

# Масс спектрометрия арендиазоний трифлатов, тозилатов и тетрафторборатов. Влияние противоионов на стабильность арендиазония.

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

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

<sup>2</sup>The Kizhner Research Center, National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia, 634050 Tomsk, Russia

## Abstract

Впервые были получены масс спектры арендиазоний тозилата, трифлатов и тетрафторбората. В спектрах присутствуют продукты азосочетания и полимеризации, предложены механизмы этих процессов, рассчитана энергетика и строение интермедиатов. Для наблюдаемых катионов и кластерных частиц исследована фрагментация при различных энергиях. Обнаружено явление стабилизации диазониевых частиц в присутствии трифлатных и тозилатных анионов. Проведено квантово химическое исследование энергии отщепления азота. Расчет энергии и структуры образующихся солевых кластеров в газовой фазе показал, что в их образовании кроме ионного взаимодействия вносят вклад водородные связи, что обуславливает высокую энергию связывания. Впервые предложен механизм стабилизации диазониевых катионов в присутствии анионов, за счет хелатного эффекта.

## 1. Introduction

Ароматические диазониевые соли (DS) являются важнейшими и широко применяемыми реагентами в органическом синтезе и промышленности [1]. DS используются для получения сложных продуктов органического синтеза, инициации полимеризации, модификации поверхностей и наноматериалов [2]. Однако, многим DS присущи такие недостатки, как взрывоопасность и малая устойчивость при фото облучении, нагреве и механическом воздействии в сухом твердом состоянии [7,8]. Эти недостатки сдерживают масштабы и ограничивают сферы применения DS. Многие из этих веществ опасны при хранении и транспортировке. Стабильность DS связана с как электронным строением и свойствами самого диазониевого катиона, так и природой противо-иона и характером их взаимодействия. В настоящее время вопрос стабильности мало исследован и требует дальнейшего более глубокого изучения теоретическими и экспериментальными методами.

Давно известно, что солянокислые растворы арендиазоний хлоридов могут быть «стабилизированы» добавками нафталинсульфо-кислоты. 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 арендидазоний 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 получаются из доступного сырья, обладают высокой «диазониевой» активностью и с успехом используются для галоид-дедизонирования [3,4a-e] и введение в арены изотопа  $^{18}\text{F}$  [4f], для получения ароматических азидов [4g], проведения azo-coupling с этил  $\alpha$ -метилацетоацетатом [5a], замещении диазониевой группы на триэтоксисилильную [5b], Cu- и Pd-catalyzed арилирования 5c,d]. Кроме того, арендидазоний тозилаты оказались удобными агентами ковалентной прививки ароматических групп к поверхностям карбонизированных наночастиц металлов [5e] и графену [5f]. Влияние противоиона, причина и механизм повышения стабильности тозилатов и трифлатов остаются недостаточно изученными. Мы впервые предложили механизм объясняющий эффект стабилизации арендидазониевых катионов в присутствии трифлат и тозилат анионов.

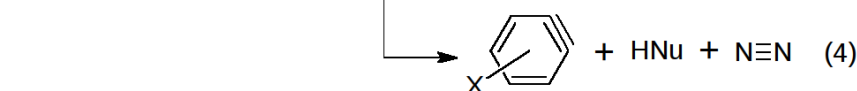
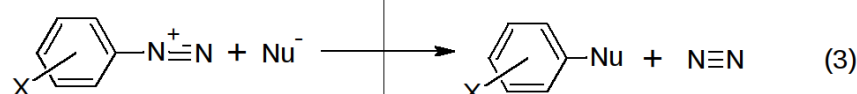
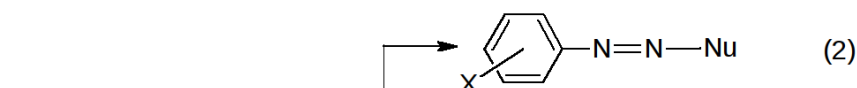
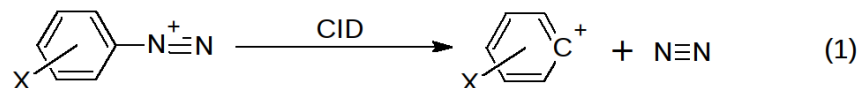
Масс-спектрометрия - один из высокоточных экспериментальных методов, позволяющих изучать ионы в газовой фазе или вакууме, оценить их стабильность, пути распада и взаимодействие с другими частицами. Классический метод ГХ-МС мало применим для диазониевых солей вследствие ионного характера этих соединений и малой стабильности при ионизации электронным ударом. Наиболее подходящим методом для изучения этих объектов является метод ВЭЖХ-МС при ионизации электроспреем, который широко используется для изучения механизмов органических реакций в газовой фазе [2n, 3n, 5n, 9n, 34n].

В настоящее время опубликованы лишь две работы по изучению DS методом LC-MS [22n, 15n]. В этих исследованиях авторы не ставили задачи описать влияние противоиона. Нам впервые удалось изучить фрагментацию кластерных частиц при различных энергиях, соотношение интенсивностей прекурсора и осколков несет ценную информацию о прочности и позволяет оценить влияние противоиона на стабильность диазониевых катионов.

По данным авторов [22n] первой стадией и основным путем фрагментации диазониевых катионов и диазотатов является отщепление молекулярного азота. В работе представлены спектры фрагментации при различных напряжениях на скиммере. Мы имели возможность наблюдать поведение катионов в более прямом эксперименте с использованием ячейки соударений, где после изоляции выбранного катиона прекурсора, можно точно регулировать энергию воздействия на частицы. Есть ряд работ, где метод ESI LC-MS использован для изучения азобензолов [5n, 13n, 17n], где также происходят процессы фрагментации с отщеплением азота. Следует отметить, что процесс отщепления азота от диазониевого катиона является равновесным и происходит даже в твердой фазе, что показано в работе с использованием меченных атомов  $\text{N}^{15}$  [21n]. В исследовании выявлено, что изотопный эффект не чувствителен к природе и положению заместителей в ароматическом кольце. Разница в энергии активации для разложения  $^{14}\text{N}$  и  $^{15}\text{N}$  изотопно-меченных диазониевых солей составляет 32 кал/моль.

В работе [15n] изучено поведение тетрафторборатных пара замещенных производных фенилдиазония в экспериментах с использованием ионизации электроспреем. Авторами

проведен анализ взаимодействий и превращений, происходящих между молекулами нуклеофилов и фенильными катионами в газовой фазе. В статье рассматривается явление образования кластерных частиц содержащих несколько катионов и тетрафторборат ионов. Показано также, что характеристики МС 2-нитробензолдiazоний тетрафторбората отличаются от других изученных ДС. Авторы предложили основные схемы процессов происходящих с участием diaзониевых катионов:



Целью нашей работы было изучение свойств перспективных тозилатных и трифлатных солей в экспериментах на масс-спектрометре с ионизации электроспреем для сравнения стабильности diaзониевых катионов в газовой фазе на основе их масс спектров второго уровня при различных энергиях. Также было важно провести квантово-химическое исследование стабильности катионов и сопоставить результаты с экспериментом, что прояснит влияние природы и положения заместителей на прочность катионов. Отдельный интерес представляло квантовохимическое исследование процессов происходящих при отщеплении азота от 2-нитрофенилдиазония, чтобы детально описать особенности фрагментации этого катиона.

Другой задачей было изучение фрагментации кластерных ионов в масс спектрометре в зависимости от энергии соударений с целью оценки влияния природы противоиона на процесс фрагментации diaзониевых частиц. В теоретической части этого исследования мы провели квантово-химическое исследование энергетики процессов образования кластеров, чтобы описать характеристики процесса фрагментации ДС. Так же интерес представляет пространственное строение кластерных катионов и сравнение параметров химических связей с рентгеноструктурными данными для ДС в твердой фазе [7п, 1с, 36п].

Эти дополнительные экспериментальные и теоретические исследования позволяют расширить понимание закономерностей и причин повышенной стабильности трифлатных и тозилатных солей diaзония.

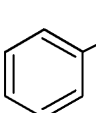
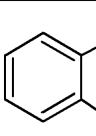
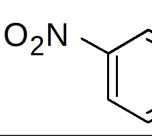
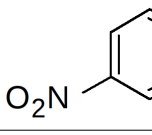
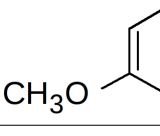
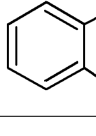
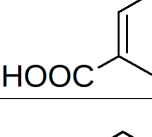
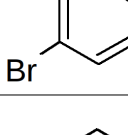
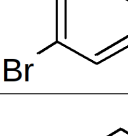
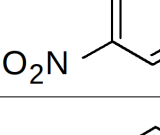
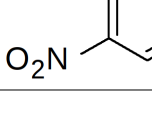
Кроме научных результатов, это исследование может быть важным для развития новой технологии синтеза с применением препаративного электроспрея [1р-4р].

Для исследований мы синтезировали ряд ДС с вариацией заместителей различной природы (метокси, нитро, бром, карбокси) и их положения в кольце (таблица 1). Бром-

производные удобны тем, что имеют специфический изотопный профиль позволяющий идентифицировать продукты фрагментации.

Таблица 1.

Получение арендиазониевых солей

формула	№	Название	Методика
	1a	<b>Benzenediazonium trifluoromethanesulfonate</b>	[1s]
	1b	<b>2-Nitrobenzenediazonium trifluoromethanesulfonate</b>	[1s]
	1c	<b>3-Nitrobenzenediazonium trifluoromethanesulfonate</b>	[1s]
	1d	<b>4-Nitrobenzenediazonium trifluoromethanesulfonate</b>	[1s]
	1e	<b>4-Methoxybenzenediazonium trifluoromethanesulfonate</b>	[1s]
	1f	<b>2-Carboxybenzenediazonium trifluoromethanesulfonate</b>	???
	1g	<b>4-Carboxybenzenediazonium trifluoromethanesulfonate</b>	[1s]
	1h	<b>4-Bromobenzenediazonium trifluoromethanesulfonate</b>	???
	1i	<b>2-Carboxy-4-bromobenzenediazonium trifluoromethanesulfonate</b>	???
	2	<b>4-Nitrobenzenediazonium tosylate</b>	This article
	3	<b>4-Nitrobenzenediazonium tetrafluoroborate</b>	???

## 2. Experimental section

### 2.1. Получение diazonиевых солей

Арен diaзоний трифлаты (1a-i) были синтезированы по методу описанному в работе [1s]. Характеристики полученных солей приведены в приложении 1.

#### **4-Nitrobenzenediazonium tosylate (2) был синтезирован по методике:**

В 5 мл ледяной уксусной кислоты растворяли 0.928 г (5.4 mmol) *p*-TsOH и 0.553 г (4.0 mmol) *p*-nitroaniline. К раствору при перемешивании по каплям прибавляли 0.6 мл (4.8 mmol) butyl nitrite при температуре 0-5 °C. Реакционную массу перемешивали при 10-15 °C в течение 20 мин до исчезновения пятна анилина на ТСХ (элюент гексан-EtOAc 3:2). К реакционному раствору прибавляли 200 мл эфира, отфильтровывали осадок соли 2, промывали эфиром и высушивали в вакууме при комнатной температуре 48 часов. Yield, 1.4 g (90%), mp 132 °C (lit <sup>3</sup> 132 °C).

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

**4-Nitrobenzenediazonium tetrafluoroborate (3)** получен по методу [???].

### 2.2. Масс спектрометрия растворов солей

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). Спектры APCI оказались мало информативными. Для элюирования использовали изократический режим ацетонитрил:вода 50:50. 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 — 0, 0.01, 0.1, 1, 10, 20, 40 эВ. Для исследования готовили 1% растворы diazonиевых солей в смеси вода:ацетонитрил 50:50. Инжекция 5 мкл.

Для обработки и интегрирования масс-спектров использован программный комплекс OpenMS 2.0 [5f, 6f]. Отдельно производилось интегрирование спектров первого и второго уровня по каждому прекурсор. Для анализа спектров использовалась база данных фрагментов масс-спектров METLIN [2f, 3f].

### 2.3. Квантовохимические расчеты

Расчеты термодинамики распада diazonиевых катионов с отщеплением азота выполнялись методом DFT Unrestricted и Restricted B3LYP в базисе aug-cc-pVDZ с помощью программного комплекса Gaussian 09 [1f]. Для всех систем рассчитан теоретический ИК-спектр, отсутствие отрицательных частот доказывает стационарный характер оптимизированных структур. Для моделирования diazonиевых катионов и химических реакций с их участием эффективно использование DFT методов [26n-29n, 33n]. Следуя

рекомендациям авторов [29n], учитывалась возможность существования арильных катионов как в синглетном, так и в триплетном состоянии.

Для 2-нитробензол диазоний катиона выполнено сканирование энергии в процессе возрастании длины связи C-N и отщеплении азота. Расчет произведен с использованием квантовохимического программного комплекса ORCA-3.0.2. [6f] методом R-B3LYP в базисе aug-cc-pVDZ.

Оптимизация геометрии и расчет термодинамики структур кластерных катионов произведен методом R-B3LYP с использование базиса 6-31G(d,p). Определена термодинамика в газовой фазе для процессов взаимодействия катион - анион и для процессов присоединения катиона к нейтральной молекуле.

Для обработки данных и построения графических зависимостей было использовано открытое программное обеспечение - gnuplot 5.0 [7f].

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Масс спектры растворов солей диазония

Полученные масс-спектры растворов диазониевых солей (рисунок 1-11) показали, что для всех исследуемых соединений характерное наличие кластерных ионов содержащих  $n+1$  диазониевый катион и  $n$  - анионов. Во всех спектрах наблюдается набор линий с шагом, равным молекулярной массе соответствующей соли. Интенсивность каждой из линий от числа  $n$  носит индивидуальный характер и зависит от природы катиона и аниона, так называемых «магических чисел». Похожая, но не идентичная картина наблюдалась в МС арендиазоний тетрафторборатов по данным авторов [15f]. Числа соответствующие наиболее интенсивным линиям представлены в таблице 2.

Таблица 2.

