

Масс спектрометрия и особенности фрагментации трифлатных, тозилатных и тетрафторборатных солей диазонии при ионизации электроспреем

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

Abstract

Впервые были получены масс спектры трифлатных и тозилатных солей фенилдиазония и его замещенных производных. Для наблюдаемых катионов и кластерных частиц исследована фрагментация при различных энергиях. Проведено квантово химическое исследование энергии отщепления азота. Рассчитана энергия и структура образующихся солевых кластеров в газовой фазе. Показано, что в образование солевых кластеров кроме ионного взаимодействия вносит вклад водородные связи. Исследование фрагментации кластерных ионов показало более высокую стабильность диазониевых частиц в присутствии трифлатных и тозилатных анионов.

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 противоиона 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 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 растворителей [3]. В то же время, они недороги, легко получают из доступного сырья, обладают высокой «дiazониевой» активностью и с успехом используются для галоид-дediaзонирования [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 diaзониевой группы на триэтоксисилильную [5b], Cu- и Pd-catalyzed арилирования [5c,d]. Кроме того, аренидiazоний тозилаты оказались удобными агентами ковалентной прививки ароматических групп к поверхностям карбонизированных наночастиц металлов [5e] и графену [5f]. В настоящее время влияние противоиона, причина и механизм повышения стабильности тозилатов и трифлатов остаются недостаточно изученными.

Масс-спектрометрия — один из высокоточных 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 diaзониевых 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 позволяет перевести заряженные частицы из раствора непосредственно в газовую фазу (атмосферу азота), а затем в вакуум. Метод ионизации электроспреем широко используется для изучения механизмов органических реакций в газовой фазе [???].

В настоящее время опубликованы лишь две работы по изучению DS методом LC-MS [???]. По данным авторов [???] первой стадией и основным путем фрагментации diaзониевых катионов и diaзотатов 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 можно точно регулировать энергию воздействия на частицы. Есть ряд работ, где метод ESI LC-MS использован для изучения азобензолов [???], где также происходят процессы фрагментации с отщеплением азота. Следует отметить, что процесс отщепления азота от diaзониевого катиона является равновесным и происходит даже в твердой фазе, что показано в работе с использованием меченных атомов N^{15} [???]. В исследовании [???] выявлено, что изотопный эффект не чувствителен к природе и положению заместителей в ароматическом кольце. Разница в энергии активации для разложения ^{14}N и ^{15}N изотопно-меченных diaзониевых солей составляет 32 кал/моль.

В работе [???] подробно изучены состояния тетрафторборатных пара замещенных производных фенилдиязония 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 катион и несколько молекул, характерное для солей diaзония. В этом исследовании описан аномальный спектр при фрагментации орто-нитрофенилдиязоний тетрафторбората.

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 подробное квантовохимическое исследование процесса перегруппировки происходящего при отщеплении азота от 2-нитрофенилдиазония, чтобы подробнее описать особенности фрагментации этого катиона. В исследовании [???] методами квантовой химии изучена энергетика и механизмы процессов протекающих с участием орто замещенных фенильных катионов в газовой фазе.

DFT методы применяются для моделирования диазониевых катионов и химических реакций [???]. Следует отметить работу [???], где авторы обращают внимание на возможность существования фенильных катионов как в синглетном, так и в триплетном состоянии. Этот факт мы учитывали при выполнении квантово химических расчетов.

Другой задачей было изучение фрагментации кластерных ионов в масс спектрометре в зависимости от энергии соударений с целью оценки влияния противоиона на процесс фрагментации диазониевых частиц. В теоретической части этого исследования мы планировали квантово-химическое исследование энергетики процессов образования кластеров, что бы описать особенности процесса фрагментации. Интерес представляет пространственное строение кластерных катионов и сравнение параметров химических связей с рентгеноструктурными данными для DS в твердой фазе [???].

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

Для исследований мы выбрали и синтезировали ряд DS с вариацией заместителей различной природы (метокси, нитро, бром, карбокси) и их положения. Для изучения влияния противоиона были получены трифлатные, тозилатные и тетрафторборатные DS.

2. Experimental section

2.1. Получение диазониевых солей

General synthesis of arenediazonium trflates (1a-i)

В 6 мл ледяной уксусной кислоты растворяли 0.5 мл (1.2 mmol) трифторметансульфо кислоты 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) ???,

2-Nitrobenzenediazonium trifluoromethanesulfonate (1b). Yeild 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, ДМСО-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 (1c). ¹H NMR (300MHz, DMSO-d₆),

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

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

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

4-Carboxybenzenediazonium trifluoromethanesulfonate (1g). ???,

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 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].

2.2. Масс спектрометрия растворов солей

Спектры были получены на приборе Agilent LC-1260 MS QTOF 6530 время пролетном масс-спектрометре высокого разрешения с использованием источников ионизации электроспреем (ESI) и химической ионизации при атмосферном давлении (APCI). 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 3500В. Энергия столкновений MSMS — 0, 0.01, 0.1, 1, 10, 20, 40 электрон вольт. Для исследования готовили 1% растворы диазониевых солей в смеси вода:ацетонитрил 50:50. Инжекция 1 мкл.

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

2.3. Квантовохимические расчеты

Выполнены с помощью программного комплекса Gaussian 09. Расчеты термодинамики распада диазониевых катионов с отщеплением азота выполнялись методом DFT Unrestricted и Restricted B3LYP в базисе aug-cc-pVDZ. В ходе расчетов рассмотрена возможность существования катионов в триплетном состоянии. Для всех систем рассчитан теоретический ИК-спектр, отсутствие отрицательных частот доказывает стационарный характер оптимизированных структур.

