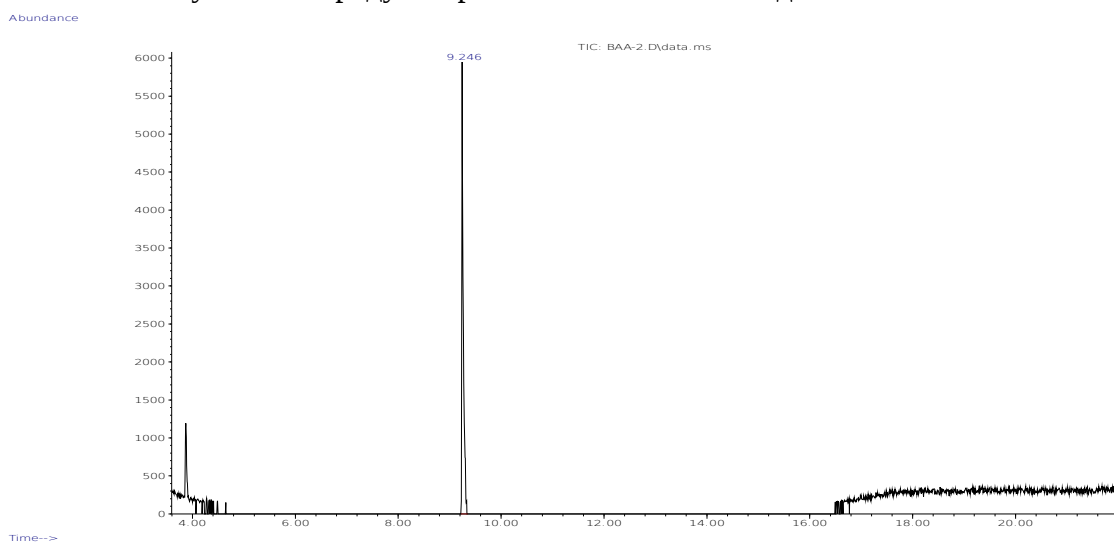


Рисунок 16. Продукты разложения соли **1b** по данным ГХ-МС. (Пик 9.246 мин. соответствует соединению $3\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OSO}_2\text{CF}_3$, рис. 21 в приложении 1)

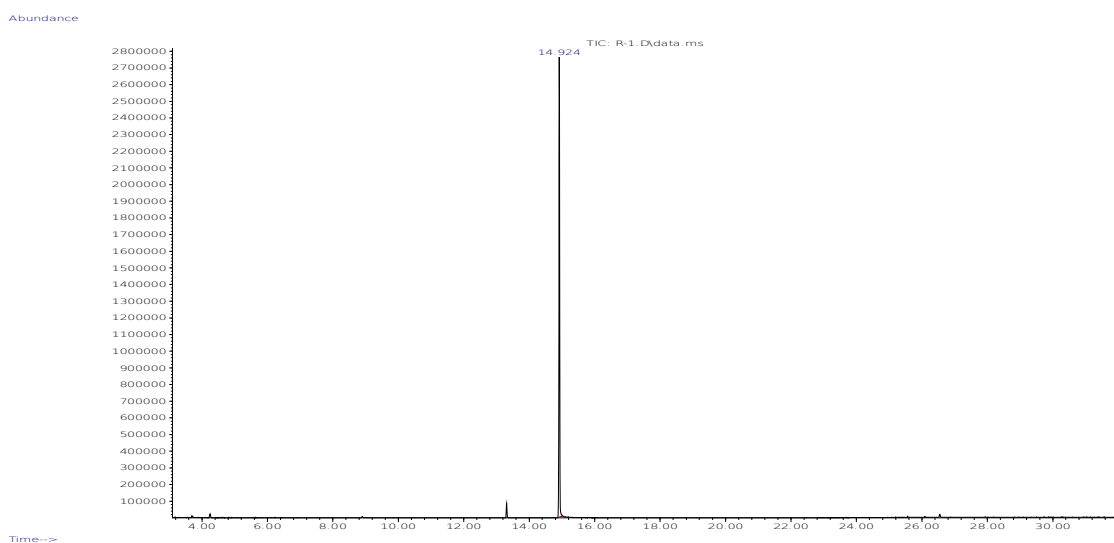


Рисунок 17. Продукты разложения соли **1c** по данным ГХ-МС. (Пик 13.314 мин. соответствует соединению $4\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OSO}_2\text{CF}_3$, 14.912 мин. 1-йод-4-нитробензолу рис. 22 в приложении 1)