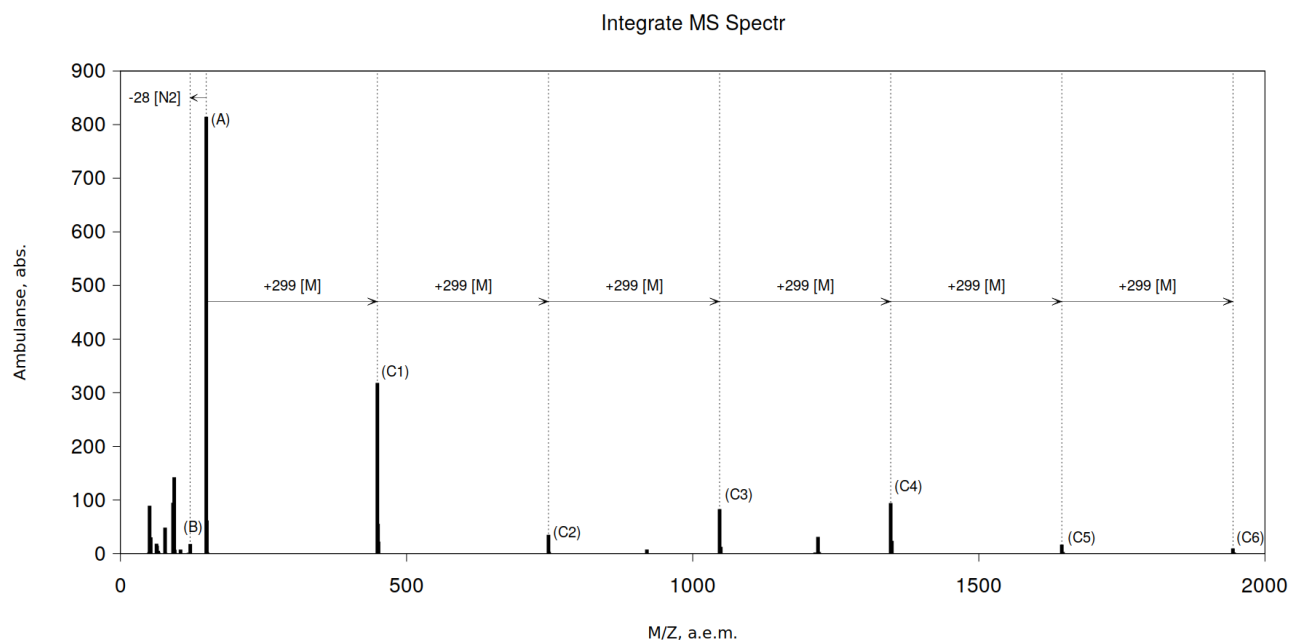
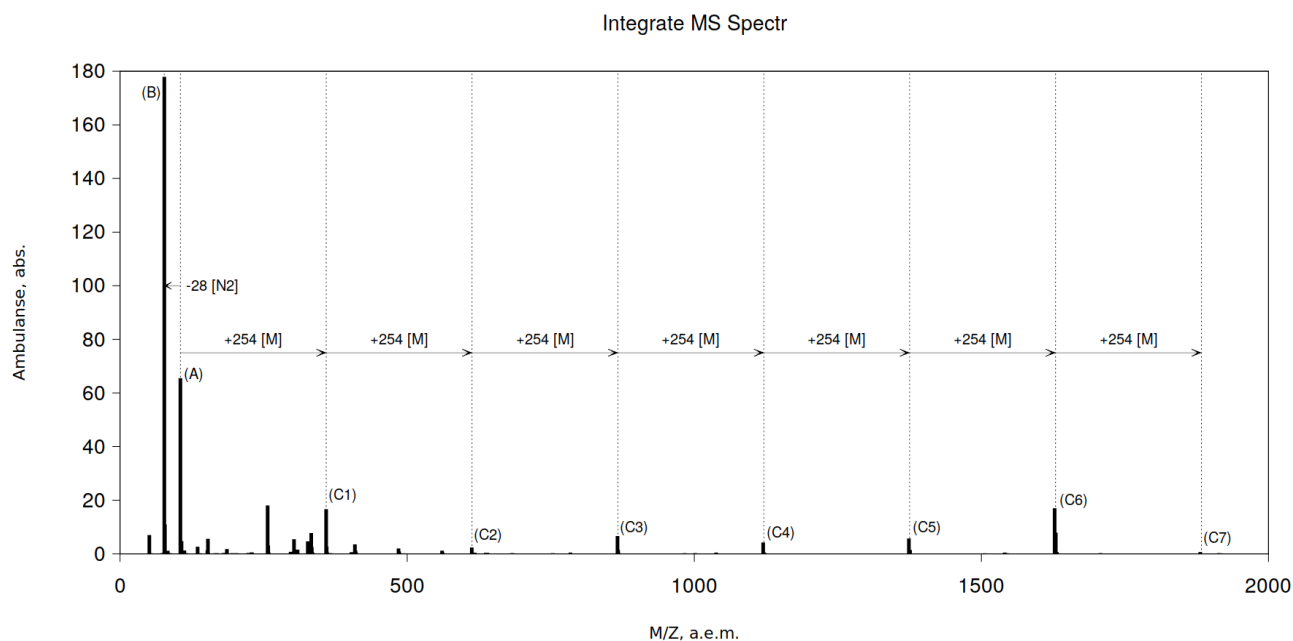
Наблюдаемые «магические числа» для изученных солей диазония.

Соединение	Магические числа	Соединение	Магические числа
1a	1, 3, 5, 6	1g	1
1b	1, 3, 4	1h	1
1c	1, 3, 4	1i	1
1d	1, 3, 4	2	2, 3, 5
1e	1, 3, 4, 5	3	1, 4
1f	5, 6		

На наш взгляд «магические числа» связаны с координационным числом аниона (количество атомов фтора) - для тетрафторбората  $\text{BF}_4^-$  - наиболее устойчивы  $n=4$ . Для тозилатов и трифлатов наиболее часто встречаются 3,6 - что кратно числу атомов кислорода сульфогруппы. На прочность и геометрию кластеров вероятно влияют стерические факторы, особенно для орто замещенных производных. Существенным является и образование водородных связей при взаимодействии диазониевых катионов с анионом.

Кроме масс диазониевого катиона и кластерных частиц на спектрах присутствуют линии арильных катионов (за исключением трифлата 2-нитрофенилдиазония), что доказывает ожидаемый разрыв C-N связей. В процессе ионизации электроспреем происходит частичный распад диазониевых катионов.

Интересным фактом является полное отсутствие масс соответствующих потере азота комплексными частицами. Таким образом, наличие аниона в кластере стабилизирует диазониевые катионы.



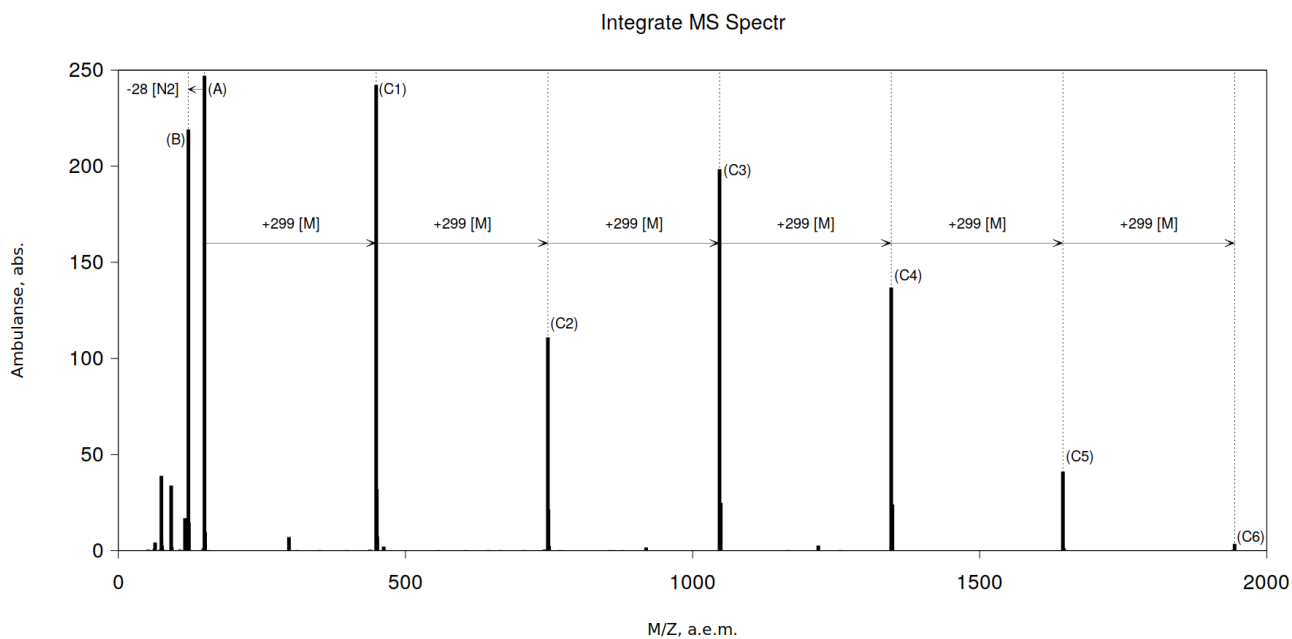


Fig. 3. ESI/MS of the (1c) in the positive mode.

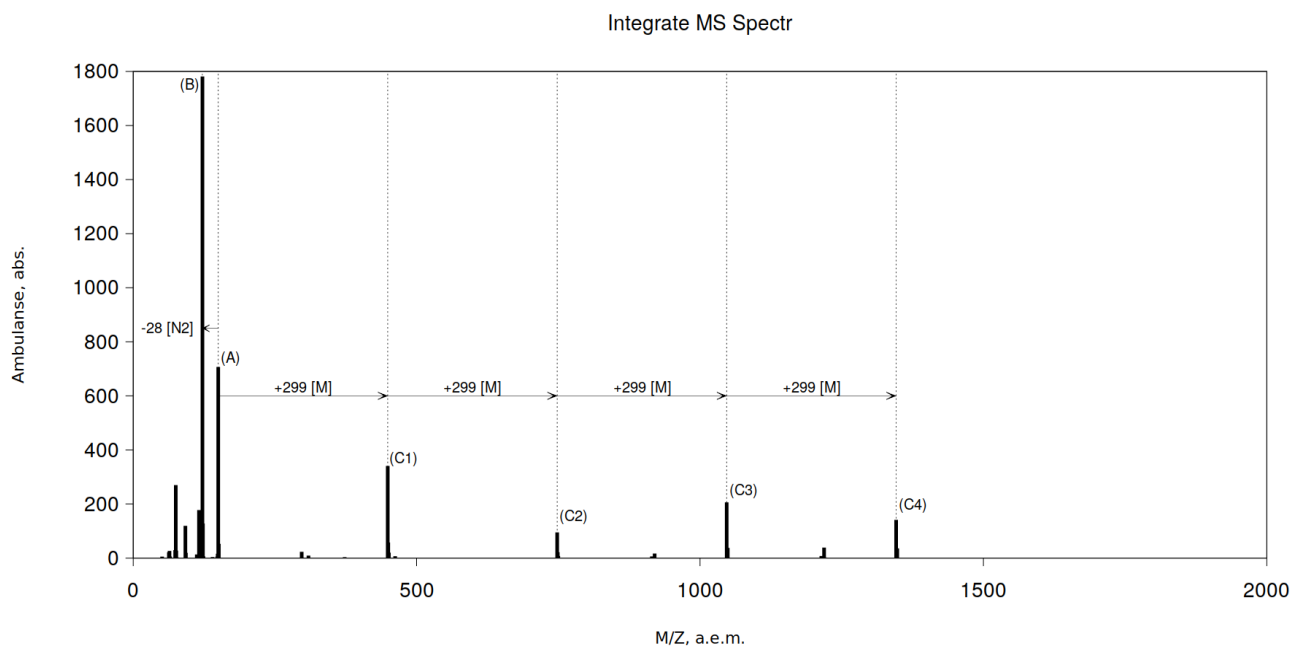


Fig. 4. ESI/MS of the (1d) in the positive mode.



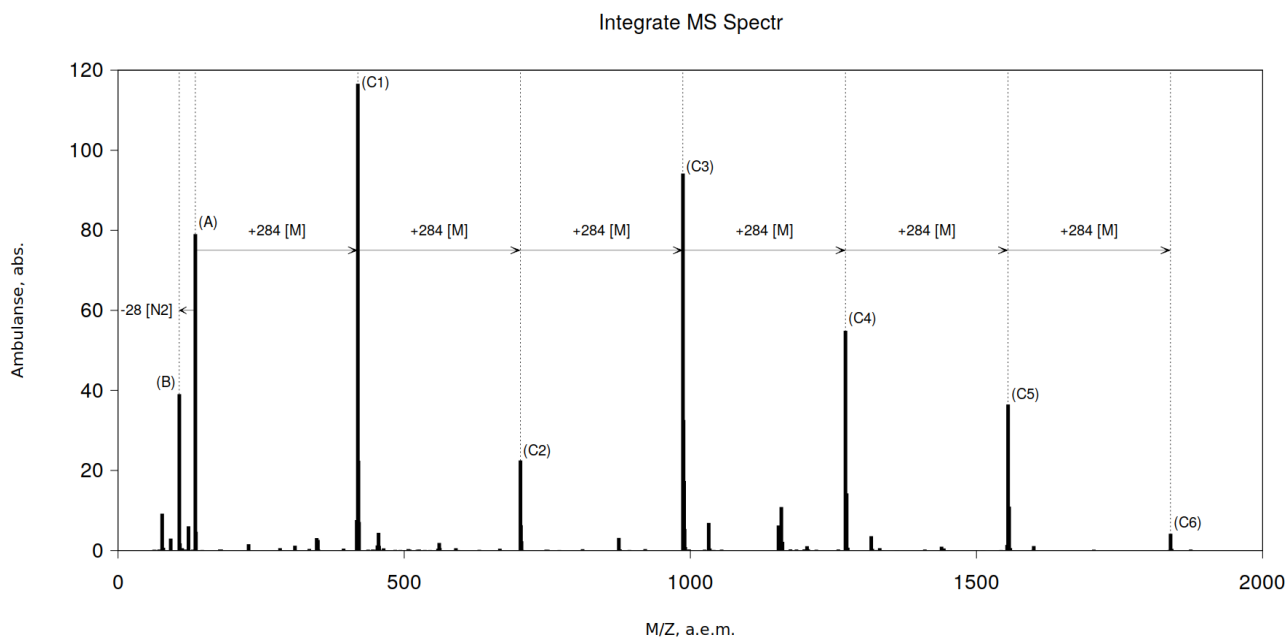


Fig. 5. ESI/MS of the (1e) in the positive mode.

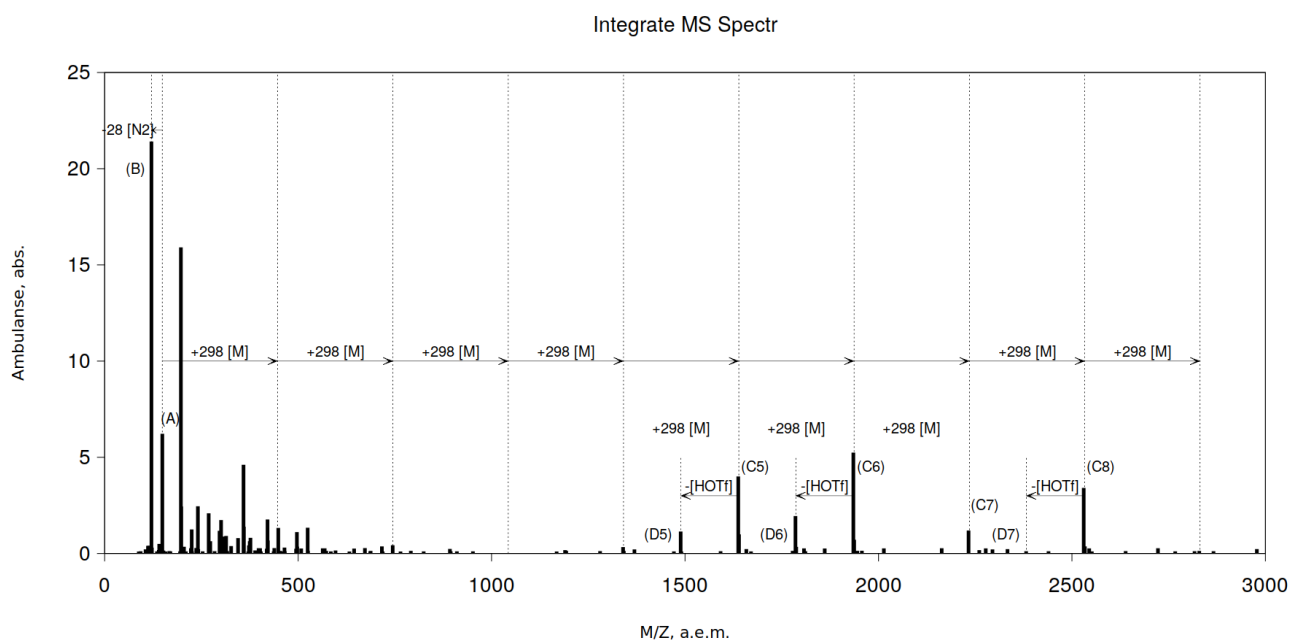


Fig. 6. ESI/MS of the (1f) in the positive mode.

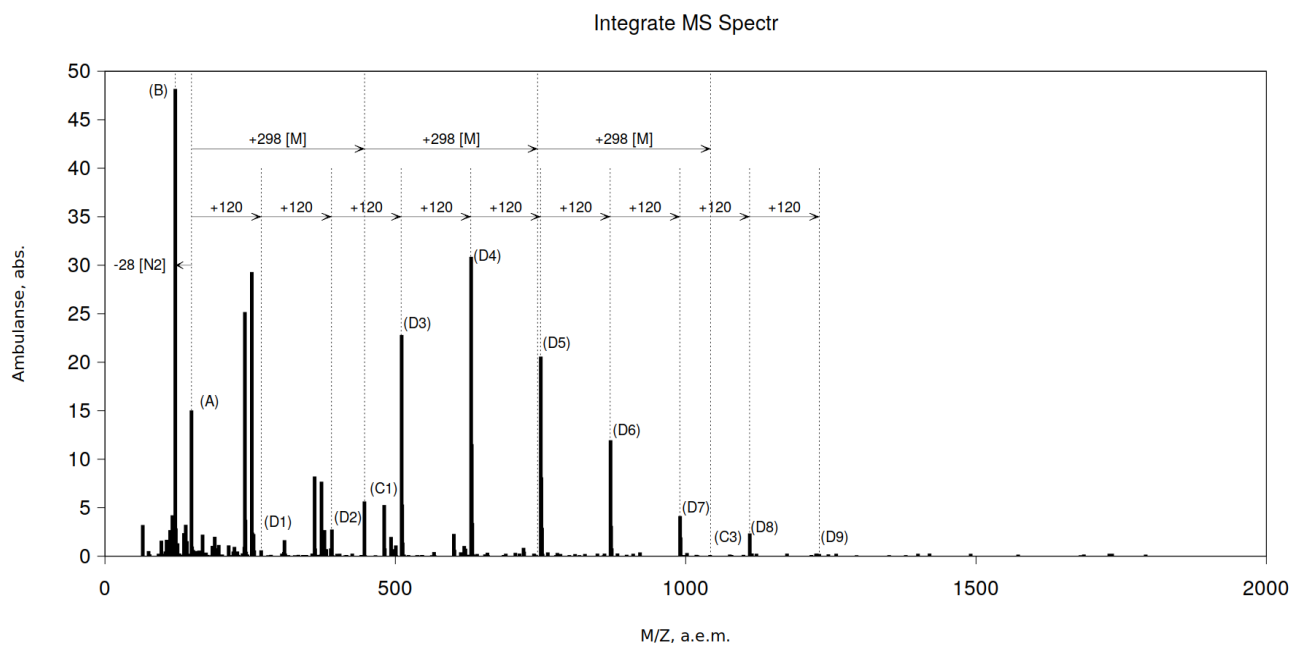


Fig. 7. ESI/MS of the (1g) in the positive mode.