Для 2-нитрофенилдиазония выполнено сканирование энергии в процессе возрастании длины связи C-N и отщеплении азота. Расчет произведен с использованием квантовохимического программного комплекса ORCA-3.0.2. [???] методом R-B3LYP в базисе aug-cc-pVDZ. Аналогично выполнен расчет потенциальной энергии в процессе отщепления оксида азота (NO) после перегруппировки.

Для расчета оптимизированных структур и термодинамики кластерных катионов использовали программный комплекс Gaussian 09. Расчет геометрии произведен методом R-B3LYP с использованием базиса 6-31G(d,p). Выполнен расчет термодинамики 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 [???].

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», что согласуется с литературными данными для тетрафторборатных солей [???].

Для соединения (1a) характерна повышенная интенсивность линий с $n=1,3,5,6$. Масс-спектр солей (1b), (1c), (1d) более устойчивы кластеры с $n=1,3,4$. Соль (1e) дает в спектре устойчивые линии с $n=1,3,4,5$. Спектр соли (1f) отличается отсутствием линий с малым значением n , для нее наиболее устойчивыми являются кластеры с $n=5,6$. Для соединений (1g), (1h), (1i) отсутствуют кластеры с высокими значениями n , наиболее устойчивым является кластер с $n=1$. Для тозилатной соли наибольшую интенсивность имеют массы соответствующие числам $n=2,3,5$. Тетрафторборатная соль образует более устойчивые кластера с $n=1,4$.

Кроме линий диазониевого катиона и кластерных частиц на спектрах присутствуют линии арендиазониевых катионов, за исключением трифлата 2-нитрофенилдиазония.

Вероятно в процессе ионизации электроспреем происходит частичный распад диазониевых катионов. Интересным фактом является полное отсутствие масс соответствующих потере азота комплексными частицами. Вероятно наличие аниона в кластере стабилизирует диазониевые катионы, препятствует отщеплению азота.

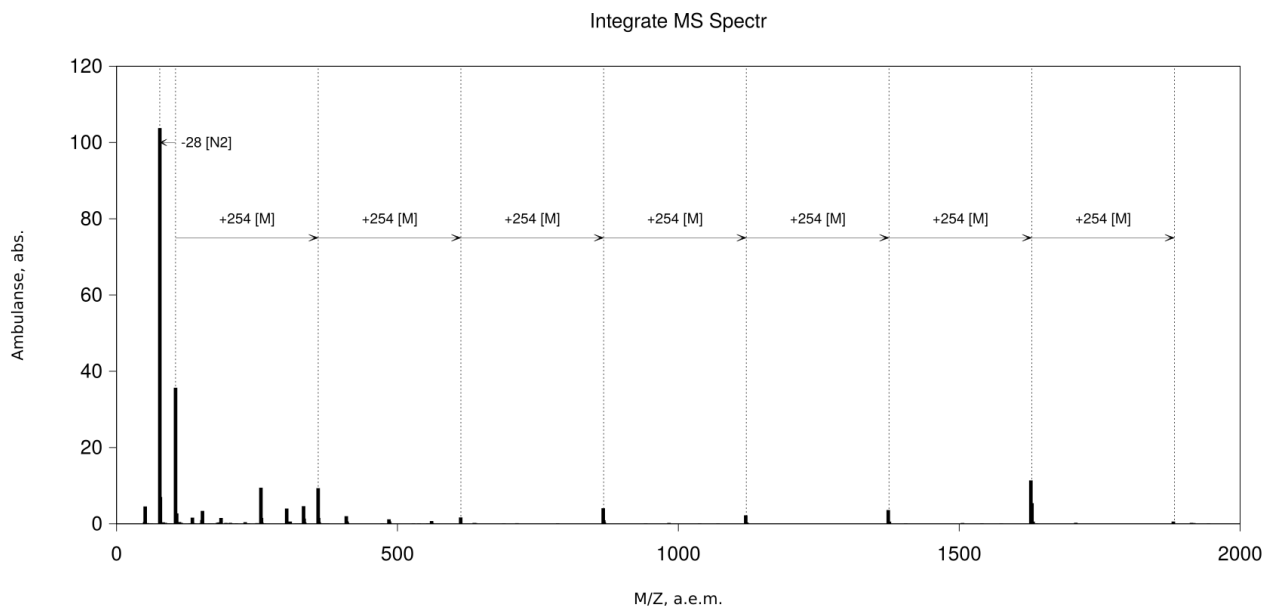


Fig. 1. ESI/MS of the D10 (1a) in the positive mode.