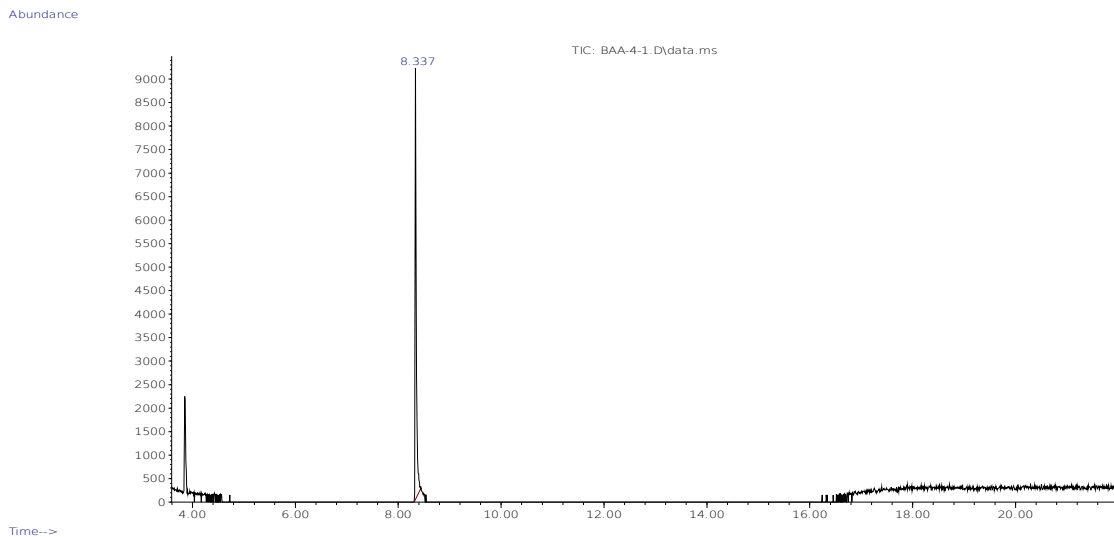


Рисунок 18. Продукты разложения соли **1d** по данным ГХ-МС. (Пик 8.337 мин. соответствует соединению $4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-OSO}_2\text{CF}_3$, рис. 23 в приложении 1)

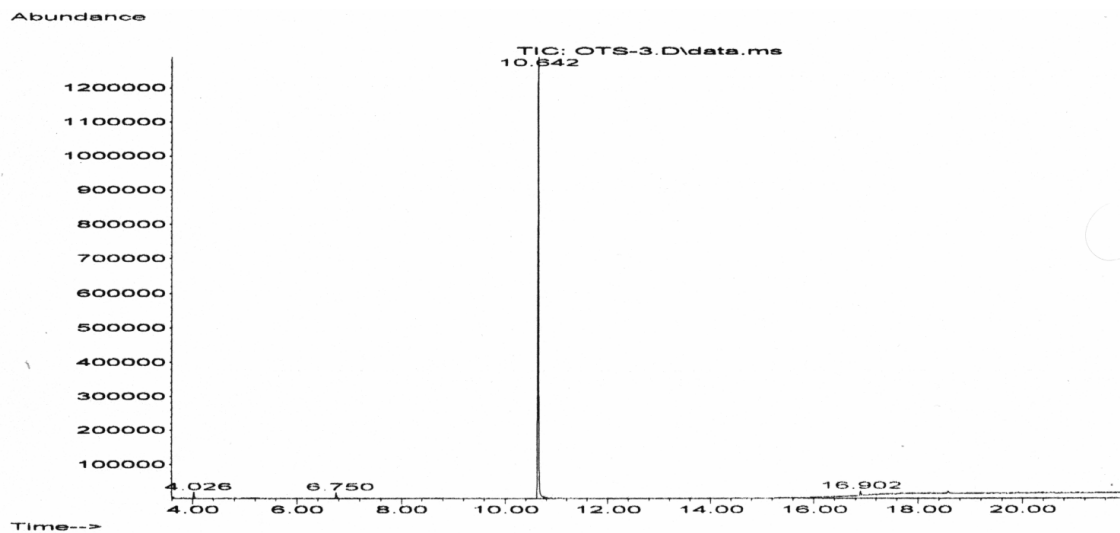


Рисунок 19. Продукты разложения соли **2** по данным ГХ-МС. (Пик 6.750 мин. соответствует 1-фтор-4-нитробензолу, 10.642 мин. 1-йод-4-нитробензолу, рис. 24 в приложении 1)