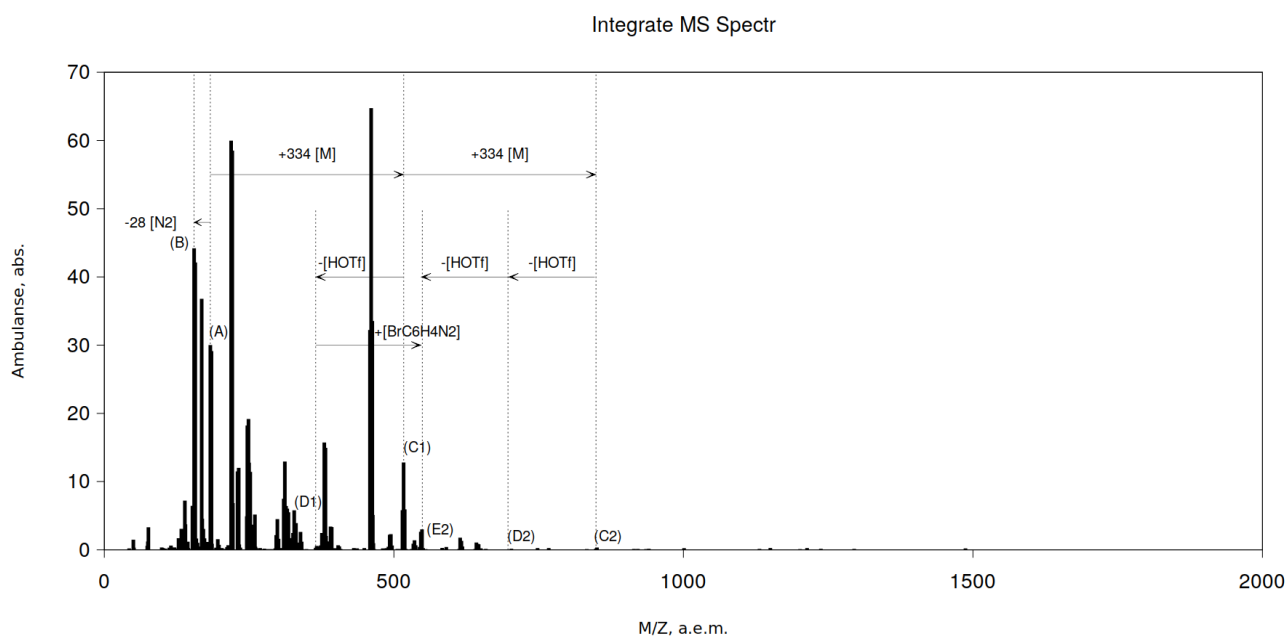


Fig. 8. ESI/MS of the (1h) in the positive mode.

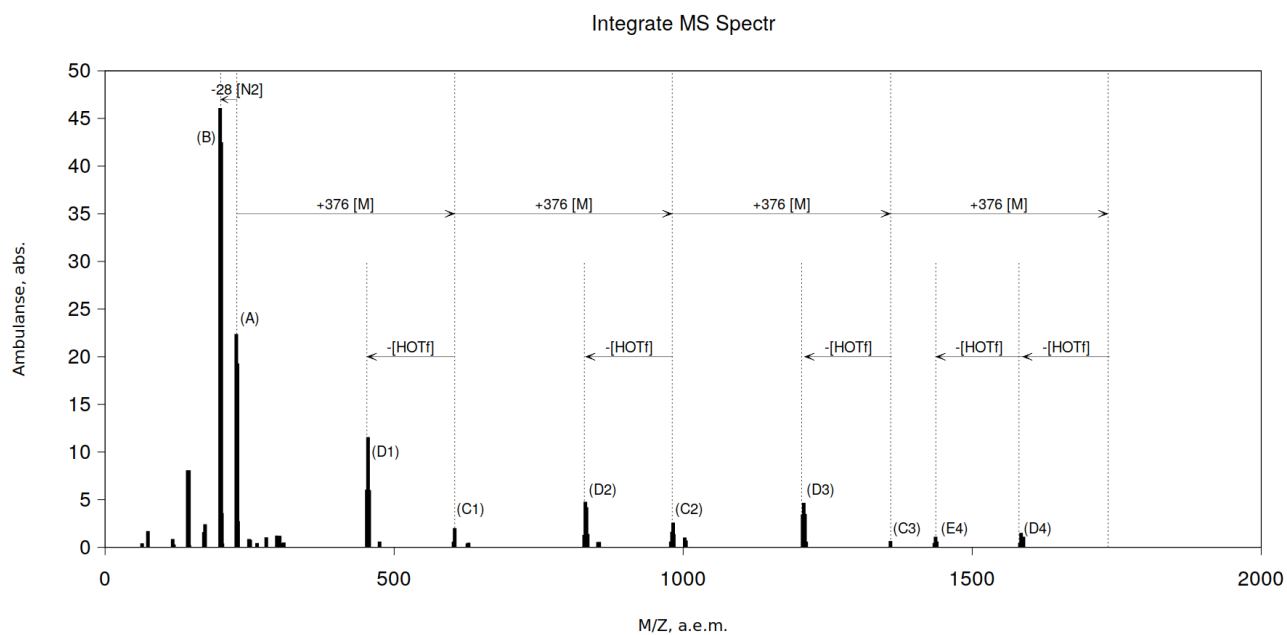


Fig. 9. ESI/MS of the (1i) in the positive mode.

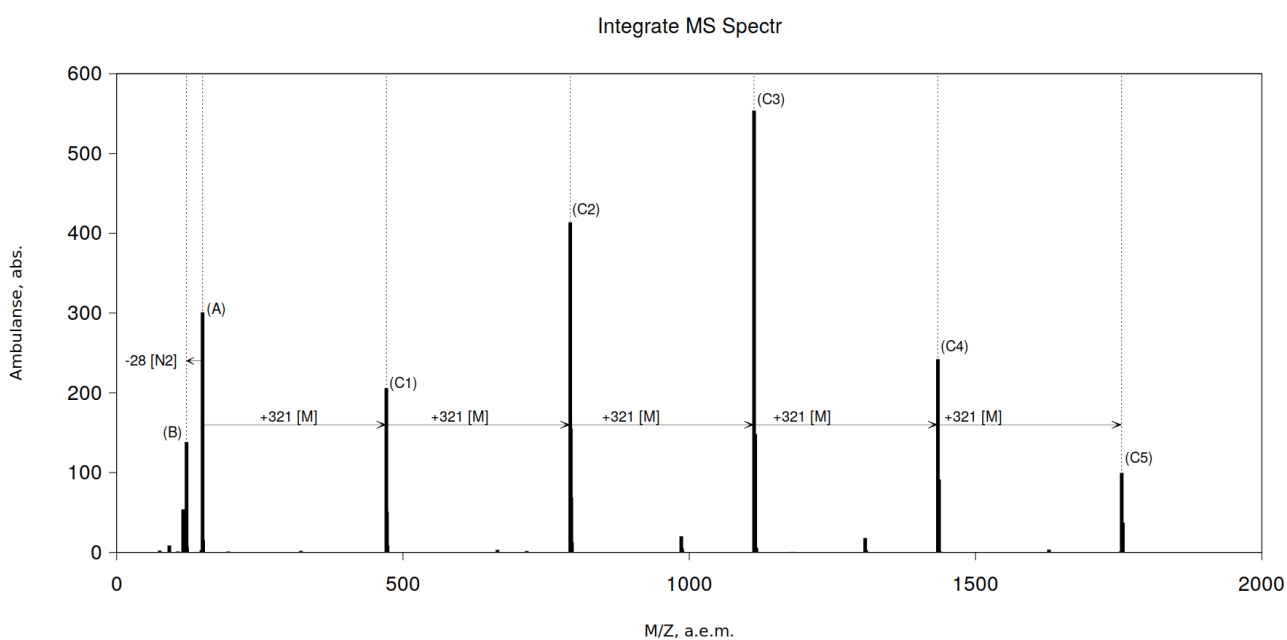


Fig. 10. ESI/MS of the (2) in the positive mode.



Продукты (D) наблюдаются спектрах (1f), (1h), (1i) которые вероятно образуются в результате отщепления трифлатной кислоты (5) с последующим азосочетанием (6). Продукты (G), (H), (P) - присутствуют на спектре (1g) и образуются в результате реакций (7), (8), (9), (10). Кроме предложенных механизмов вероятно протекание циклоприсоединение [2+2] с участие бензинового производного [нужна схема циклоприсоединения].

Представляет интерес строение нейтральной частицы - интермедиата (I), ее можно представить как цвиттерион. После оптимизации геометрии, азот остается связанным, имеет плоское строение цикла, длины связей C-N=1.390, N-N=1.120 и угол C-N-N=180 градусов. Сканирование поверхности отщепления азота показывает что существует локальный минимум и барьер 10 кДж/моль при переходе от интермедиата (I) к бензин производному (F), соответственно соединение (I) является мало устойчивым соединением. Не смотря на малую устойчивость, в кластере частица (I) успевает прореагировать по схеме (6) по причине близкого соседства с еще одним диазониевым катионом, присутствующем в кластере.

Эти процессы происходящие в газовой среде и сопровождающиеся образованием сложных органических веществ важны для использования их в препаративных и технологических целях для модификации поверхностей с помощью высоко-реакционных частиц.

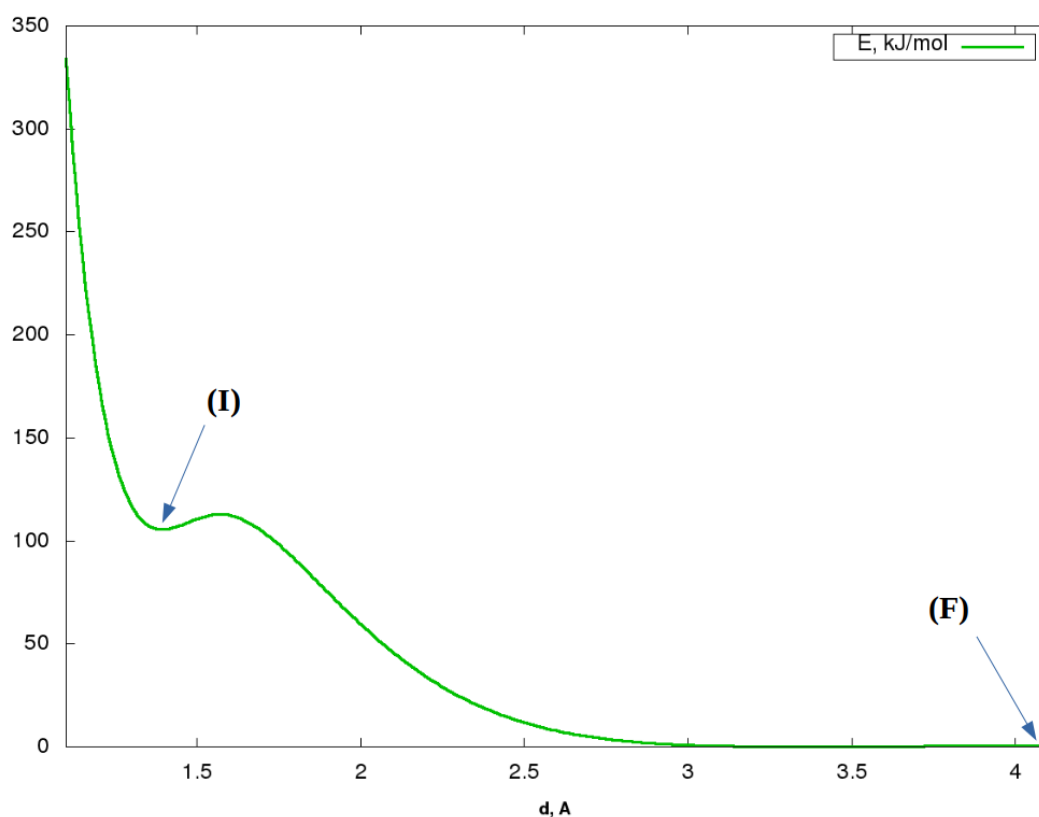


Fig. 12. Зависимость энергии интермедиата (I) при увеличении длины связи C-N в процессе отщепления азота.

### 3.2. Фрагментация diazonиевых катионов

Спектры MS2 получены при фрагментации изолированных diazonиевых катионов в ячейке соударений при различных энергиях. Отсутствие некоторых данных связано с низкой интенсивностью исходных ионов прекурсоров. Данные представлены в таблице 3.

Таблица 3.

Спектр MS2 diazonиевых ионов  $[X-Ar-N_2]^+$  при различных энергиях столкновений

Соединение	Прекурсор	M/Z, (Int. %)						
		0 eV	0.01 eV	0.1 eV	1 eV	10 eV	20 eV	40 eV
2-NO <sub>2</sub> -Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup> TfO <sup>-</sup> (1b)	150.03	150.03 (100) 94.03 (15) 92.03 (14) 51.02 (12)	150.03 (100) 94.03 (16) 92.03 (14) 51.02 (11)	150.03 (100) 94.03 (17) 92.03 (15) 51.03 (12)	150.03 (100) 94.03 (24) 92.03 (22) 78.03 (12) 51.02 (19)	150.03 (1) 94.03 (60) 92.03 (96) 78.03 (14) 64.03 (24) 53.00 (55) 51.02 (100) 39.02 (34)	150.03 (0) 94.03 (3) 92.03 (20) 64.03 (75) 63.02 (58) 53.00 (100) 51.02 (80) 39.02 (40)	150.03 (0) 64.03 (12) 63.11 (15) 63.02 (100) 53.00 (43) 51.02 (19) 50.02 (17) 39.02 (12)
3-NO <sub>2</sub> -Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup> TfO <sup>-</sup> (1c)	150.03	-	-	-	-	-	-	-
4-NO <sub>2</sub> -Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup> TfO <sup>-</sup> (1d)	150.03	150.03 (26) 122.02 (100)	150.03 (26) 122.02 (100)	150.03 (24) 122.02 (100)	150.03 (15) 122.02 (100)	150.03 (0) 122.02 (62) 92.03 (74) 75.02 (100) 64.03 (13)	150.03 (0) 122.02 (0) 92.03 (12) 76.03 (11) 75.02 (100) 64.03 (12)	150.03 (0) 122.02 (0) 76.03 (13) 75.02 (100) 74.02 (41) 64.03 (16) 50.02 (20)
4-CH <sub>3</sub> O-Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup> TfO <sup>-</sup> (1e)	135.05	-	-	-	-	-	-	-
4-NO <sub>2</sub> -Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup> TsO <sup>-</sup> (2)	150.03	-	-	-	-	-	-	-
4-NO <sub>2</sub> -Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> (3)	150.03	-	-	-	-	-	-	-
2-HOOC-Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup> TfO <sup>-</sup> (1f)	149.02	-	-	-	-	-	-	-
4-Br-Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup> TfO <sup>-</sup> (1h)	183.00	-	184.99 (58) 183.00 (52) 156.99 (88) 155.00 (100)	184.99 (40) 183.00 (58) 156.99 (100) 155.00 (89)	184.99 (30) 183.00 (42) 156.99 (100) 155.00 (95)	184.99 (0) 183.00 (0) 156.99 (100) 155.00 (65)	184.99 (0) 183.00 (0) 156.99 (97) 155.00 (100)	76.08 (100) 50.06 (56)
Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup> TfO <sup>-</sup> (1a)	105.05	105.05 (20) 77.06 (100)	105.05 (22) 77.06 (100)	105.05 (17) 77.06 (100)	105.05 (9) 77.06 (100)	105.05 (0) 77.06 (100)	105.05 (0) 77.06 (100) 51.06 (47)	51.06 (100) 42.07 (38)
4-HOOC-Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup> TfO <sup>-</sup> (1g)	149.05	149.05 (16) 121.02 (100)	149.05 (11) 121.02 (100)	149.05 (16) 121.02 (100)	149.05 (11) 121.02 (100)	149.05 (0) 121.02 (100)	65.07 (100)	65.07 (27) 39.06 (100)

Общей для всех катионов является фрагментация с потерей азота. Существенное изменение интенсивностей происходит при энергиях столкновений более 1 эВ. При повышении энергии до 10 эВ происходит практически полное разрушение diazonиевых

частиц и превращению их в арильные катионы. В случае столкновений с энергий 20 и 40 эВ, степень фрагментации становится настолько высокой, что уже практически не наблюдается диазониевых и арильных катионов, а регистрируемые массы соответствуют фрагментам бензольного кольца. По данным базы данных METLIN массы 76.03 ( $C_6H_4^+$ ), 75.02 ( $C_6H_3^+$ ), 65.04 ( $C_5H_5^+$ ), 64.03 ( $C_5H_4^+$ ), 51.02 ( $C_4H_3^+$ ), 39.02 ( $C_3H_3^+$ ) являются типичными осколками фрагментации соединений содержащих бензольное кольцо при высоких энергиях соударений. Фрагмент имеющий  $M/Z=92.03$  соответствует брутто формуле  $C_6H_4O^+$ , по версии авторов [???], вероятно, является продуктом присоединения молекулы воды элюента к фенильному катиону с последующим отщеплением водорода.