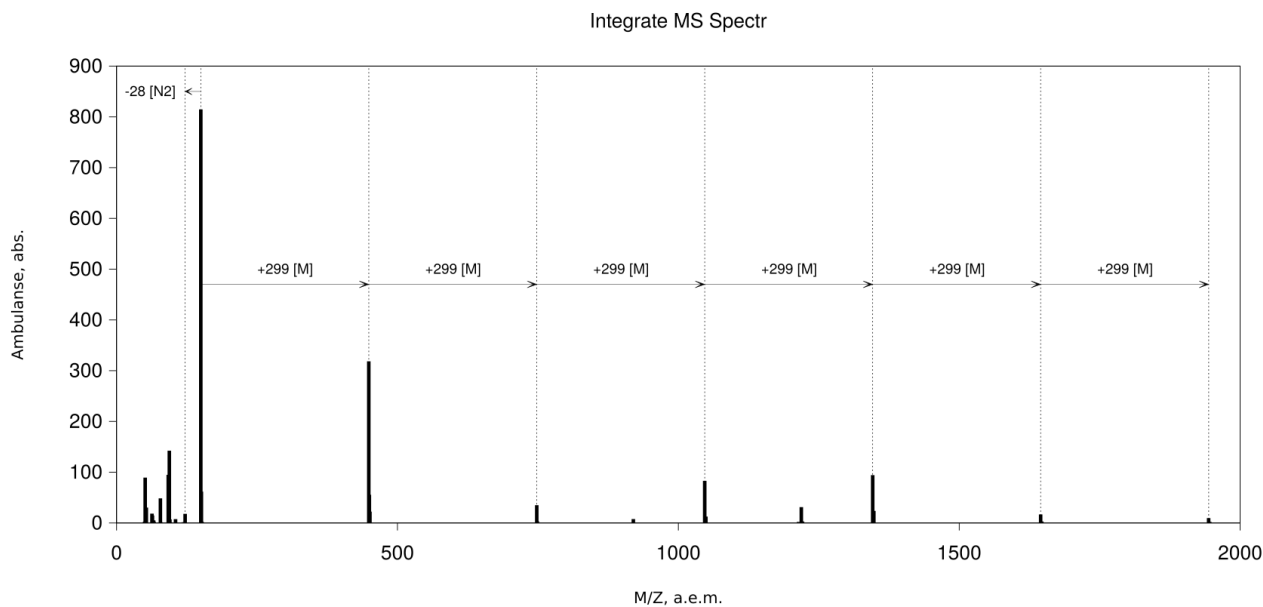


Fig. 2. ESI/MS of the D1 (1b) in the positive mode.

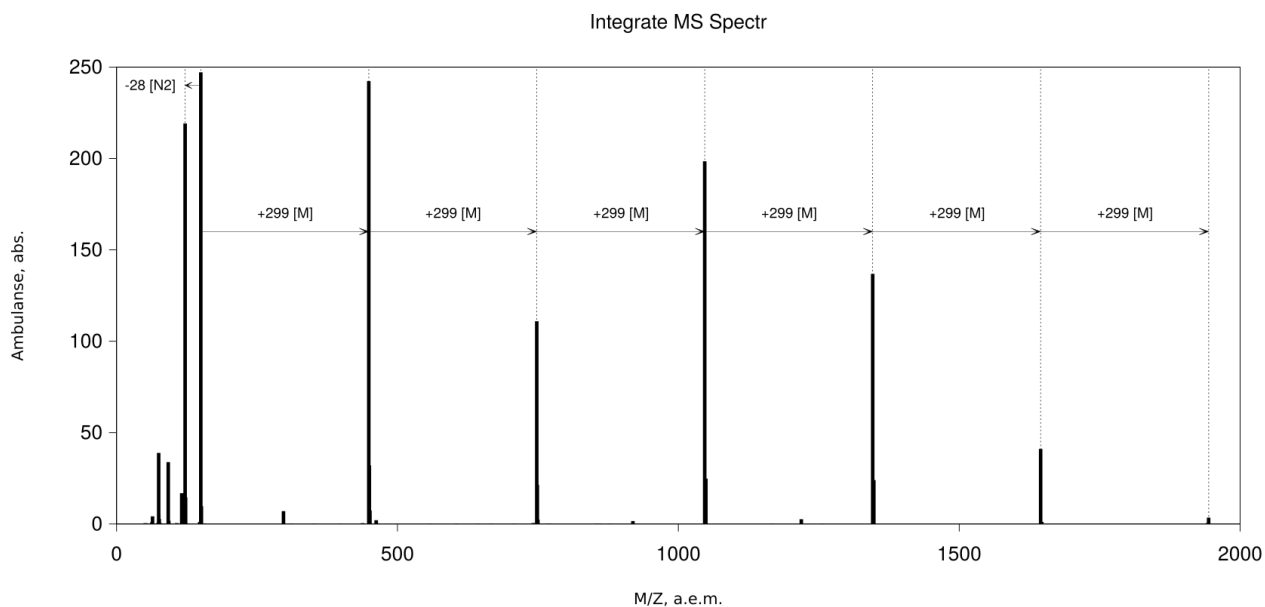


Fig. 3. ESI/MS of the D2 (1c) in the positive mode.