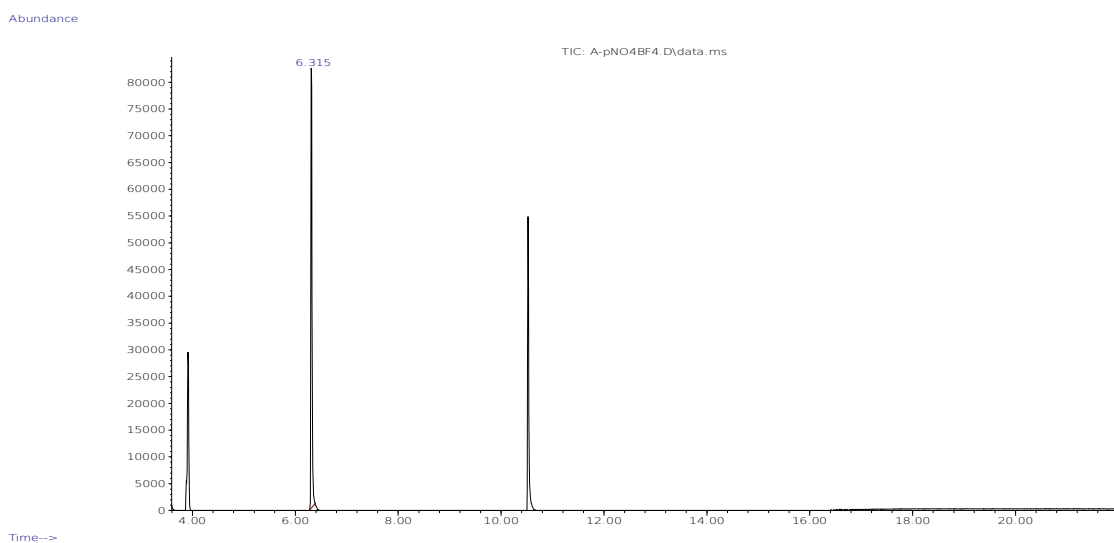


Рисунок 20. Продукты разложения соли **3** по данным ГХ-МС. (Пик 6.307 мин. соответствует 1-фтор-4-нитробензолу, 10.515 мин. 1-йод-4-нитробензолу, рис. 25 в приложении 1)

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 diazonиевой группы на анионы, декартовы координаты всех соединений и вычисленные термодинамические функции даны в приложении 2. Основными продуктами для трифлатов **1a-c** и тозилата **2** выбраны эфиры соответствующих кислот и замещенных фенолов, а при разложении тетрафторбората **3** - 1-фторнитробензол. Расчетные и экспериментальные термодинамические параметры реакций представлены в таблицах 6, 7. Исходя из вышеприведенных данных ТГА, 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 6

Расчётные термодинамические параметры реакций разложения diazonиевых 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 | $2\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \cdot \text{OTf} \rightarrow 2\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OTf} + \text{N}_2$ | -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 | $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \cdot \text{BF}_4 \rightarrow 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{F} + \text{BF}_3$ | 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 |

Экспериментальные и расчётные значения энтальпии разложения диазониевых солей

| Реакция | Теоретическое | Потоковая калориметрия | | | ТГ/ДСК |
|--|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------|
| | ΔH_{298} , 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 | -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 | -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 | -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 | -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 | -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 | -173 | -156 | -147 | -54.3 |