### 3.3. Квантовохимический расчет энергии отщепления азота при фрагментации диазониевых катионов

Для теоретического описания процессов фрагментации мы рассчитали методом DFT B3LYP термодинамику процессов отщепления азота от диазониевого катиона в газовой фазе (таблица 4). Предварительный расчет показал (Приложение 3), что для ареназидониевых катионов в большинстве случаев выгодно синглетное состояние. За исключением 4-метоксифенил катиона, синглет-триплетный переход которого сопровождается уменьшением энергии. В случае 4-бромфенил и 2-карбокси-4-бромфенильного катионов энергия Гиббса синглет-триплетного катионов имеет значение менее 25 кДж/моль и эти два состояния могут находиться в равновесии, что необходимо учитывать при анализе термодинамики.

Таблица 4.

Термодинамика отщепления азота диазониевых катионов DFT B3LYP 6-31G(d,p)

№	Process	$\Delta E_0$ , kJ/mol	$\Delta G_{298}$ , kJ/mol	$\Delta H_{298}$ , kJ/mol	$\Delta S_{298} \cdot T$ , kJ/mol
1	$s\text{-Ph-N}_2^+ = s\text{-Ph}^+ + N_2$	146.51	82.64	129.36	46.75
	$s\text{-Ph-N}_2^+ = t\text{-Ph}^+ + N_2$	226.20	162.01	211.22	49.25
2	$s\text{-2-NO}_2\text{-Ph-N}_2^+ = s\text{-2-NO}_2\text{-Ph}^+ + N_2$	-61.41	-123.84	-73.30	50.57
	$s\text{-2-NO}_2\text{-Ph-N}_2^+ = t\text{-2-NO}_2\text{-Ph}^+ + N_2$	236.66	167.96	220.57	52.65
3	$s\text{-3-NO}_2\text{-Ph-N}_2^+ = s\text{-3-NO}_2\text{-Ph}^+ + N_2$	154.35	91.30	137.60	46.33
	$s\text{-3-NO}_2\text{-Ph-N}_2^+ = t\text{-3-NO}_2\text{-Ph}^+ + N_2$	235.16	169.26	219.51	50.28
4	$s\text{-4-NO}_2\text{-Ph-N}_2^+ = s\text{-4-NO}_2\text{-Ph}^+ + N_2$	158.28	95.37	141.38	46.04
	$s\text{-4-NO}_2\text{-Ph-N}_2^+ = t\text{-4-NO}_2\text{-Ph}^+ + N_2$	226.48	159.35	211.15	51.83
5	$s\text{-4-CH}_3\text{O-Ph-N}_2^+ = s\text{-4-CH}_3\text{O-Ph}^+ + N_2$	180.96	115.55	163.35	47.83
	$s\text{-4-CH}_3\text{O-Ph-N}_2^+ = t\text{-4-CH}_3\text{O-Ph}^+ + N_2$	165.01	104.32	152.68	48.40
6	$s\text{-2-HOOC-Ph-N}_2^+ = s\text{-2-HOOC-Ph}^+ + N_2$	166.04	100.08	149.45	49.40
	$s\text{-2-HOOC-Ph-N}_2^+ = t\text{-2-HOOC-Ph}^+ + N_2$	239.00	171.23	223.06	51.86
7	$s\text{-4-HOOC-Ph-N}_2^+ = t\text{-s-4-HOOC-Ph}^+ + N_2$	148.67	84.83	131.52	46.72
	$s\text{-4-HOOC-Ph-N}_2^+ = t\text{-4-HOOC-Ph}^+ + N_2$	219.71	154.93	204.73	49.84
8	$s\text{-4-Br-Ph-N}_2^+ = s\text{-4-Br-Ph}^+ + N_2$	165.99	100.91	148.44	47.56
	$s\text{-4-Br-Ph-N}_2^+ = t\text{-4-Br-Ph}^+ + N_2$	186.02	125.25	173.69	48.47

9	$s\text{-}2\text{-HOOC-4-Br-Ph-N}_2^+ = s\text{-}2\text{-HOOC-4-Br-Ph}^+ + \text{N}_2$	183.66	116.23	166.60	50.40
	$s\text{-}2\text{-HOOC-4-Br-Ph-N}_2^+ = t\text{-}2\text{-HOOC-4-Br-Ph}^+ + \text{N}_2$	201.87	137.40	189.09	51.73

По результатам расчетов, во всех случаях, кроме 2-нитрофенилдиазония процесс отщепления азота требует энергетических затрат. Величины энергии Гиббса имеют значения от 82 до 116 кДж/моль, что согласуется с экспериментальными данными по фрагментации диазониевых катионов (таблица 3). При увеличении значения энергии соударений от 0 до 1 эВ наблюдается существенное увеличение интенсивностей линий арильных катионов с одновременным уменьшением интенсивности диазониевых катионов. Это подтверждает, что энергии отщепления азота сопоставима с величиной 1 эВ (97 кДж/моль).

Прочность диазониевых катионов определяется природой и положением заместителя. Количество продуктов распада для 2-нитрофенилдиазония значительно меньше, чем для 3- и 4-нитрофенилдиазония при одной и той же энергии соударения.

Особым случаем является 2-нитрофенилдиазоний, для которого в синглетном состоянии наблюдается процесс перегруппировки, который мы более подробнее исследовали квантовохимическими методами.



### 3.4. Расчет профиля потенциальной энергии отщепления азота при фрагментации 2-нитрофенилдиазония

Для более подробного исследования аномального спектра и энергетики 2-нитрофенилдиазониевого катиона (A) мы произвели расчет и построили энергетический профиль (рис 13.) при увеличении длины связи C-N (отщеплении азота). При дистанции  $d(\text{C-N})=3.750 \text{ \AA}$  происходит переход атома кислорода нитро-группы 2-nitrobenzene-1-ylum (B) к соседнему атому углерода, с существенным понижением энергии (-240 кДж/моль) и образованием 1-nitroso-6-оксосилохекса-2,4-диенилия (C). Происходит внутримолекулярный, практически необратимый окислительно-восстановительный процесс.

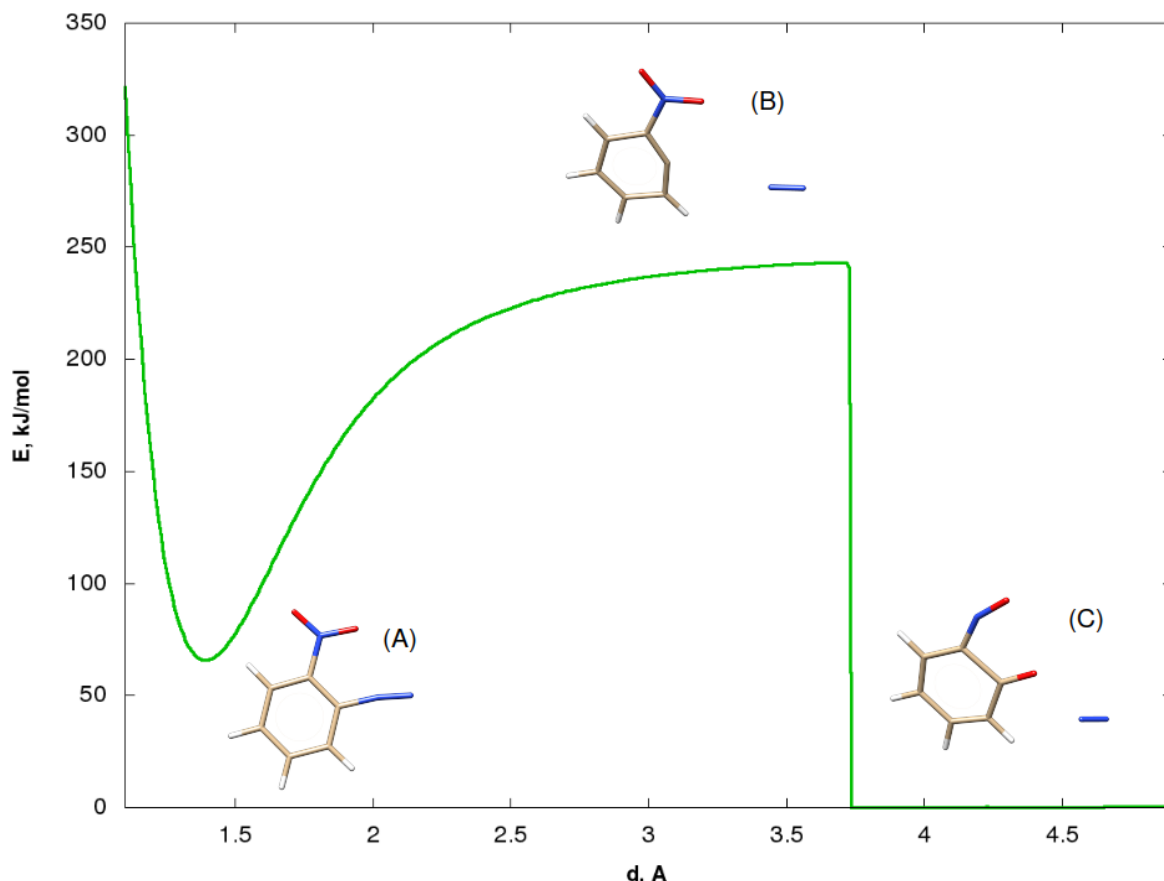


Рисунок 13. Профиль потенциальной энергии отщепления азота при фрагментации 2-нитрофенилдиазония.

В свою очередь образовавшийся катион 2-нитрозофенола способен к дальнейшему распаду, с отщеплением оксида азота (NO). Энергетический профиль такого процесса представлен на рисунке 14. Процесс отщепления оксида азота требует энергетических затрат (240 кДж) и становится существенным при энергиях фрагментации более 1 эВ. Интересным фактом является наличие двух минимумов на энергетической диаграмме, соответствующих открытой структуре (A) 6-охо-1-(охоиминио)гекса-2,4-диен-6-илим-1-иде с разрушением бензольного кольца  $d(\text{C-N})=1.191 \text{ \AA}$  и циклической структуре (B)  $d(\text{C-N})=1,311 \text{ \AA}$ . Разница энергий составляет 4.4 кДж/моль, энергетический барьер 26 кДж/моль, то есть эти две формы находятся в равновесии. Вероятно, наличие открытой формы облегчает процесс

дальнейшей фрагментации и в эксперименте мы не наблюдаем масс соответствующих 2-nitrobenzene-1-ylum катиону.

Главной причиной аномального поведения 2-нитробензолдiazоний катиона является крайняя нестабильность образующегося после отщепления азота 2-nitrobenzene-1-ylum за счет соседства сильной электроноакцепторной группы  $\text{NO}_2$  с карбокатионным центром.

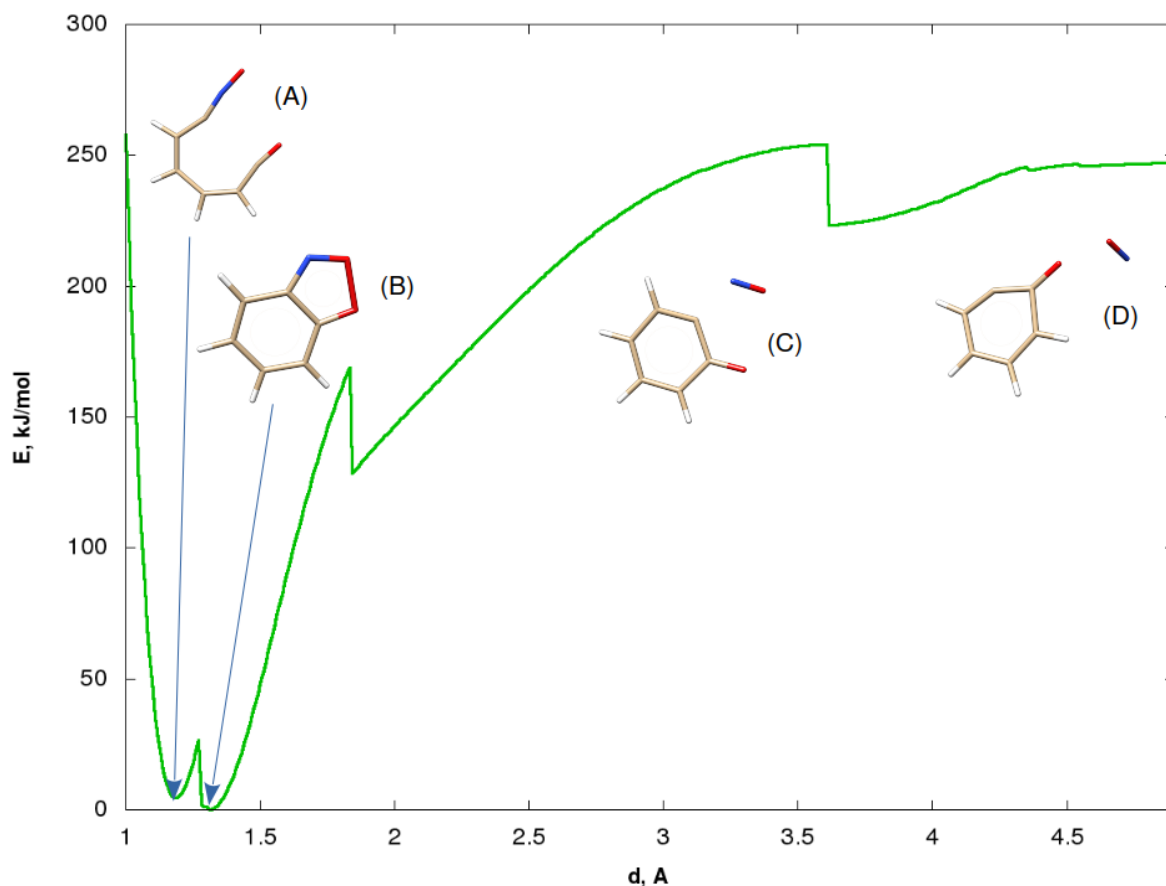


Рисунок 14. Профиль потенциальной энергии отщепления оксида азота (NO) при фрагментации 2-нитрофенильного катиона.

### 3.5. Фрагментация кластерных катионов

Для оценки влияния противоиона на стабильность diaзониевых катионов, мы провели эксперимент по фрагментации кластерных частиц, содержащих два diaзониевых катиона (2-нитрофенилдиазония) и анион (тозилат, трифлат и тетрафторборат). Результаты эксперимента представлены в таблице 5.

Таблица 5.