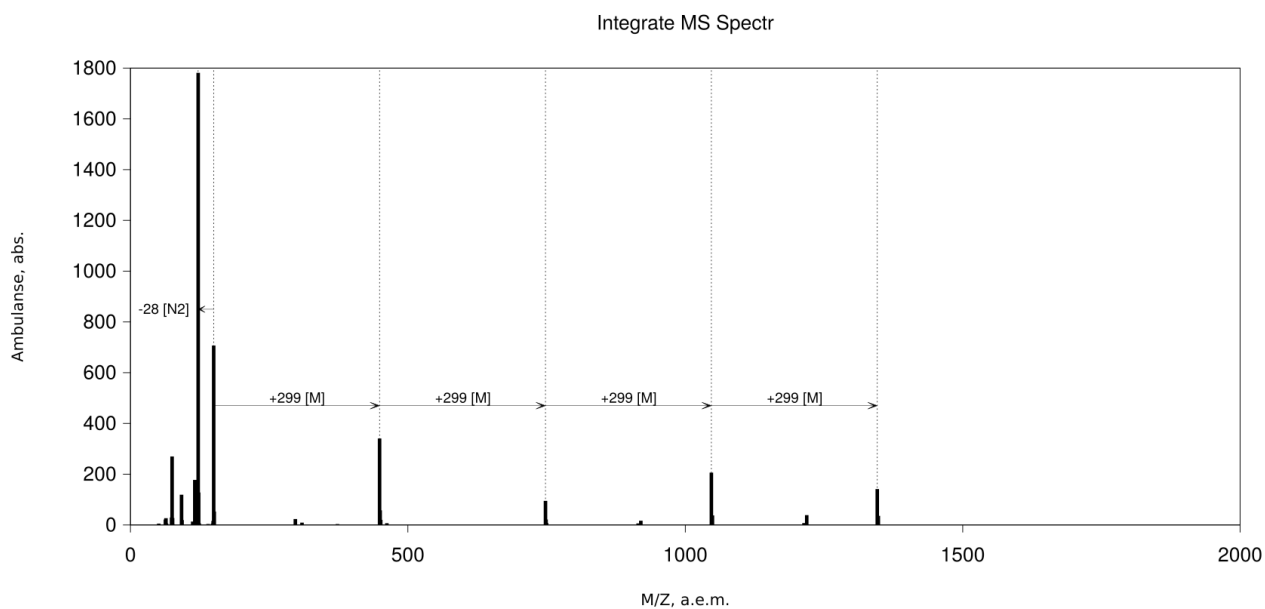


Fig. 4. ESI/MS of the D3 (1d) in the positive mode.

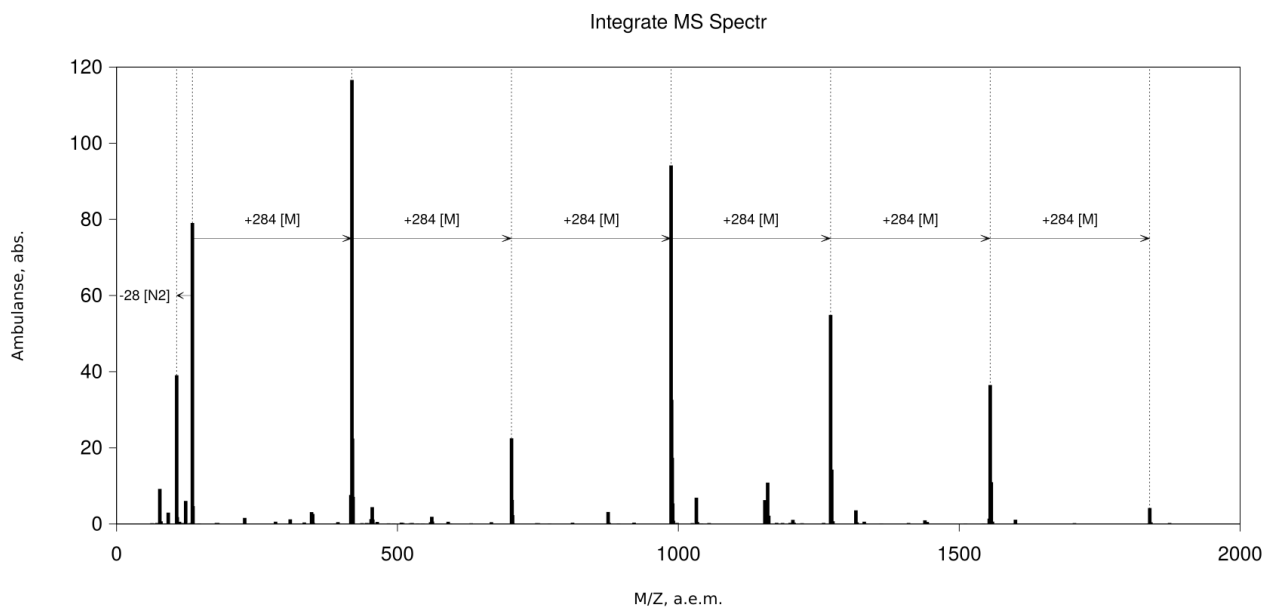


Fig. 5. ESI/MS of the D4 (1e) in the positive mode.