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

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>

Приложение 1. Спектры основных продуктов разложения ДС

Abundance

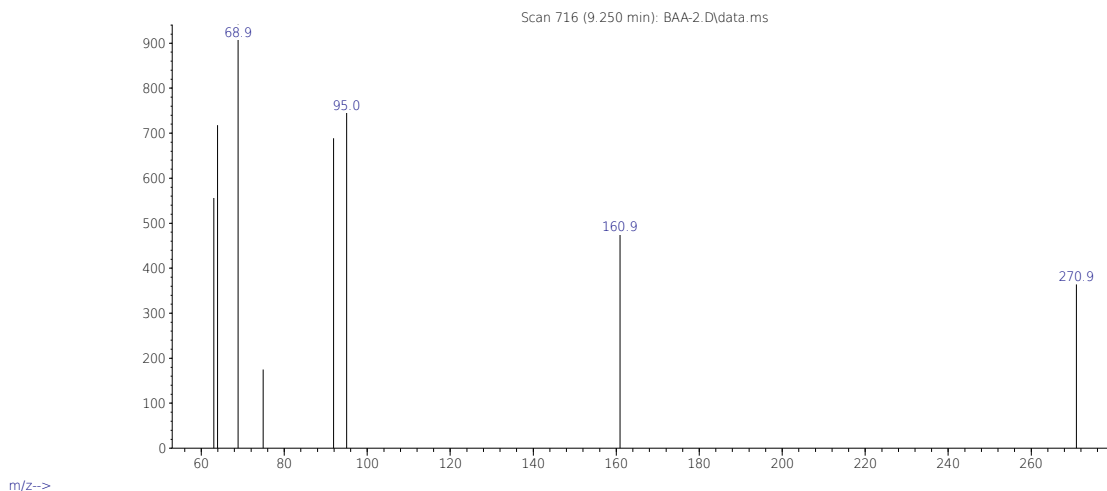
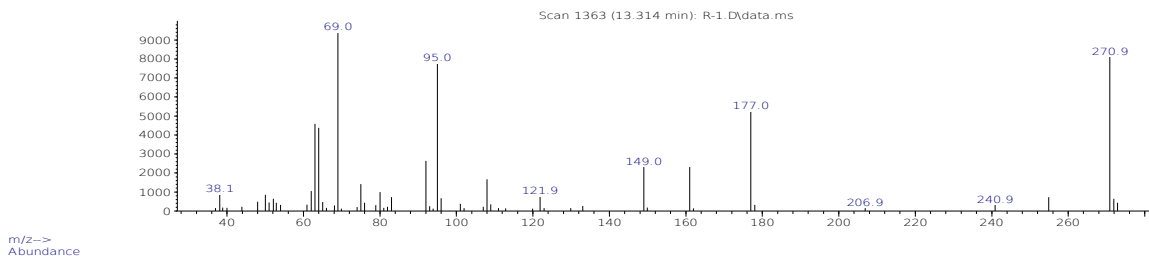
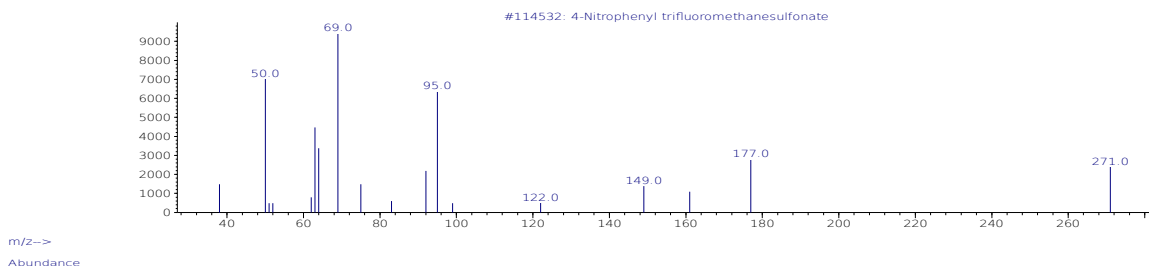


Рисунок 21. Основной продукт разложения соли **1b** по данным ГХ-МС, совпадает со спектром 3-NO₂-C₆H₄-OSO₂CF₃ M/Z: 271, 161, 95, 92, 69, 64.