Спектр MS2 кластерных ионов  $[\text{M} + \text{X-Ar-N}_2]^+$  при различных энергиях столкновений

Соединение	Прекурсор	M/Z, (Int. %)						
		0 eV	0.01 eV	0.1 eV	1 eV	10 eV	20 eV	40 eV
2-NO <sub>2</sub> -Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup> TfO <sup>-</sup> (1b)	449.02	449.02 (80) 150.03 (100)	449.02 (84) 150.03 (100)	449.02 (82) 150.03 (100)	449.02 (57) 150.03 (100)	449.02 (0) 150.03 (100) 94.03 (7) 92.03 (9)	150.03 (100) 94.03 (44) 92.03 (35) 78.03 (17) 51.03 (34)	150.03 (4) 94.03 (59) 92.03 (85) 74.09 (15) 64.03 (16) 53.00 (44) 51.03 (100) 39.02 (35)
3-NO <sub>2</sub> -Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup> TfO <sup>-</sup> (1c)	449.02	449.02 (68) 150.03 (100) 122.02 (56)	449.02 (64) 150.03 (100) 122.02 (54)	449.02 (68) 150.03 (100) 122.02 (57)	449.02 (45) 150.03 (100) 122.02 (58)	449.02 (0) 150.03 (51) 122.02 (100)	449.02 (0) 150.03 (7) 122.02 (100) 92.03 (7)	150.03 (0) 122.02 (78) 92.03 (80) 75.02 (100) 64.03 (11)
4-NO <sub>2</sub> -Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup> TfO <sup>-</sup> (1d)	449.02	449.02 (49) 150.03 (100) 122.02 (48)	-	-	449.02 (29) 150.03 (100) 122.02 (52)	449.02 (0) 150.03 (48) 122.02 (100) 74.10 (16)	150.03 (6) 122.02 (100) 74.10 (18)	150.03 (0) 122.02 (91) 92.03 (89) 75.02 (100) 74.10 (35) 64.03 (12)
4-CH <sub>3</sub> O-Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup> TfO <sup>-</sup> (1e)	419.06	419.06 (65) 135.05 (100) 107.05 (38)	419.06 (64) 135.05 (100) 107.05 (37)	419.06 (61) 135.05 (100) 107.05 (42)	419.06 (37) 417.25 (15) 135.05 (100) 107.05 (34)	419.06 (0) 135.05 (60) 107.05 (100) 77.04 (7)	135.05 (11) 107.05 (100) 77.04 (13)	135.05 (0) 107.05 (62) 92.03 (37) 77.04 (100)
4-NO <sub>2</sub> -Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup> TsO <sup>-</sup> (2)	471.07	471.07 (33) 150.03 (100) 122.03 (46)	471.07 (33) 150.03 (100) 122.03 (49)	471.07 (32) 150.03 (100) 122.03 (46)	471.07 (17) 150.03 (100) 122.03 (49)	471.07 (0) 150.03 (66) 122.03 (100)	150.03 (10) 122.03 (100) 92.03 (10)	150.03 (0) 122.03 (100) 92.03 (38) 75.03 (56)
4-NO <sub>2</sub> -Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> (3)	387.07	387.07 (53) 150.03 (100) 122.02 (46)	387.07 (45) 150.03 (100) 122.02 (56)	387.07 (45) 150.03 (100) 122.02 (51)	387.07 (17) 150.03 (100) 122.02 (49)	387.07 (0) 150.03 (26) 122.02 (100)	150.03 (0) 122.02 (100) 92.02 (9)	122.02 (49) 92.03 (72) 75.02 (100) 64.03 (17)
2-HOOC-Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup> TfO <sup>-</sup> (1f)	447.02	-	-	-	-	-	-	-
4-Br-Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup> TfO <sup>-</sup> (1h)	514.86	518.86 (32) 516.86 (23) 514.86 (0) 184.96 Образец (97) 182.96 (100) 156.95 (80) 154.95 (51)	518.86 (20) 516.86 (14) 514.86 (41) 184.96 (100) 182.96 (91) 156.95 (13) 154.95 (38)	518.86 (20) 516.86 (63) 514.86 (39) 184.96 (100) 182.96 (92) 156.95 (0) 154.95 (10)	518.86 (32) 516.86 (23) 514.86 (16) 184.96 (97) 182.96 (100) 156.95 (40) 154.95 (31)	518.86 (0) 516.86 (0) 514.86 (0) 184.96 (55) 182.96 (89) 156.95 (96) 154.95 (100)	184.96 (0) 182.96 (0) 156.95 (100) 154.95 (70)	156.95 (77) 154.95 (100)
Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup> TfO <sup>-</sup> (1a)	359.04	359.04 (15) 105.05 (100) 77.04 (84)	359.04 (16) 105.05 (100) 77.04 (67)	359.04 (13) 105.05 (100) 77.04 (84)	359.04 (14) 105.05 (100) 77.04 (84)	359.04 (0) 105.05 (24) 77.04 (100)	105.05 (2) 77.04 (100)	105.05 (0) 77.04 (100) 51.06 (5)
4-HOOC-Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup> TfO <sup>-</sup> (1g)	447.02	447.02 (29) 149.04 (47) 121.03 (100)	447.02 (45) 149.04 (100) 121.03 (78)	447.02 (28) 149.04 (96) 121.03 (100)	447.02 (12) 149.04 (91) 121.03 (100)	447.02 (0) 149.04 (12) 121.03 (100)	149.04 (0) 121.03 (100)	149.04 (0) 121.03 (100)

Следует отметить некоторые особенности фрагментации этих частиц. Во первых, полностью отсутствуют промежуточные массы между массой кластерного иона и одиночного диазониевого катиона, то есть при энергетических воздействиях не происходит внутримолекулярных процессов в кластере, а только отщепление катиона.

Во вторых, дальнейшая фрагментация, при более высоких энергиях соударений приводит к появлению масс полностью совпадающих с масс спектрами соответствующих диазониевых катионов, и не содержит дополнительных линий, что также свидетельствует об отсутствии внутримолекулярных процессов в кластерной частице. Никаких линий в спектрах соответствующих отщеплению азота от кластерной частицы мы не наблюдали.

В третьих, глубокая фрагментация, с разрушением диазониевых и фенильных катионов, наблюдается только при высоких энергиях (20, 40 эВ), причем диазониевые катионы существуют вплоть до 20 эВ, а фенильные катионы до 40 эВ, вероятно в присутствии анионов происходит стабилизация от энергетических воздействий. Если сравнить ряд диазониевых солей для одного вида катионов, можно оценить степень стабилизации от вида аниона (таблица 6). По результатам эксперимента, в присутствии тозилата и трифрата соотношение интенсивностей диазониевого катиона к фенильному гораздо выше, чем для тетрафторбората. Стабилизирующий эффект возрастает в следующем ряду противоионов  $\text{ArN}_2^+ \text{X}^-$ :  $\text{BF}_4^- < \text{TsO}^- \sim \text{TfO}^-$ .

Таблица 6.

Соотношение интенсивностей диазониевого катиона ( $4\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2^+$   $M/Z=150.03$ ) к интенсивности арильного катиона ( $4\text{-NO}_2\text{-Ph}^+$   $M/Z=122.03$ ) в спектрах MS2 кластерных диазониевых ионов  $[\text{M} + \text{X-Ar-N}_2]^+$  при различных энергиях столкновений

Кластерный ион	Прекурсор	$\text{Int}(4\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2^+) / \text{Int}(4\text{-NO}_2\text{-Ph}^+)$			
		0 eV	1 eV	10 eV	20 eV
$[4\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2^+]_2 \text{TfO}^-$	449.02	2.08	1.92	0.48	0.06
$[4\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2^+]_2 \text{TsO}^-$	471.07	2.17	2.04	0.60	0.10
$[4\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2^+]_2 \text{BF}_4^-$	387.07	2.17	2.04	0.26	0.00

### 3.6. Квантовохимический расчет прочности кластерных катионов

Для теоретического описания процесса фрагментации кластерных ионов мы выполнили квантовохимический расчет энергетики двух процессов - взаимодействия катиона с анионом с последующим присоединением второго диазониевого катиона, результаты представлены в таблицах 7 и 8.

Таблица 7.

Термодинамика диссоциации молекул диазониевых солей в газовой фазе  
методом DFT B3LYP в базисе 6-31G(d,p)

№	Process	$\Delta E_0$ , kJ/mol	$\Delta G_{298}$ , kJ/mol	$\Delta H_{298}$ , kJ/mol	$\Delta S_{298} \cdot T$ , kJ/mol
1	$\text{Ph-N}_2^+ \text{TfO}^- = \text{Ph-N}_2^+ + \text{TfO}^-$	365.15	316.70	360.78	44.12
2	$2\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2^+ \text{TfO}^- = 2\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2^+ + \text{TfO}^-$	391.77	342.08	386.39	44.35
3	$3\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2^+ \text{TfO}^- = 3\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2^+ + \text{TfO}^-$	406.91	355.65	401.25	45.63
4	$4\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2^+ \text{TfO}^- = 4\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2^+ + \text{TfO}^-$	408.03	357.21	402.39	45.21
5	$4\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2^+ \text{TsO}^- = 4\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2^+ + \text{TsO}^-$	446.67	399.91	440.57	40.69
6	$4\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2^+ \text{BF}_4^- = 4\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2^+ + \text{BF}_4^-$	438.56	386.13	432.81	46.71
7	$4\text{-CH}_3\text{O-Ph-N}_2^+ \text{TfO}^- = 4\text{-CH}_3\text{O-Ph-N}_2^+ + \text{TfO}^-$	348.53	302.47	343.29	40.85
8	$4\text{-HOOC-Ph-N}_2^+ \text{TfO}^- = 4\text{-HOOC-Ph-N}_2^+ + \text{TfO}^-$	381.41	333.59	376.31	42.74
9	$4\text{-Br-Ph-N}_2^+ \text{TfO}^- = 4\text{-Br-Ph-N}_2^+ + \text{TfO}^-$	375.52	329.79	370.80	41.04
10	$2\text{-HOOC-Ph-N}_2^+ \text{TfO}^- = 2\text{-HOOC-Ph-N}_2^+ + \text{TfO}^-$	367.89	319.97	362.96	43.02
11	$2\text{-HOOC-4-Br-Ph-N}_2^+ \text{TfO}^- = 2\text{-HOOC-4-Br-Ph-N}_2^+ + \text{TfO}^-$	369.74	322.28	364.92	42.67

Таблица 8.

Термодинамика диссоциации кластерных ионов диазониевых солей в газовой фазе  
методом DFT B3LYP в базисе 6-31G(d,p)

№	Process	$\Delta E_0$ , kJ/mol	$\Delta G_{298}$ , kJ/mol	$\Delta H_{298}$ , kJ/mol	$\Delta S_{298} \cdot T$ , kJ/mol
1a	$[\text{Ph-N}_2^+]_2 \text{TfO}^- = \text{Ph-N}_2^+ + \text{Ph-N}_2^+ \text{TfO}^-$	138.67	96.35	132.33	36.00
1b		136.29	94.47	130.01	35.57
2a	$[2\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2^+]_2 \text{TfO}^- = 2\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2^+ + 2\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2^+ \text{TfO}^-$	130.34	91.37	124.74	33.39
2b		127.06	86.73	121.67	34.96
3a	$[3\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2^+]_2 \text{TfO}^- = 3\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2^+ + 3\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2^+ \text{TfO}^-$	126.86	88.16	121.30	33.16
3b		124.17	83.95	118.60	34.67
4a	$[4\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2^+]_2 \text{TfO}^- = 4\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2^+ + 4\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2^+ \text{TfO}^-$	125.53	86.86	119.96	33.12
4b		125.97	83.76	120.13	36.39
5a	$[4\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2^+]_2 \text{TsO}^- = 4\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2^+ + 4\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2^+ \text{TsO}^-$	134.44	89.60	128.47	38.89
5b		132.80	89.23	126.93	37.73
6a	$[4\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2^+]_2 \text{BF}_4^- = 4\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2^+ + 4\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2^+ \text{BF}_4^-$	141.89	93.74	135.82	42.11
6b		145.01	97.17	138.71	41.56
7a	$[4\text{-CH}_3\text{O-Ph-N}_2^+]_2 \text{TfO}^- = 4\text{-CH}_3\text{O-Ph-N}_2^+ + 4\text{-CH}_3\text{O-Ph-N}_2^+ \text{TfO}^-$	129.79	85.81	124.36	38.58
7b		126.29	85.43	121.02	35.61
8a	$[4\text{-HOOC-Ph-N}_2^+]_2 \text{TfO}^- =$ $4\text{-HOOC-Ph-N}_2^+ + 4\text{-HOOC-Ph-N}_2^+ \text{TfO}^-$	127.96	83.97	121.92	37.96
8b		124.64	86.54	118.59	32.07
9a	$[4\text{-Br-Ph-N}_2^+]_2 \text{TfO}^- = 4\text{-Br-Ph-N}_2^+ + 4\text{-Br-Ph-N}_2^+ \text{TfO}^-$	127.78	83.54	121.78	38.27
9b		125.90	82.48	120.05	37.59
10a	$[2\text{-HOOC-Ph-N}_2^+]_2 \text{TfO}^- =$ $2\text{-HOOC-Ph-N}_2^+ + 2\text{-HOOC-Ph-N}_2^+ \text{TfO}^-$	127.07	86.05	121.06	35.04
10b		115.03	75.08	109.45	34.40
11a		125.14	83.23	119.14	35.93

N <sub>o</sub>	Process	$\Delta E_0$ , kJ/mol	$\Delta G_{298}$ , kJ/mol	$\Delta H_{298}$ , kJ/mol	$\Delta S_{298} \cdot T$ , kJ/mol
11b	$[2\text{-HOOC-4-Br-Ph-N}_2^+]_2 \text{ TfO}^- =$ $2\text{-HOOC-4-Br-Ph-N}_2^+ + 2\text{-HOOC-4-Br-Ph-N}_2^+ \text{ TfO}^-$	113.96	73.36	108.35	35.01

Таблица 9.

Структурные параметры диазониевых катионов в газовой фазе  
DFT Restricted B3LYP 6-31G(d,p) / aug-ccpVDZ

N <sub>o</sub>	Cation	d(C-N), Å	d(N-N), Å	Angle CNN
1a	Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.375 1.383*	1.115 1.114*	180 180*
1b	2-NO <sub>2</sub> -Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.387 1.392*	1.114 1.112*	169 170*
1c	3-NO <sub>2</sub> -Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.380 1.387*	1.114 1.113*	180 180*
1d, 2, 3	4-NO <sub>2</sub> -Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.381 1.389*	1.114 1.113*	180 180*
1e	4-CH <sub>3</sub> O-Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.357 1.364*	1.121 1.119*	180 180*
1f	2-HOOC-Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.388 1.395*	1.113 1.112*	171 171*
1g	4-HOOC-Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.376 1.384*	1.115 1.114	180 180*
1h	4-Br-Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.368 1.375*	1.118 1.116*	180 180*
1i	2-HOOC-4-Br-Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.379 1.386	1.115 1.113*	172 172*

\* - aug-cc-pVDZ basis

Таблица 10.

Структурные параметры ионной пары в газовой фазе  
DFT Restricted B3LYP 6-31G(d,p)

N <sub>o</sub>	Formula	d(C-N), Å	d(N-N), Å	d(O-N), Å	d(O-H), Å	Angle CNN
1a	Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup> TfO <sup>-</sup>	1.396 ↑	1.137 ↑	2.081	2.223	153
1b	2-NO <sub>2</sub> -Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup> TfO <sup>-</sup>	1.338 ↓	1.119 ↑	2.356	2.258	160
1c	3-NO <sub>2</sub> -Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup> TfO <sup>-</sup>	1.393 ↑	1.120 ↑	2.362	2.416 2.358*	170
1d	4-NO <sub>2</sub> -Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup> TfO <sup>-</sup>	1.393 ↑	1.120 ↑	2.359	2.483 2.362*	169
1e	4-CH <sub>3</sub> O-Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup> TfO <sup>-</sup>	1.365 ↑	1.114 ↓	2.859	2.122 2.447	179
1f	2-HOOC-Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup> TfO <sup>-</sup>	1.394 ↑	1.120 ↑	2.286	1.976	163
1g	4-HOOC-Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup> TfO <sup>-</sup>	1.390 ↑	1.123 ↑	2.239	2.014	168
1h	4-Br-Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup> TfO <sup>-</sup>	1.384 ↑	1.123 ↑	2.267	1.976	172
1i	2-HOOC-4-Br-Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup> TfO <sup>-</sup>	1.390 ↑	1.121 ↑	2.280	1.957	163

№	Formula	d(C-N), Å	d(N-N), Å	d(O-N), Å	d(O-H), Å	Angle CNN
2	4-NO <sub>2</sub> -Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup> TsO <sup>-</sup>	1.414↑	1.193↑	1.631	2.108	136
3	4-NO <sub>2</sub> -Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1.393↑	1.113	2.347**	1.911*	175

\* - F-H distance; \*\* - F-O distance

↑↓ - в сравнении с диазониевым катионом, для связей C-N, N-N

↑↓ - в сравнении с ионной парой, для связей O-N, O-H

Таблица 11.