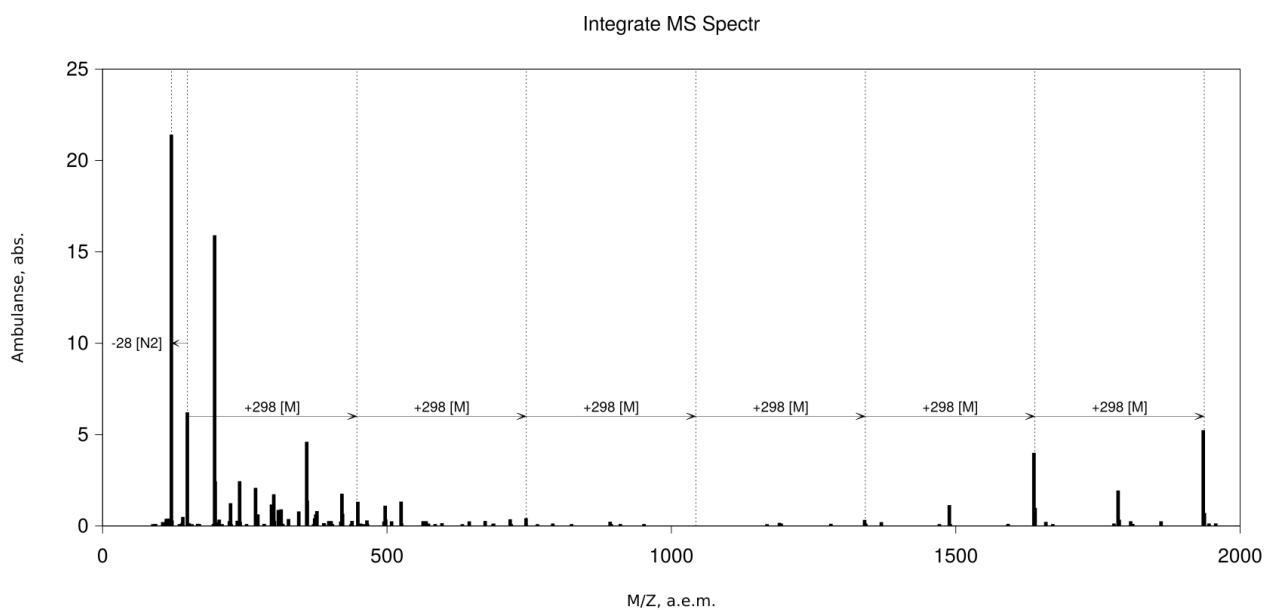


Fig. 6. ESI/MS of the D7 (1f) in the positive mode.

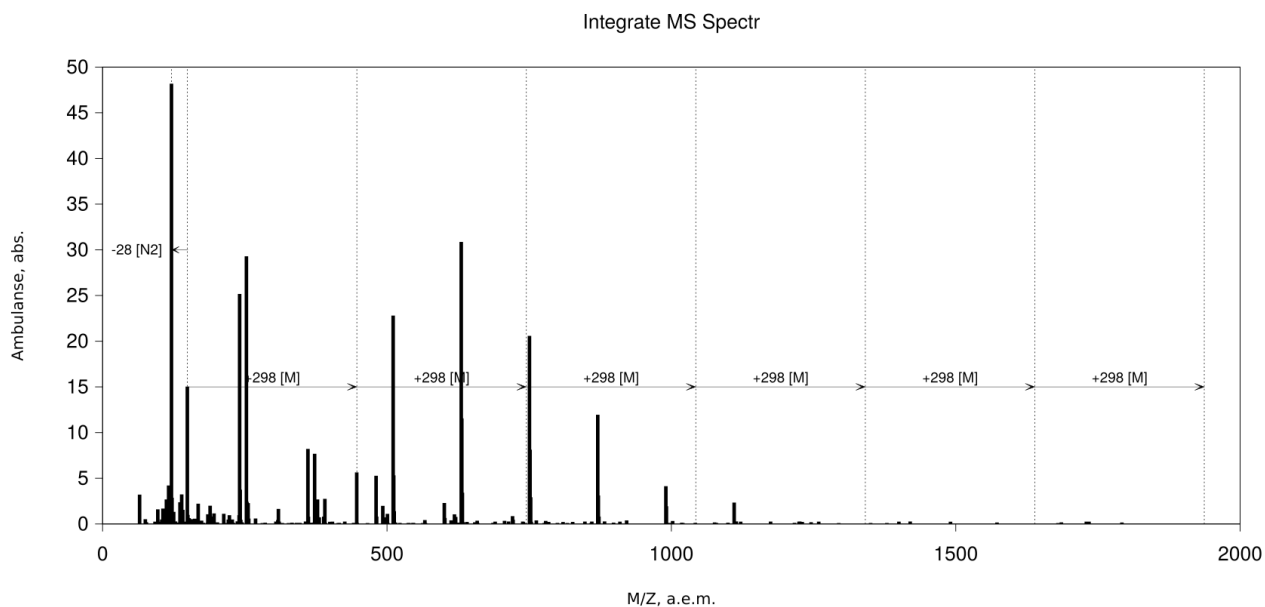


Fig. 7. ESI/MS of the D11 (1g) in the positive mode.