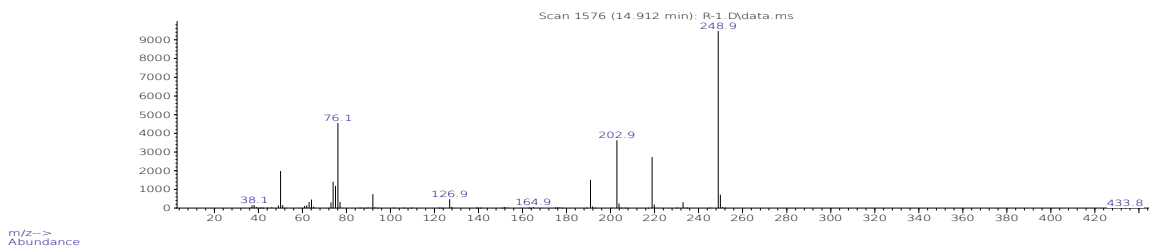
Abundance



Abundance



Abundance



Abundance

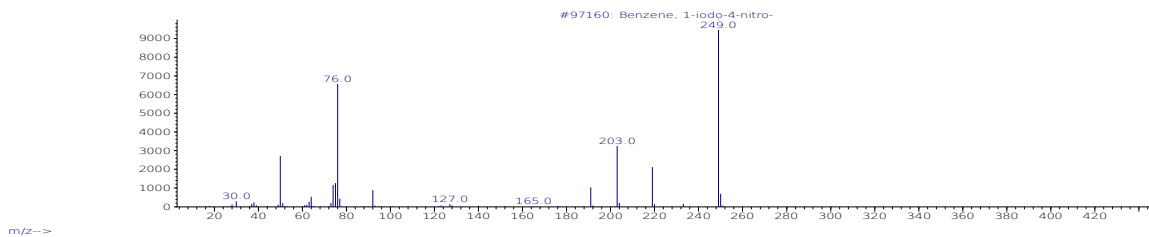


Рисунок 22. Основные продукты разложения соли **1c** по данным ГХ-МС, совпадают со спектром 4-NO₂-C₆H₄-OSO₂CF₃ M/Z: 271, 177, 95, 69 и спектром 1-йод-4-нитробензола M/Z: 249, 203, 76.

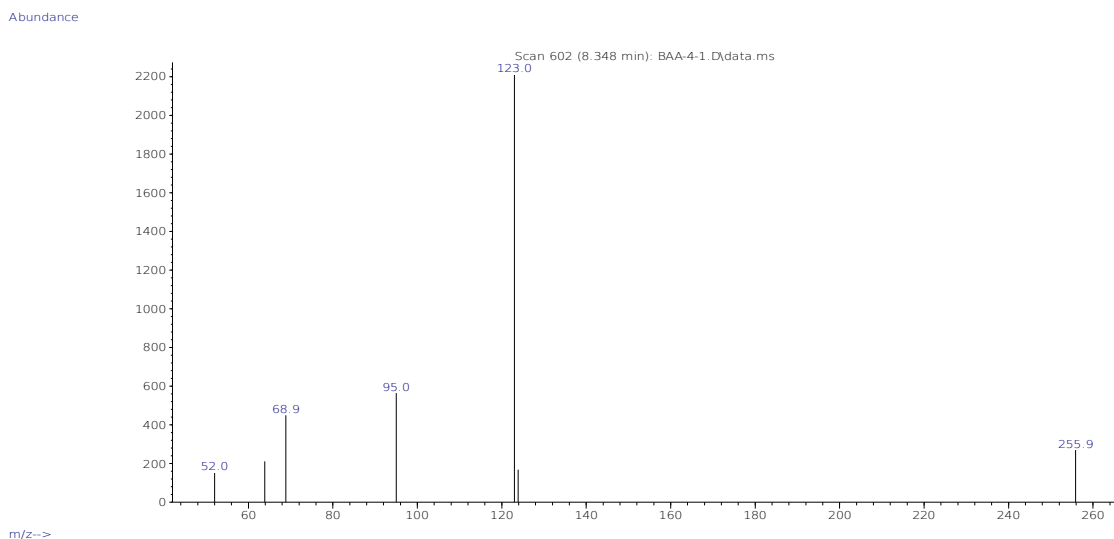


Рисунок 23. Основной продукт разложения соли **1d** по данным ГХ-МС, совпадает со спектром 3-CH₃O-C₆H₄-OSO₂CF₃ M/Z: 256, 123, 69, 52.