Структурные параметры кластерных катионов в газовой фазе DFT Restricted B3LYP 6-31G(d,p)

№	Cluster	d(C-N), Å	d(N-N), Å	d(O-N), Å	d(O-H), Å	Angle CNN
1a-v1*	[Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup> ] <sub>2</sub> TfO <sup>-</sup>	1.383↑	1.115	2.589↑	2.053↓	177
		1.384↑	1.115	2.623↑	2.057↓	175
1a-v2*		1.380↑	1.112	2.739↑	2.139↓	180
		1.385↑	1.116	2.587↑	2.038↓	175
1b-v1	[2-NO <sub>2</sub> -Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup> ] <sub>2</sub> TfO	1.389↑	1.112	2.681↑	2.067↓	170
		1.389↑	1.113	2.567↑	1.967↓	171
1b-v2		1.390↑	1.113	2.612↑	1.979↓	171
		1.389↑	1.112	2.583↑	2.158↓	169
1c-v1	[3-NO <sub>2</sub> -Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup> ] <sub>2</sub> TfO <sup>-</sup>	1.389↑	1.115	2.583↑	2.037↓	177
		1.388↑	1.114	2.563↑	2.032↓	175
1c-v2		1.390↑	1.116	2.558↑	2.108↓	173
		1.384↑	1.111	2.726↑	2.017↓	180
1d-v1	[4-NO <sub>2</sub> -Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup> ] <sub>2</sub> TfO <sup>-</sup>	1.390↑	1.114	2.593↑	2.039↓	175
		1.390↑	1.114	2.559↑	2.028↓	176
1d-v2		1.384↑	1.111	2.751↑	2.020↓	179
		1.391↑	1.115	2.560↑	2.121↓	173
1e-v1	[4-CH <sub>3</sub> O-Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup> ] <sub>2</sub> TfO <sup>-</sup>	1.367↑	1.119	2.651↓	2.036↓	176
		1.366↑	1.119	2.625↓	2.040↓	178
1e-v2		1.367↑	1.119	2.626↓	2.026↓	176
		1.364↑	1.116	2.697↓	2.187↓	180
1f-v1	[2-HOOC-Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup> ] <sub>2</sub> TfO <sup>-</sup>	1.392↑	1.112	2.594↑	2.067	172
		1.391↑	1.113	2.710↑	1.981	173
1f-v2		1.387↑	1.113	2.631↑	1.995	178
		1.391↑	1.111	2.616↑	2.170	171
1g-v1	[4-HOOC-Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup> ] <sub>2</sub> TfO <sup>-</sup>	1.386↑	1.115	2.606↑	2.059	175
		1.385↑	1.114	2.591↑	2.053	177
1g-v2		1.387↑	1.115	2.532↑	2.047	176
		1.381↑	1.112	2.706↑	2.191	180
1h-v1	[4-Br-Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup> ] <sub>2</sub> TfO <sup>-</sup>	1.379↑	1.117	2.620↑	2.038	175
		1.378↑	1.116	2.597↑	2.035	177
1h-v2		1.375↑	1.114	2.710↑	2.127	180
		1.379↑	1.117	2.594↑	2.022	175
1i-v1	[2-HOOC-4-Br-Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup> ] <sub>2</sub> TfO <sup>-</sup>	1.386↑	1.114	2.722↑	1.977	173
		1.386↑	1.113	2.629↑	2.039	173
1i-v2		1.381↑	1.114	2.635↑	1.981	178
		1.384↑	1.112	2.665↑	2.129	172

№	Cluster	d(C-N), Å	d(N-N), Å	d(O-N), Å	d(O-H), Å	Angle CNN
2-v1	[4-NO <sub>2</sub> -Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup> ] <sub>2</sub> TsO <sup>-</sup>	1.394↑	1.117	2.471↑	2.008	170
		1.393↑	1.117	2.463↑	2.002	170
2-v2		1.389↑	1.125	2.224↑	2.193	161
		1.388↑	1.117	2.393↑	1.992	176
3-v1	[4-NO <sub>2</sub> -Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup> ] <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1.387↑	1.112	2.582↑	2.096**↑	178
		1.384↑	1.112	2.584↑	2.096**↑	178
3-v2		1.386↑	1.112	2.609↑	2.055**↑	178
		1.385↑	1.112	2.630↑	2.066**↑	178

\* - v1 - несимметричное, v2 - симметричное строение; \*\* - приведена наименьшая дистанция d(F-H)

↑↓ - в сравнении с диазониевым катионом, для связей C-N, N-N

↑↓ - в сравнении с ионной парой, для связей O-N, O-H

Приведенные значения структурных параметров в таблице 9 показывают, что в кластерных катионах связывание происходит как за счет ионного взаимодействия, так и за счет водородной связи. Сумма ван-дер-ваальсовых радиусов водорода и кислорода 2.500Å значительно выше, чем дистанция между атомом кислорода сульфогруппы и атомом водорода в α-положении d(O-H) от 1.979 до 2.190, что свидетельствует о наличии водородной связи. Этот факт согласуется с расчетными данными авторов [7n, 1s, 36n]. Сходные параметры связывания наблюдаются и в кристаллическом состоянии, по рентгеноструктурными данными для арендиазоний тозилатов дистанция d(O-H)=2.350, d(N-O)=2.673 [???]. Образование водородных связей характерно для хлоридов и тетрафторборатов [???].

Термодинамические расчеты показали, что энергии диссоциации DS в газовой фазе находятся в диапазоне 300-400 кДж/моль. Вероятно при энергиях столкновений до 10 эВ молекулярная форма не подвергается распаду.

Энергетика отщепления одного диазониевого катиона от кластерной частицы значительно ниже и составляет величину от 80 до 100 кДж/моль, что соответствует эксперименту (Таблица 5). В спектрах MS2 существенное изменение интенсивностей линий кластерных частиц и диазониевых катионов наблюдается при энергиях от 1 эВ. Вероятно, процесс фрагментации происходит на первой стадии с отщеплением диазониевого катиона, а при более высоких энергиях соударений происходит дальнейший распад диазониевых катионов. Что объясняет отсутствие промежуточных масс.

Очень сложный вопрос взаимосвязи прочности катиона и структурных параметров от наличия и природы противоиона. Если сравнить параметры катионов, ионной пары катион-анион и кластерной частицы (таблицы ???), наблюдается синхронное возрастание длин связи C-N и N-N по сравнению со свободными катионами арендиазония, что казалось бы противоречит экспериментальным данным о повышении прочности частиц в присутствии противоионов. Однако, необходимо учитывать, что противоион взаимодействует с атомом азота, в случае тозилатов, по результатам квантовохимических расчетов в газовой фазе возможно образование ковалентных структур (рис. 15), с параметрами d(C-N)=1.414, d(N-N)=1.193, d(N-O)=1.631, d(H-O)=2.108, <(C-N-N)=136°, <(N-N-O)=113°. Дополнительным фактором стабилизирующим такую структуру является наличие дополнительной водородной связи.



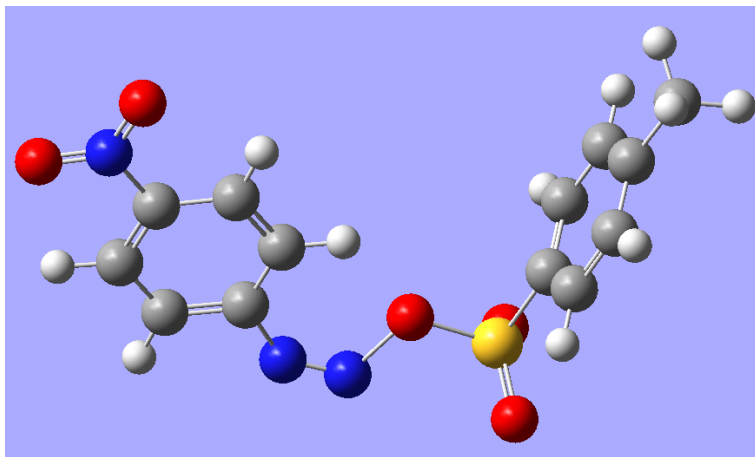


Рисунок 15. Оптимизированная структура соли (2) в газовой фазе

Противоион взаимодействует с атомом азота диазониевой группы и в тоже время образует водородную связь с водородом у альфа-углеродного атома, получается аналог "хелатного эффекта", где молекула азота удерживается уже двумя связями внутри сложной частицы.

Еще одним механизмом повышения стабильности может быть не только влияние на диазониевый катион, но и на стабильность образующегося продукта - арильного катиона. Для тетрафторбората - продукт более прочный фторид, а для тозилата и трифлата - эфиры, либо "бензин" производные при переходе протона к трифлату и тозилату (реакции 5,7).

Азот в диазониевом катионе выполняет роль стабилизатора, частично отдает часть электронной плотности, что бы компенсировать заряд и восстановить ароматичность арильных катионов. В случае наличия нуклеофила (противоиона), компенсация становится возможна как минимум двумя путями. Во первых за счет передачи части электронной плотности азоту, который в свою очередь передает ее арильному катиону, при этом образуется прочная связь, вплоть до ковалентной для тозилата (по результатам квантовых расчетов). Вторым путем передачи электронной плотности может быть образование водородной связи с протоном, связанным с альфа углеродным атомом бензольного кольца, в этом случае также частично восстанавливается ароматичность. Если сравнить структурные данные для ионных пар и кластерных частиц, то видно что значительное увеличение дистанции O-N (F-N) (связь по первому механизму ослабевает) сопровождается существенным уменьшением длины водородной связи (повышается роль второго механизма). Исключением является 4-метоксибензолдiazоний катион, где электронная плотность частично компенсируется метокси группой, длина водородной связи в этом случае не изменяется.

## 4. Conclusions

При исследовании мы выявили следующие закономерности.

Первой стадией фрагментации является процесс отщепления молекулярного азота и образование арильных катионов, что согласуется с литературными данными. Диазониевые катионы характеризуются невысокими значениями энергии отщепления азота в диапазоне 82-116 кДж/моль.

Кроме того, в условиях электроспрея при отщеплении трифлатной кислоты от кластерных ионов происходят процессы образования интермедиатов и соединений бензинового ряда, способных вступать в реакции азосочетания и полимеризации, соответствующие продукты мы наблюдали в эксперименте.

Образование кластерных ионов обусловлено высокой энергией взаимодействия катион-анион. Природа связей - ионная и водородная. Диазониевая группа, как сильнейший электрон-акцептор, активирует водород в альфа-положении бензольного кольца, что способствует его взаимодействию анионом и образованию водородной связи. Вследствие высокой энергии взаимодействия катиона с анионом при фрагментации в первую очередь происходит отщепление катиона от кластера, что объясняет отсутствие в спектре MS2 промежуточных масс между массой кластера и диазониевого катиона.

Прочность арендиазониевых катионов в составе трифлатных и тозилатных кластеров в эксперименте выше чем в случае тетрафторборатных анионов. Наблюдается меньшее количество продуктов распада 4-нитрофенилдиазония в присутствии сульфат ионов. Это связано с хелатным эффектом и удержанием азота за счет взаимодействия с арильным катионом и трифлатом.

Особенностью фрагментации 2-нитрофенилдиазония является отсутствие массы соответствующей о-нитрофенильному катиону. Сканирование поверхности потенциальной энергии показало, что происходит перегруппировка и последующий распад с отщеплением NO. На энергетической диаграмме отщепления окиси азота наблюдается процесс раскрытия бензольного кольца.

Наличие динамического равновесия при распаде диазониевых катионов позволяет проводить процессы в вакууме и атмосфере азота, которые являются идеальной диэлектрической средой. В нашей работе мы наблюдали процессы синтеза, реакции азосочетания и полимеризации с образованием углерод-углеродной связи. Использование метода ионизации электроспреем открывает технологические возможности для GreenChemistry в целом, модификации поверхностей, проведения уникальных реакций и осуществление препаративных синтезов с участием диазониевых частиц в вакууме или газовой фазе.

## 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
- 1s. V. Filimonov, E. Krasnokutskaya, A. Kassanova, V. Fedorova, K. Stankevich, N. Naumov, A. Bondarev, V. Kataeva. Synthesis, structure, and synthetic potential of arenediazonium trifluoromethanesulfonates as stable and safe diazonium salts.  
<https://doi.org/10.1002/ejoc.201800887>

- 1n. B.F. Minaev, S.V. Bondarchuk, M.A. Gîrtu, DFT Study of Electronic Properties, Structure and Spectra of Aryl Diazonium Cations, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* (2009), doi: 10.1016/j.theochem.2009.02.022
- 2n. Alessandra Bianco Prevot, Debora Fabbri, Edmondo Pramauro, Claudio Baiocchi, Claudio Medana. High-performance liquid chromatography coupled to ultraviolet diode array detection and electrospray ionization mass spectrometry for the analysis of intermediates produced in the initial steps of the photocatalytic degradation of sulfonated azo dyes. / *J. Chromatogr. A* 1202 (2008) 145–154. doi:10.1016/j.chroma.2008.06.038
- 3n. M.A. Meetani, S.M. Hisaindee, F. Abdullah, S.S. Ashraf, M.A. Rauf. Liquid chromatography tandem mass spectrometry analysis of photodegradation of a diazo compound: A mechanistic study. / *Chemosphere* 80 (2010) 422–427. doi:10.1016/j.chemosphere.2010.04.065
- 4n. Sergey V. Bondarchuk, Boris F. Minaev. Density functional study of ortho-substituted phenyl cations in polar medium and in the gas phase. / *Chemical Physics* 389 (2011) 68–74. doi:10.1016/j.chemphys.2011.08.005
- 5n. A. T. Lebedev, A. G. Kazaryan, V. A. Bakulev, Yu. M. Shafran, V. S. Fal'ko, V. G. Lukin, and V. S. Petrosyan. Mass-spectrometric study of the cyclization of diazo compounds. 10. 2-Diazomalonic acid amides. Mass spectra of the negative ions. / *Chemistry of Heterocyclic Compounds* · July 1987
- 6n. Ksenia V. Kutonova, Marina E. Trusova, Pavel S. Postnikov, Victor D. Filimonov, Joseph Parello. A Simple and Effective Synthesis of Aryl Azides via Arenediazonium Tosylates. / *Synthesis* 2013, 45, 2706–2710 DOI: 10.1055/s-0033-1339648
- 7n. R. Paul Brint, Dona1 J. Coveney, Fergus L. Lalor. The Origin of the Remarkable Stability of the 1 H-3,5-Dimethylpyrazole-4-diazonium Cation: an X-Ray Crystallographic and MNDO Theoretical Investigation. / *J. CHEM. SOC. PERKIN TRANS. II* 1985
- 8n. J.R. Fulton, V.K. Aggarwal, J.de Vicente. The Use of Tosylhydrazone Salts as a Safe Alternative for Handling Diazo Compounds and Their Applications in Organic Synthesis. / *Eur. J. Org. Chem.* 2005, 1479–1492 DOI: 10.1002/ejoc.200400700
- 9n. S. Banerjee, S. Mazumdar. Electrospray Ionization Mass Spectrometry: A Technique to Access the Information beyond the Molecular Weight of the Analyte / *International Journal of Analytical Chemistry* Volume 2012, Article ID 282574, 40 pages doi:10.1155/2012/282574
- 10n. Minoru Tsuda, Setsuko Oikawa. Photochemical proton generation mechanism from onium salts. / *Journal of Photopolymer Science and Technology* Volume 3, Number 3 (1990) 249 — 258
- 11n. T. J. Kemp, P. Pinot de moira. The photochemistry of aryldiazonium salts: fundamental aspects and applications to reprographic processes. / *Rev. Port. Quím.*, 17, 174 (1975)
- 12n. Shriver, James A.; Flaherty, Daniel P.; and Herr, Cameron C. (2009) "Aryl Ethers from Arenediazonium Tetrafluoroborate Salts: from Neat Reactions to Solvent-mediated Effects," *The Journal of the Iowa Academy of Science: JIAS*: Vol. 116: No. 1-4 , Article 6. Available at: <http://scholarworks.uni.edu/jias/vol116/iss1/6>