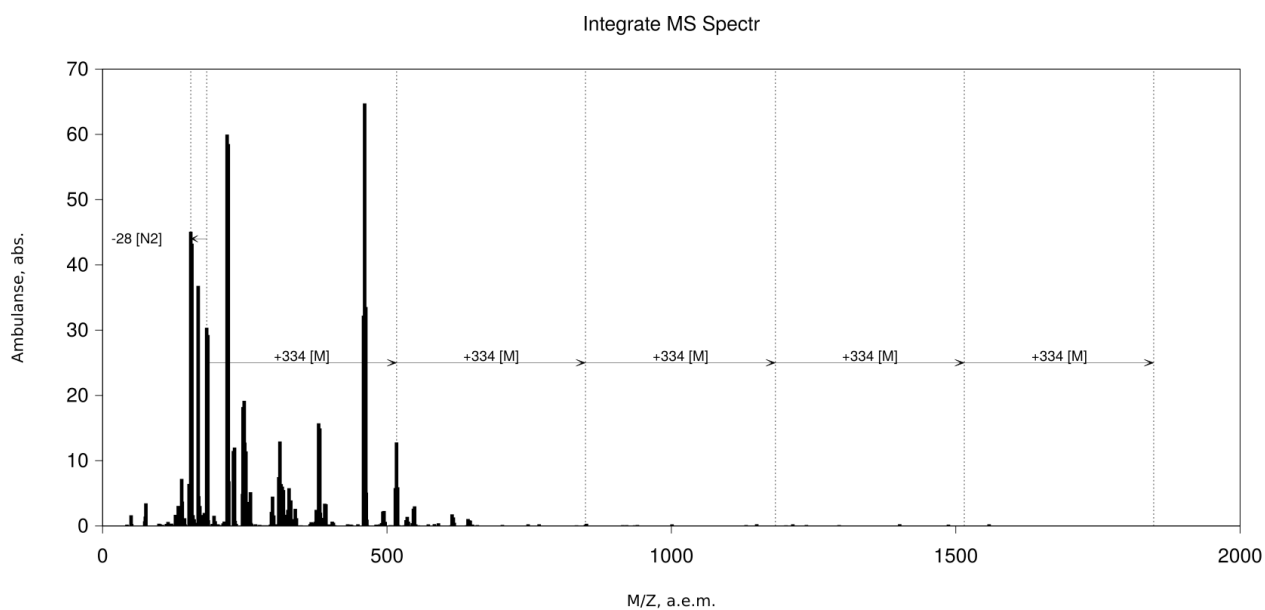


Fig. 8. ESI/MS of the D8 (1h) in the positive mode.

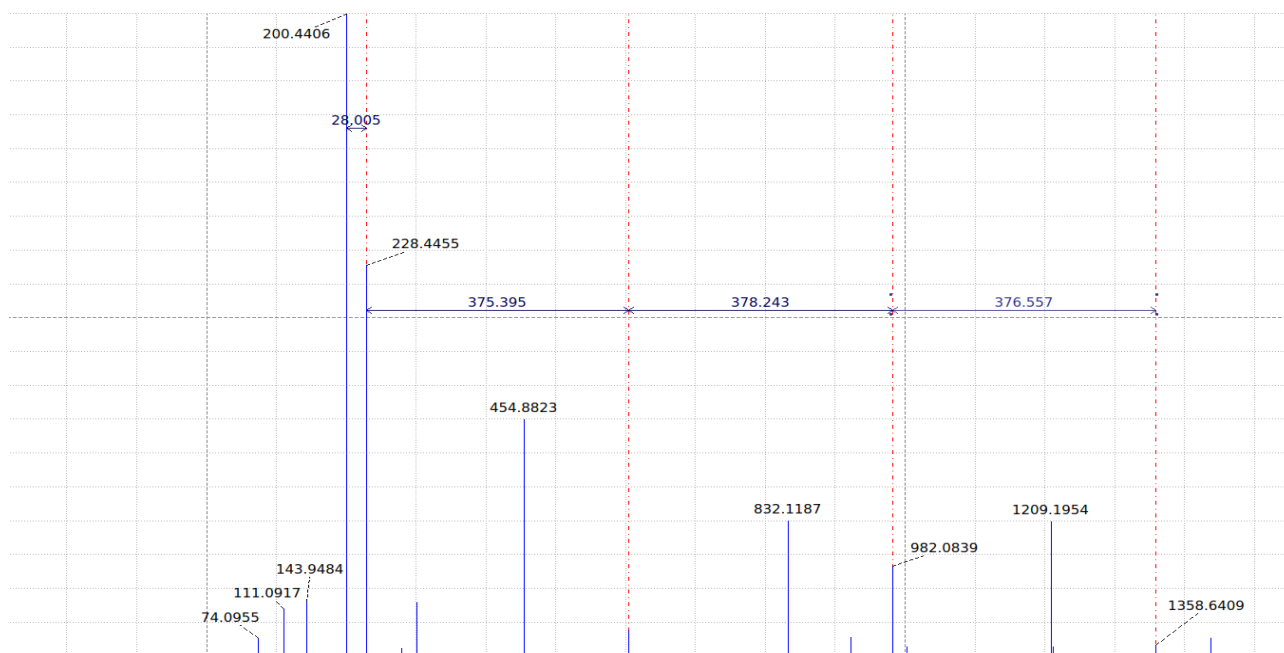


Fig. 9. ESI/MS of the D9 (1i) in the positive mode.