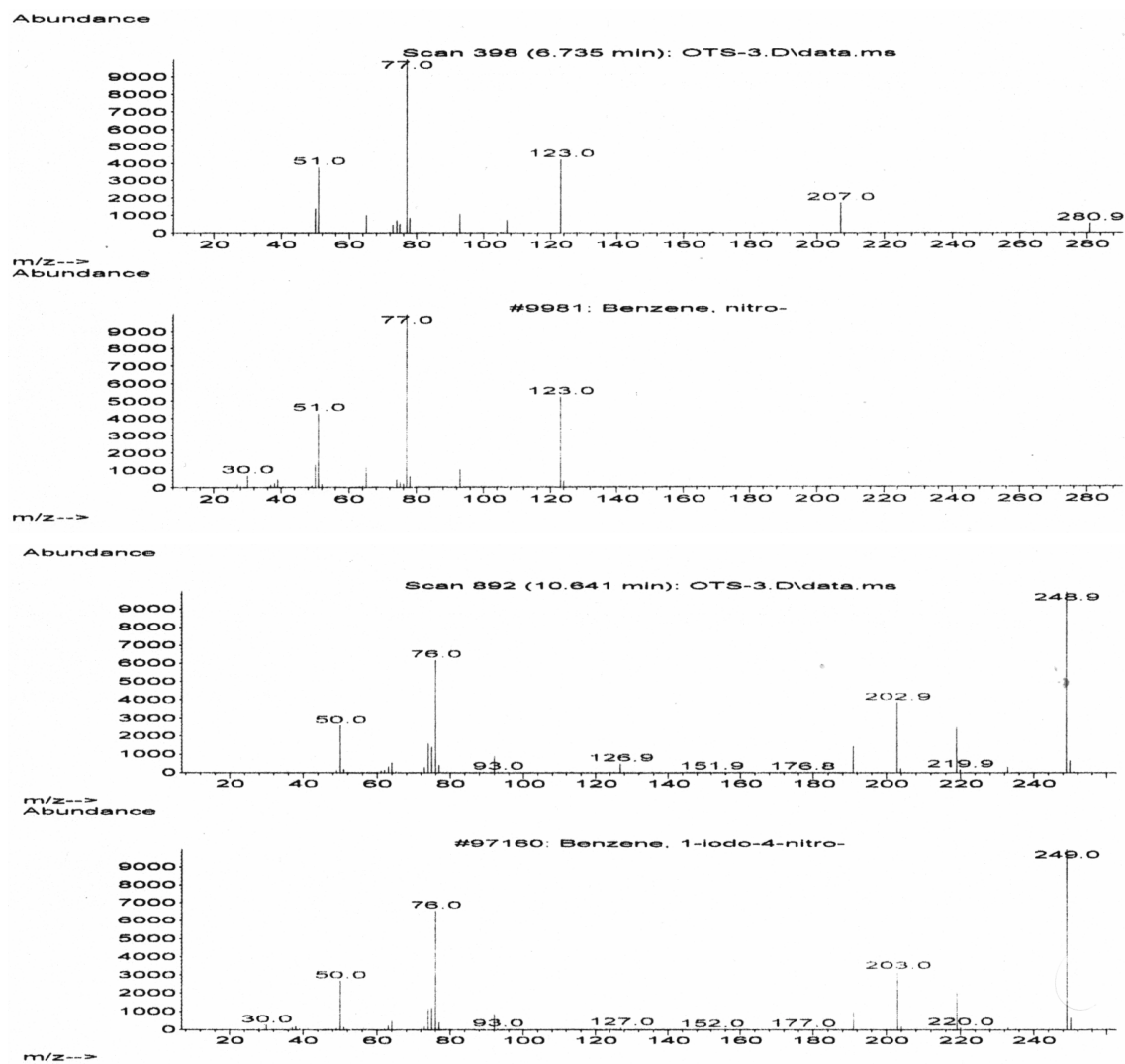


Рисунок 24. Основные продукты разложения соли **2** по данным ГХ-МС, совпадают со спектрами нитробензола M/Z: 123, 77, 51 и 1-йод-4-нитробензола M/Z: 249, 203, 76, 50.