- 13n. Rezaee, Mohammadreza, "Experimental and Ab initio Computational Study of Azobenzene and Several of its Derivatives. " PhD diss., University of Tennessee, 2015.  
[http://trace.tennessee.edu/utk\\_graddiss/3518](http://trace.tennessee.edu/utk_graddiss/3518)
- 14n. Omer Khayyam Rasheed. New Directions in the Chemistry of Azo-compounds. A Thesis submitted to The University Manchester for the degree of Master of Philosophy in the Faculty of Engineering and Physical Sciences. 2011
- 15n. A.K. Vrkic, R.A.J. O'Hair. Gas phase ion chemistry of para substituted benzene diazonium ions, their salt clusters and their related phenyl cations / International Journal of Mass Spectrometry 218 (2002) 131–160
- 16n. Anastasia A. Golosova, Christine M. Papadakis, Rainer Jordan. Chemical functionalization of carbon nanotubes with aryl diazonium salts. / Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 1362 © 2011 Materials Research Society DOI: 10.1557/opl.2011.1141
- 17n. Matjeka, Edward Ray, "Part I: Mass spectrometry of organic azides and diazocompounds; Part II: Transformations of [alpha]-organosilyldiazoacetates; Part III: Solvolysis of 2-ferrocenylcyclopropylcarbonyl esters" (1974). Retrospective Theses and Dissertations. 5154.  
<http://lib.dr.iastate.edu/rtd/5154>
- 18n. Bethany I. Taggart, Richard A. J. O'Hair, Uta Wille. Environmental Polymer Degradation: Using the Distonic Radical Ion Approach to Study the Gas-Phase Reactions of Model Polyester Radicals. J. Phys. Chem. A 2017, 121, 5290–5300 DOI: 10.1021/acs.jpca.7b04217
- 19n. Tom Waters, Richard A. J. O'Hair. Organic gas phase ion chemistry. / Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. B, 2002, 98, 433–501
- 20n. [btsj.45.2047.pdf]
- 21n. L. L. Brown and J. S. Drury. Nitrogen Isotope Effects in the Decomposition of Diazonium Salts. The Journal of Chemical Physics 43, 1688 (1965); doi: 10.1063/1.1696991
- 22n. Trevor J. Broxton, Ray Colton, John C. Traeger. Electrospray Mass Spectral Studies of Aromatic Diazonium Salts and Diazotates. Journal of mass spectrometry, vol. 30, 319-323 (1995).
- 23n. Nicole J. Rijs, Gustavo B. Sanvido, George N. Khairallah, Richard A. J. O'Hair. Gas phase synthesis and reactivity of dimethylurate. / Dalton Trans., 2010, 39, 8655–8662 | 8655 DOI: 10.1039/c0dt00508h
- 24n. Aurélie Grondein, Daniel Bélanger. Chemical modification of carbon powders with aminophenyl and aryl-aliphatic amine groups by reduction of in situ generated diazonium cations: Applicability of the grafted powder towards CO<sub>2</sub> capture. / Fuel 90 (2011) 2684–2693 doi:10.1016/j.fuel.2011.03.019
- 25n. O. A. Gusel'nikova, K. V. Kutonova, M. E. Trusova, P. S. Postnikov, V. D. Filimonov. First examples of arenediazonium 4-dodecylbenzenesulfonates: synthesis and characterization. / Russian Chemical Bulletin, International Edition, Vol. 63, No. 1, pp. 289—290, January, 2014

- 26n. B. R. Ussing, D. A. Singleton. Isotope Effects, Dynamics, and the Mechanism of Solvolysis of Aryldiazonium Cations in Water // J. AM. CHEM. SOC. 2005, 127, 2888-2899
- 27n. Z. Wu, R. Glaser. Ab Initio Study of the SN1Ar and SN2Ar Reactions of Benzenediazonium Ion with Water. On the Conception of “Unimolecular Dediazonation” in Solvolysis Reactions / J. AM. CHEM. SOC. 2004, 126, 10632-10639
- 28n. M. N. Weaver, S. Z. Janicki, P. A. Petillo. Ab Initio Calculation of Inner-Sphere Reorganization Energies of Arenediazonium Ion Couples. / J. Org. Chem. 2001, 66, 1138-1145
- 29n. K. K. Laali, G. Rasul, G. K. Surya Prakash, G. A. Olah. DFT Study of Substituted and Benzannelated Aryl Cations: Substituent Dependency of Singlet/Triplet Ratio. / J. Org. Chem. 2002, 67, 2913-2918
- 30n. E. A. Krasnokutskaya, A. Zh. Kassanova, M. T. Estaeva, V. D. Filimonov. new synthesis of pyridinyl trifluoromethanesulfonates via one-pot diazotization of aminopyridines in the presence of trifluoromethanesulfonic acid. / Tetrahedron Letters 55 (2014) 3771–3773 <http://dx.doi.org/10.1016/j.tetlet.2014.05.052>
- 32n. Hua Mei, Don VanDerveer, D. D. DesMarteau. Synthesis of diazonium (perfluoroalkyl) benzenesulfonylimide zwitterions. / Journal of Fluorine Chemistry 145 (2013) 35–40 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfluchem.2012.11.007>
- 33n. B. F. Minaev, S. V. Bondarchuk, M. A. Gîrtu. DFT study of electronic properties, structure and spectra of aryl diazonium cations. / Journal of Molecular Structure: THEOCHEM 904 (2009) 14–20 doi:10.1016/j.theochem.2009.02.022
- 34n. A. A. Sabino, A. H. L. Machado, C. R. D. Correia, M. N. Eberlin. Probing the Mechanism of the Heck Reaction with Arene Diazonium Salts by Electrospray Mass and Tandem Mass Spectrometry. / Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 2514 –2518 DOI: 10.1002/anie.200353076
- 35n. G. Schmelzeisen-Redeker, F. W. Rollgen, H. Wirtz, F. Vogtle. Thermospray Mass Spectrometry of Diazonium and Di-, Tri- and Tetra-quaternary Onium Salts. / ORGANIC MASS SPECTROMETRY, VOL. 20, NO. 12, 1985
- 36n. M. Cygler, M. Przybylski, R.M. Eloffson. The crystal structure of benzenediazonium tetrafluoroborate,  $C_6H_5N_2^+BF_4^-$  / CAN. J. CHEM. VOL. 60, 1982
- 1p. S. Kwak, J. Yeo, S. Jung, I. Nam. Microdroplet Chemistry: Difference of Organic Reactions between Bulk Solution and Aqueous Microdroplets. / Academ J Polym Sci 1(1): AJOP.MS.ID.555551 (2018)
- 2p. C. E. Falcone, Z. Jaman, M. Wlekinski, A. Koswara, D. H. Thompson, R. G. Cooks. Reaction Screening and Optimization of Continuous-Flow Atropine Synthesis by Preparative Electrospray Mass Spectrometry. DOI: 10.1039/C7AN00622E
- 3p. T. Muller, A. Badu-Tawiah, R. G. Cooks. Accelerated Carbon Carbon Bond-Forming Reactions in Preparative Electrospray. / Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51, 11832 –11835 DOI: 10.1002/anie.201206632

- 4p. METHODS OF ELECTROSPRAY CHEMICAL SYNTHESIS AND DEVICE FOR USE THEREIN. United States Patent № US 8,926,801 B2 Jan. 6, 2015
- 1f. 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.
- 2f. Smith CA, I'Maille G, Want EJ, Qin C, Trauger SA, Brandon TR, Custodio DE, Abagyan R, Siuzdak G (December 2005). "METLIN: a metabolite mass spectral database". *Ther Drug Monit.* 27 (6): 747–51. doi:10.1097/01.ftd.0000179845.53213.39. PMID 16404815
- 3f. Wolf S, Schmidt S, Muller-Hannemann M, Neumann S (March 2010). "In silico fragmentation for computer assisted identification of metabolite mass spectra". *BMC Bioinformatics.* 11: 148. doi:10.1186/1471-2105-11-148. PMC 2853470 Freely accessible. PMID 20307295
- 4f. Sturm et al., *BMC Bioinformatics* (2008), 9, 163  
Kohlbacher et al., *Bioinformatics* (2007), 23:e191-e197
- 5f.
- 6f. Neese, F. (2012) The ORCA program system, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.*, 2, 73–78.
- 7f. Williams, T. and Kelley, C. (2011). Gnuplot 4.5: an interactive plotting program. URL <http://gnuplot.info>. (Last accessed: 2011 June 7)



## Приложение 1. Характеристики полученных солей

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

В 6 мл ледяной уксусной кислоты растворяли 0.5 мл (1.2 mmol) трифторметансульфонокислоты 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.

**Benzenediazonium trifluoromethanesulfonate (1a):** Light beige solid; yield 246 mg (97%); m.p. 88-89 (lit. m.p. 81 °C [9c]). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 8.66 (d, J = 8.1 Hz, 2H, CH Ar), 8.25-8.20 (m, 1H, CH Ar), 7.98-7.93 (m, 2H, CH Ar), ppm. <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 141.2 (CH Ar), 132.9 (CH Ar), 131.5 (CH Ar), 120.9 (q, J = 319.6 Hz, CF<sub>3</sub>), 116.1 (C Ar -N<sup>2+</sup>) ppm. IR (KBr): 2297 cm<sup>-1</sup> (lit. 2260 cm<sup>-1</sup> [9c]).

**2-Nitrobenzenediazonium trifluoromethanesulfonate (1b).** White solid; yield 281 mg (94%), m.p. 110 °C. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 9.12 (d, J = 8.1 Hz, 1H, CH Ar), 8.79 (d, J = 8.1 Hz, 1H, CH Ar), 8.56-8.51 (m, 1H, CH Ar), 8.39-8.44 (m, 1H, CH Ar) ppm. <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 144.5 (C Ar -NO<sub>2</sub>), 136.6 (CH Ar), 128.1 (CH Ar), 122.8 (CH Ar), 120.6 (q, J = 320.0 Hz, CF<sub>3</sub>), 118.5 (CH Ar), 111.1 (C Ar -N<sup>2+</sup>) ppm. IR (KBr): 2359 cm<sup>-1</sup>. CHNS-analysis: calc. for C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>F<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>S: C, 28.10; H, 1.35; N, 14.04; S, 10.72; F, 19.05. Found C, 28.09; H, 1.32; N, 13.89; S, 10.85; F, 19.40.

**3-Nitrobenzenediazonium trifluoromethanesulfonate (1c).** White solid; yield 293 mg (98%), m.p. 108-109 °C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 9.60 (s, 1H, CH Ar), 9.03-8.99 (m, 2H, CH Ar), 8.27-8.23 (m, 1H, CH Ar) ppm. <sup>13</sup>C NMR (100.5 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 148.1 (C Ar -NO<sub>2</sub>), 138.3 (CH Ar), 135.5 (CH Ar), 132.2 (CH Ar), 128.5 (CH Ar), 121.1 (q, J = 245.0 Hz, CF<sub>3</sub>), 118.7 (C Ar -N<sup>2+</sup>) ppm. IR (KBr): 2294 cm<sup>-1</sup>. CHNS-analysis: calc. For C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>F<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>S: C, 28.10; H, 1.35; N, 14.04; S, 10.72. Found C, 28.29; H, 1.57; N, 14.16; S, 10.58.

**4-Nitrobenzenediazonium trifluoromethanesulfonate (1d).** White solid; yield 284 mg (95%), m.p. 104 °C (lit. m.p. 99 °C [9c]). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 8.93 (d, J = 9.2 Hz, 2H, CH Ar), 8.71 (d, J = 9.7 Hz, 2H, CH Ar) ppm. <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 153.2 (C Ar -NO<sub>2</sub>), 136.2 (CH Ar), 134.5 (CH Ar), 126.0 (CH Ar), 120.0 (q, J = 320.0 Hz, CF<sub>3</sub>), 121.8 (C Ar -N<sup>2+</sup>) ppm. IR (KBr): 2303 cm<sup>-1</sup>.

**4-Methoxybenzenediazonium trifluoromethanesulfonate (1e).** Light beige solid; yield 241 mg (85%); m.p. 94-97 °C (lit. 55 °C [9c]). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 8.55 (d, J = 9.0 Hz, 2H, CH Ar), 7.47 (d, J = 9.0 Hz, 2H, CH Ar), 4.04 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 168.9 (C Ar -OCH<sub>3</sub>), 136.2 (CH Ar), 120.7 (q, J = 320.0 Hz, CF<sub>3</sub>), 118.6 (CH Ar), 103.3 (C Ar -N<sup>2+</sup>), (OCH<sub>3</sub>) ppm. IR (KBr): 2249 cm<sup>-1</sup>.

**2-Carboxybenzenediazonium trifluoromethanesulfonate (1f).** ???,



**4-Carboxybenzenediazonium trifluoromethanesulfonate (1g).** White solid; yield 295 mg (99%), m.p. 118 °C. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 8.77 (d, J = 8.4 Hz, 2H, CH Ar ), 8.41 (d, J = 8.4 Hz, 2H, CH Ar ) ppm. <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 164.9 (CO 2 H), 140.8 (C Ar -CO 2 H), 133.2 (CH Ar ), 131.4 (CH Ar ), 120.7 (q, J = 245.0 Hz, CF<sub>3</sub> ), 119.7 (C Ar -N<sub>2</sub><sup>+</sup>) ppm. IR (ATR): 2297 cm<sup>-1</sup>. CHNS-analysis: calc. for C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S: C, 32.22; H, 1.69; N, 9.39; S, 10.75. Found C, 32.26; H, 1.77; N, 9.42; S, 10.81.

**4-Bromobenzenediazonium trifluoromethanesulfonate (1h).** ???,

**4-Carboxy-4-bromobenzenediazonium trifluoromethanesulfonate (1i).** ???,

**4-Nitrobenzenediazonium tosylate (2)**

В 5 мл ледяной уксусной кислоты растворяли 0.928 г (5.4 mmol) *p*-TsOH и 0.553 г (4.0 mmol) *p*-nitroaniline. К раствору при перемешивании по каплям прибавляли 0.6 мл (4.8 mmol) butyl nitrite при температуре 0-5 °C. Реакционную массу перемешивали при 10-15 °C в течение 20 мин до исчезновения пятна анилина на ТСХ (элюент гексан-EtOAc 3:2). К реакционному раствору прибавляли 200 мл эфира, отфильтровывали осадок соли 2, промывали эфиром и высушивали в вакууме при комнатной температуре 48 часов. Yield, 1.4 g (90%), mp 132 °C (lit<sup>3</sup> 132 °C).

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

**4-Nitrobenzenediazonium tetrafluoroborate (3) получен по методу [9].**

## Приложение 2. Результаты квантовохимических расчетов структур diaзониевых катионов в (S)-синглетном и (T)-триплетном состоянии

Таблица 12.