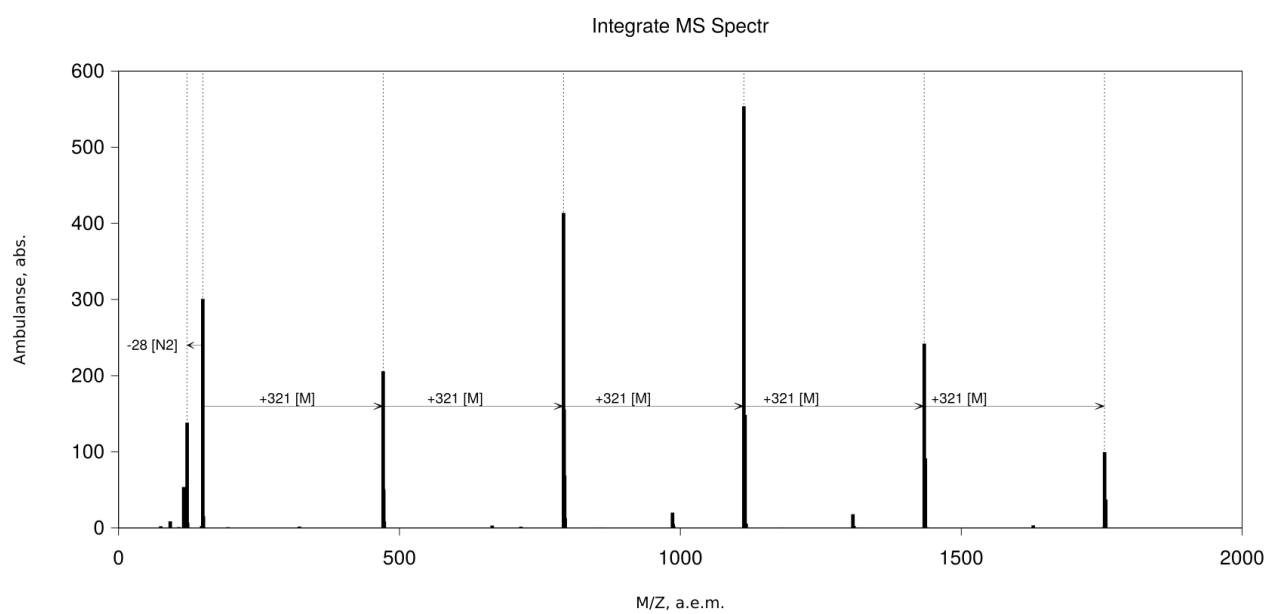


Fig. 10. ESI/MS of the D5 (2) in the positive mode.

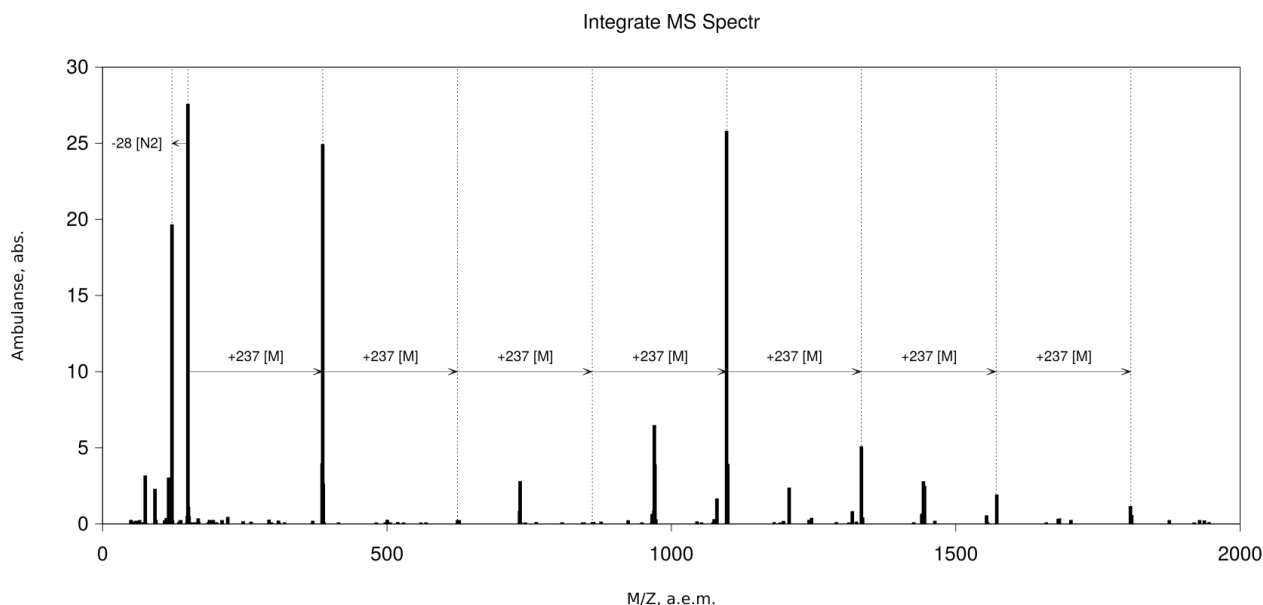


Fig. 11. ESI/MS of the D6 (3) in the positive mode.

3.2. Фрагментация диазониевых катионов

Спектры MS2 получены при фрагментации изолированных диазониевых катионов в ячейке соударений при различных энергиях. Отсутствие некоторых данных связано с низкой интенсивностью. Данные представлены в таблице 1. Общей для всех катионов является фрагментация с потерей азота. Существенное изменение интенсивностей происходит при энергиях столкновений более 1 эВ. При таком воздействии диазониевые катионы существуют в равновесии с арильными катионами с близкими значениями интенсивностей, то есть энергия распада сопоставима с энергией соударений и составляет величину близкую к 1 эВ. При повышении энергии до 10 эВ происходит практически полное разрушение диазониевых 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 к фенильному катиону с последующим отщеплением водорода.

Таблица 1.