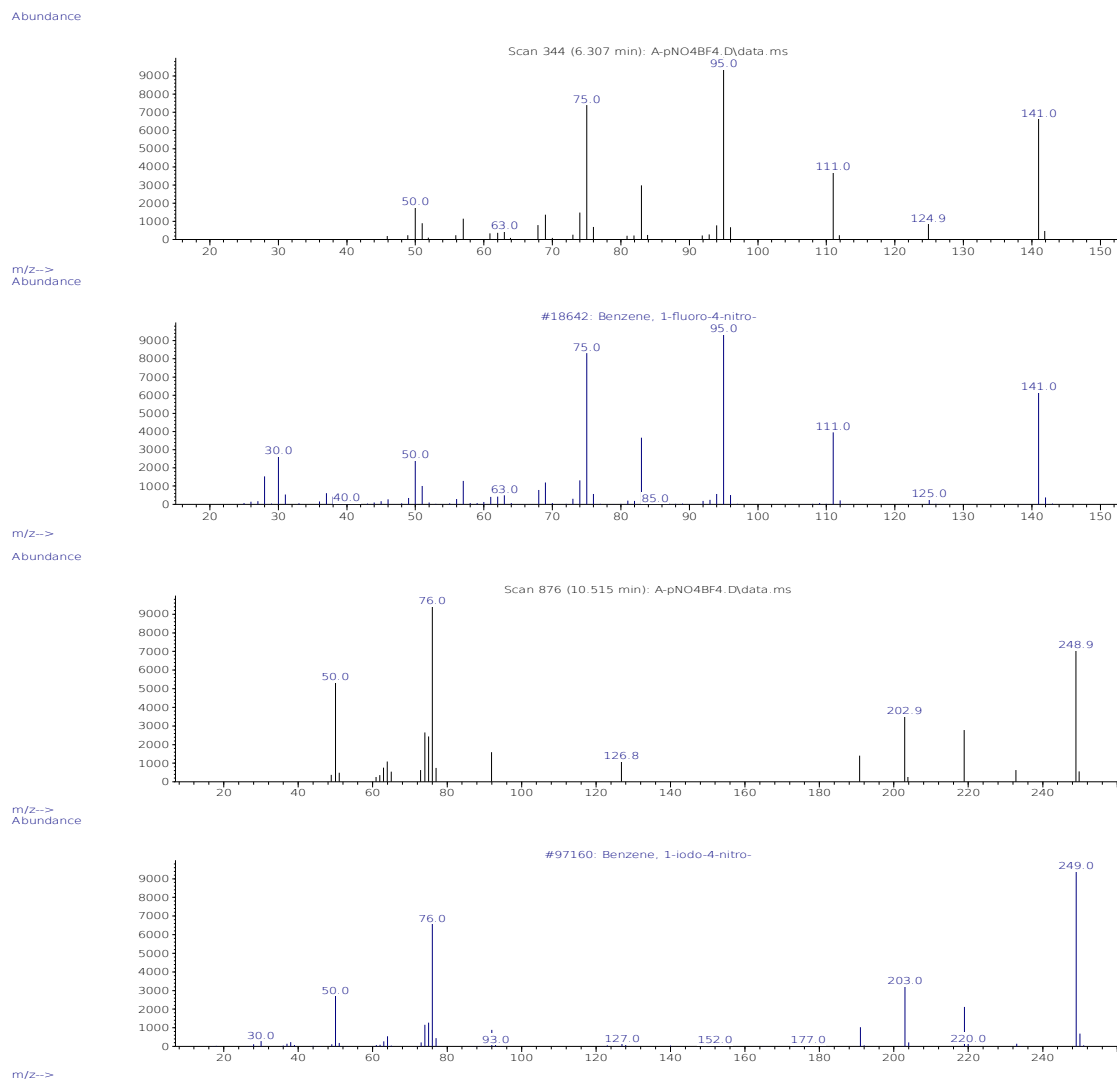


Рисунок 25. Основные продукты разложения соли **3** по данным ГХ-МС, совпадают со спектрами 1-фтор-2-нитробензола М/З: 141, 111, 95, 75, 50 и 1-йод-4-нитробензола М/З: 249, 203, 76.

Приложение 2. Результаты квантовохимических расчетов