Термодинамика синглет-триплетного перехода

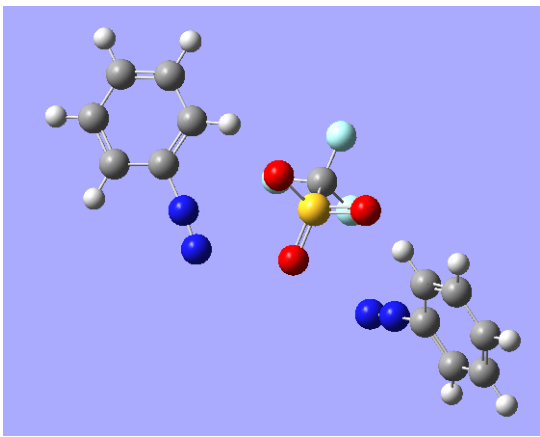
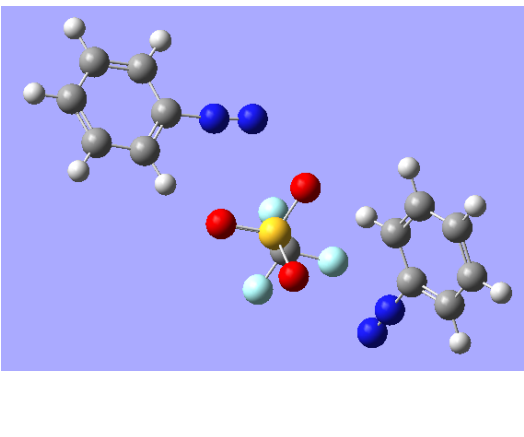
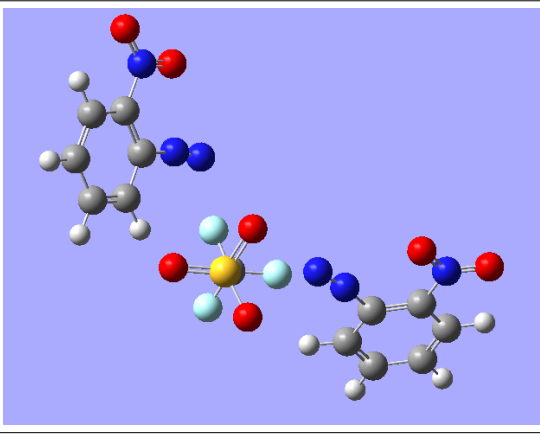
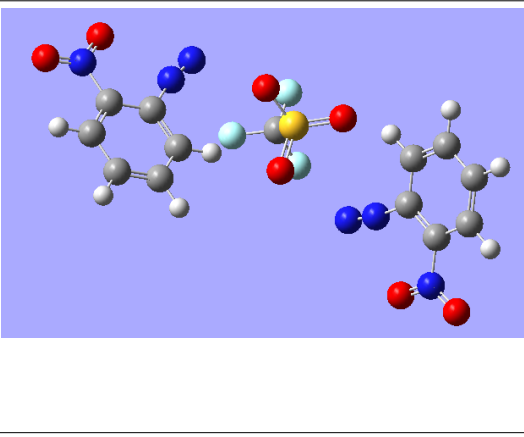
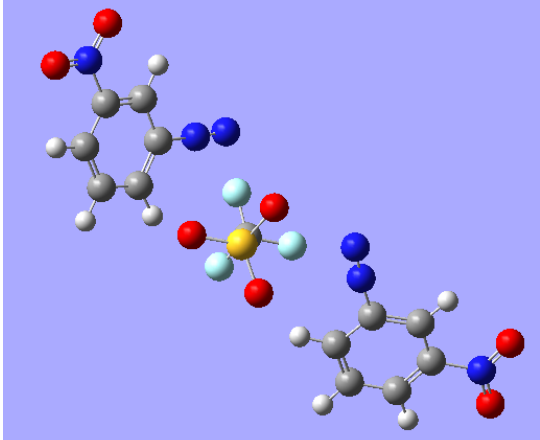
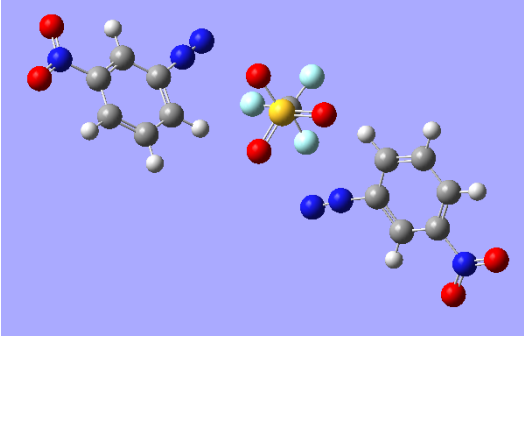
№	Process	ΔE <sub>0</sub> , kJ/mol	ΔG <sub>298</sub> , kJ/mol	ΔH <sub>298</sub> , kJ/mol	ΔS <sub>298</sub> ·T, kJ/mol
1	Ph <sup>+</sup> (S) = Ph <sup>+</sup> (T)	79.70	79.37	81.87	2.50
2	Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup> (S) = Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup> (T)	247.32	228.51	239.48	10.99
3	2-NO <sub>2</sub> -Ph <sup>+</sup> (S) = 2-NO <sub>2</sub> -Ph <sup>+</sup> (T)	298.07	291.80	293.87	2.07
4	2-NO <sub>2</sub> -Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup> (S) = 2-NO <sub>2</sub> -Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup> (T)	213.54	201.43	206.50	5.08
5	3-NO <sub>2</sub> -Ph <sup>+</sup> (S) = 3-NO <sub>2</sub> -Ph <sup>+</sup> (T)	80.80	77.97	81.91	3.95
6	3-NO <sub>2</sub> -Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup> (S) = 3-NO <sub>2</sub> -Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup> (T)	223.43	210.04	215.59	5.56
7	4-NO <sub>2</sub> -Ph <sup>+</sup> (S) = 4-NO <sub>2</sub> -Ph <sup>+</sup> (T)	68.20	63.99	69.77	5.79
8	4-NO <sub>2</sub> -Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup> (S) = 4-NO <sub>2</sub> -Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup> (T)	186.81	178.10	180.60	2.50
9	4-CH <sub>3</sub> O-Ph <sup>+</sup> (S) = 4-CH <sub>3</sub> O-Ph <sup>+</sup> (T)	-15.95	-11.23	-10.67	0.56
10	4-CH <sub>3</sub> O-Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup> (S) = 4-CH <sub>3</sub> O-Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup> (T)	189.93	176.94	183.83	6.90
11	2-HOOC-Ph <sup>+</sup> (S) = 2-HOOC-Ph <sup>+</sup> (T)	72.96	71.15	73.62	2.46
12	2-HOOC-Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup> (S) = 2-HOOC-Ph-N <sub>2</sub> <sup>+</sup> (T)	269.44	247.33	258.09	10.77
13	4-HOOC-Ph <sup>+</sup> (S) = 4-HOOC-Ph <sup>+</sup> (T)	71.03	70.10	73.21	3.12

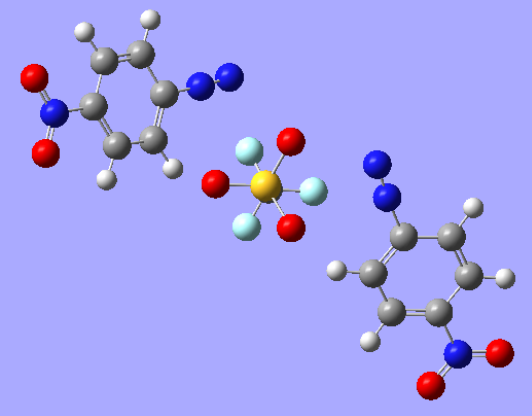
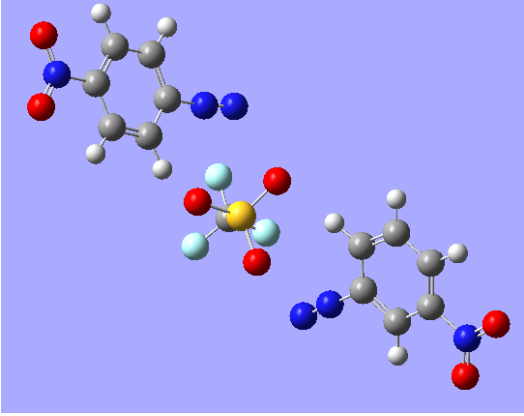
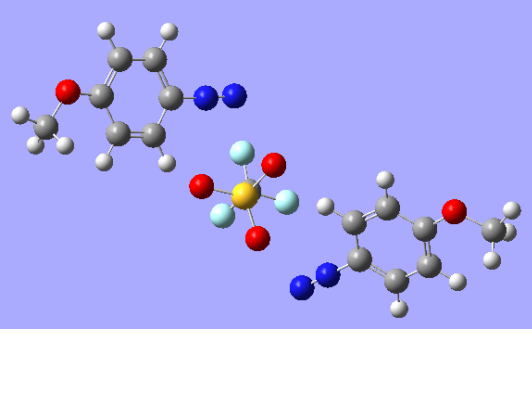
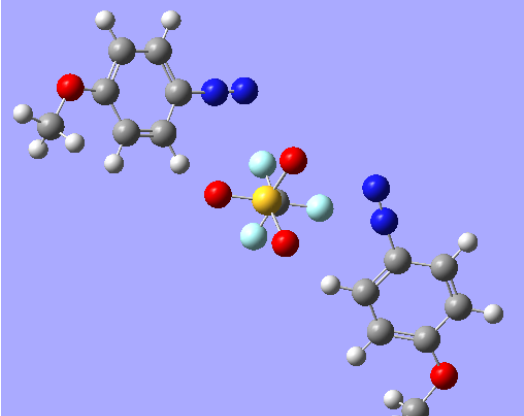
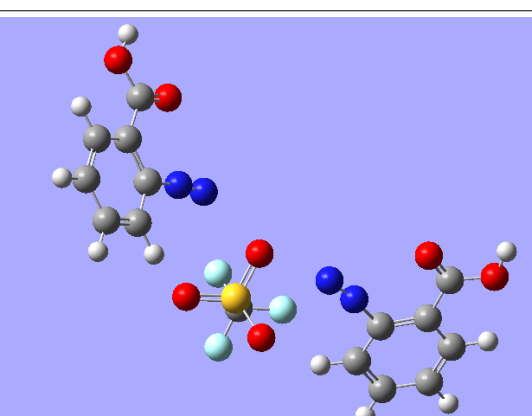
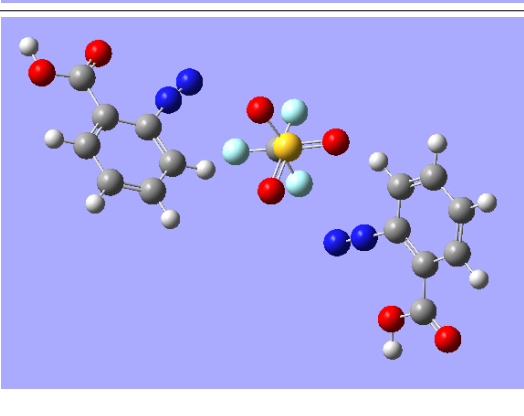
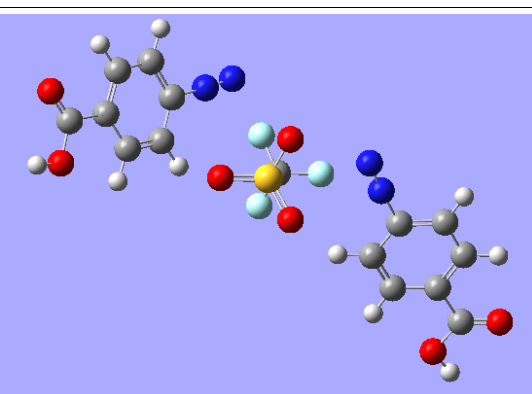
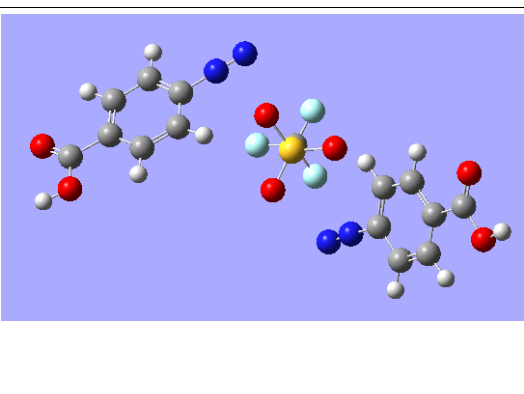
14	$4\text{-HOOC-Ph-N}_2^+ \text{ (S)} = 4\text{-HOOC-Ph-N}_2^+ \text{ (T)}$	249.23	232.14	239.22	7.08
15	$4\text{-Br-Ph}^+ \text{ (S)} = 4\text{-Br-Ph}^+ \text{ (T)}$	20.03	24.35	25.25	0.90
16	$4\text{-Br-Ph-N}_2^+ \text{ (S)} = 4\text{-Br-Ph-N}_2^+ \text{ (T)}$	210.81	198.47	205.03	6.57
17	$2\text{-HOOC-4-Br-Ph}^+ \text{ (S)} = 2\text{-HOOC-4-Br-Ph}^+ \text{ (T)}$	18.21	21.17	22.49	1.32
18	$2\text{-HOOC-4-Br-Ph-N}_2^+ \text{ (S)} = 2\text{-HOOC-4-Br-Ph-N}_2^+ \text{ (T)}$	234.39	219.18	227.30	8.13

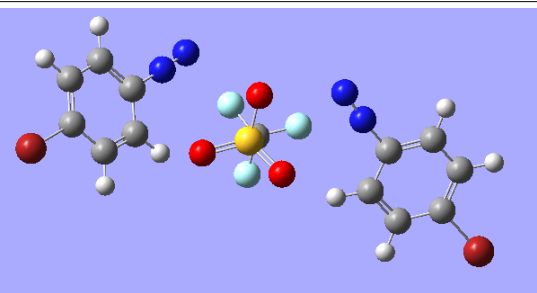
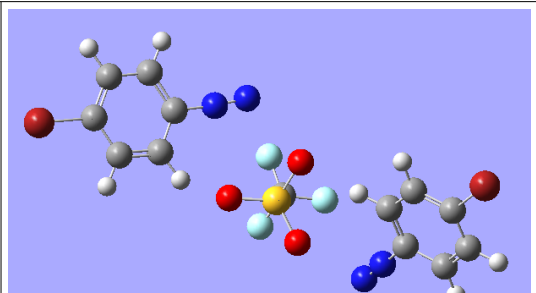
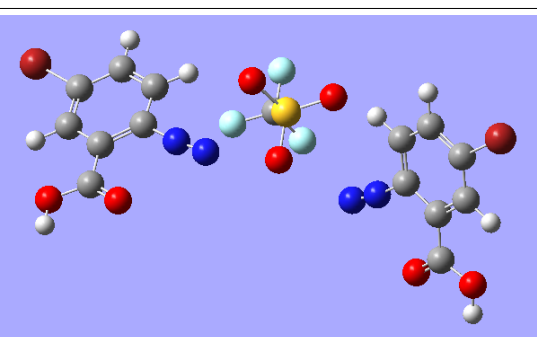
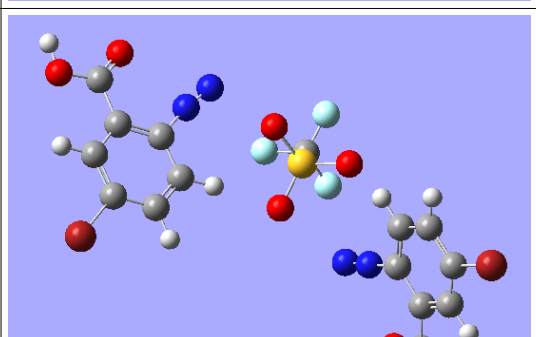
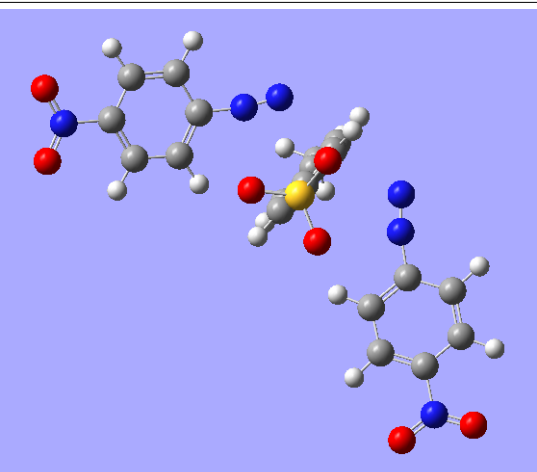
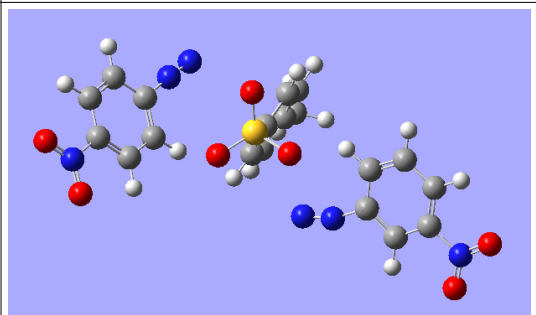
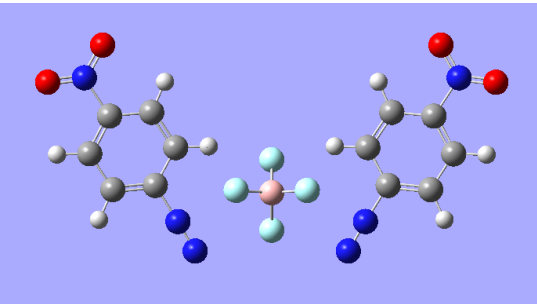
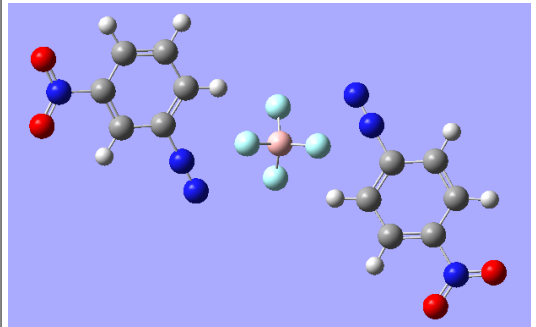
### Приложение 3. Результаты квантовохимических расчетов структур арильных катионов

### Приложение 4. Фрагментация кластерных катионов

### Приложение 5. Результаты квантовохимических расчетов структур кластерных частиц

	1a-v1		1a-v2
	1b-v1		1b-v2
	1c-v1		1c-v2

	1d-v1		1d-v2
	1e-v1		1e-v2
	1f-v1		1f-v2
	1g-v1		1g-v2

	1h-v1		1h-v2
	1i-v1		1i-v2
	2-v1		2-v2
	3-v1		3-v2