Спектр MS2 диазониевых ионов [X-Ar-N₂]⁺ 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 ₂ -Ph-N ₂ ⁺ OTf (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 ₂ -Ph-N ₂ ⁺ OTf (1c)	150.03	-	-	-	-	-	-	-
4-NO ₂ -Ph-N ₂ ⁺ OTf (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 ₃ O-Ph-N ₂ ⁺ OTf (1e)	135.05	-	-	-	-	-	-	-
4-NO ₂ -Ph-N ₂ ⁺ OTs (2)	150.03	-	-	-	-	-	-	-
4-NO ₂ -Ph-N ₂ ⁺ BF ₄ ⁻ (3)	150.03	-	-	-	-	-	-	-
2-HOOC-Ph-N ₂ ⁺ OTf (1f)	149.02	-	-	-	-	-	-	-
4-Br-Ph-N ₂ ⁺ OTf (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 ₂ ⁺ OTf (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 ₂ ⁺ OTf (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)

3.3. Квантовохимический расчет энергии отщепления азота при фрагментации диазониевых катионов

Для теоретического описания процессов фрагментации мы рассчитали методом DFT термодинамику процессов отщепления азота от диазониевого катиона в газовой фазе (Таб. 2). Предварительно мы определили какое из состояний катионов энергетически более выгодно -

синглетное или триплетное (Приложение 1). Для арендиазониевых катионов всегда выгодно синглетное состояние. 4-метоксифенил катион синглет-триплетный переход сопровождается усеньшением 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 в расчетах термодинамики.

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, то есть сопоставимо с величиной 1 эВ (97 кДж/моль), что согласуется с экспериментальными данными по фрагментации diazonиевых катионов. При значении энергии соударений 1 эВ наблюдается существенное уменьшение интенсивностей линии diazonиевого катиона с ростом интенсивности линии арильных катионов.

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

Таблица 2.

Термодинамика отщепления азота diazonиевых катионов

№	Process	ΔE_0 , kJ/mol	ΔG_{298} , kJ/mol	ΔH_{298} , kJ/mol	$\Delta S_{298} \cdot T$, kJ/mol
1	$\text{Ph-N}_2^+ (\text{S}) = \text{Ph}^+ (\text{S}) + \text{N}_2$	146.51	82.64	129.36	46.75
	$\text{Ph-N}_2^+ (\text{S}) = \text{Ph}^+ (\text{T}) + \text{N}_2$	226.20	162.01	211.22	49.25
2	$2\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2^+ (\text{S}) = 2\text{-NO}_2\text{-Ph}^+ (\text{S}) + \text{N}_2$	-61.41	-123.84	-73.30	50.57
	$2\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2^+ (\text{S}) = 2\text{-NO}_2\text{-Ph}^+ (\text{T}) + \text{N}_2$	236.66	167.96	220.57	52.65
3	$3\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2^+ (\text{S}) = 3\text{-NO}_2\text{-Ph}^+ (\text{S}) + \text{N}_2$	154.35	91.30	137.60	46.33
	$3\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2^+ (\text{S}) = 3\text{-NO}_2\text{-Ph}^+ (\text{T}) + \text{N}_2$	235.16	169.26	219.51	50.28
4	$4\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2^+ (\text{S}) = 4\text{-NO}_2\text{-Ph}^+ (\text{S}) + \text{N}_2$	158.28	95.37	141.38	46.04
	$4\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2^+ (\text{S}) = 4\text{-NO}_2\text{-Ph}^+ (\text{T}) + \text{N}_2$	226.48	159.35	211.15	51.83
5	$4\text{-CH}_3\text{O-Ph-N}_2^+ (\text{S}) = 4\text{-CH}_3\text{O-Ph}^+ (\text{S}) + \text{N}_2$	180.96	115.55	163.35	47.83
	$4\text{-CH}_3\text{O-Ph-N}_2^+ (\text{S}) = 4\text{-CH}_3\text{O-Ph}^+ (\text{T}) + \text{N}_2$	165.01	104.32	152.68	48.40
6	$2\text{-HOOC-Ph-N}_2^+ (\text{S}) = 2\text{-HOOC-Ph}^+ (\text{S}) + \text{N}_2$	166.04	100.08	149.45	49.40
	$2\text{-HOOC-Ph-N}_2^+ (\text{S}) = 2\text{-HOOC-Ph}^+ (\text{T}) + \text{N}_2$	239.00	171.23	223.06	51.86
7	$4\text{-HOOC-Ph-N}_2^+ (\text{S}) = 4\text{-HOOC-Ph}^+ (\text{S}) + \text{N}_2$	148.67	84.83	131.52	46.72
	$4\text{-HOOC-Ph-N}_2^+ (\text{S}) = 4\text{-HOOC-Ph}^+ (\text{T}) + \text{N}_2$	219.71	154.93	204.73	49.84
8	$4\text{-Br-Ph-N}_2^+ (\text{S}) = 4\text{-Br-Ph}^+ (\text{S}) + \text{N}_2$	165.99	100.91	148.44	47.56
	$4\text{-Br-Ph-N}_2^+ (\text{S}) = 4\text{-Br-Ph}^+ (\text{T}) + \text{N}_2$	186.02	125.25	173.69	48.47
9	$2\text{-HOOC-4-Br-Ph-N}_2^+ (\text{S}) = 2\text{-HOOC-4-Br-Ph}^+ (\text{S}) + \text{N}_2$	183.66	116.23	166.60	50.40
	$2\text{-HOOC-4-Br-Ph-N}_2^+ (\text{S}) = 2\text{-HOOC-4-Br-Ph}^+ (\text{T}) + \text{N}_2$	201.87	137.40	189.09	51.73

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

Для более подробного исследования аномального спектра и энергетики 2-нитрофенилдиазониевого катиона мы произвели расчет и построили энергетический профиль (рис 13.) при увеличении длины связи C-N (отщеплении азота). При дистанции $d(\text{C-N})=1.75$ Å происходит переход атома кислорода нитро-группы к соседнему атому углерода, с существенным понижением энергии (-240 кДж/моль). Происходит внутримолекулярный, практически необратимый окислительно-восстановительный процесс.

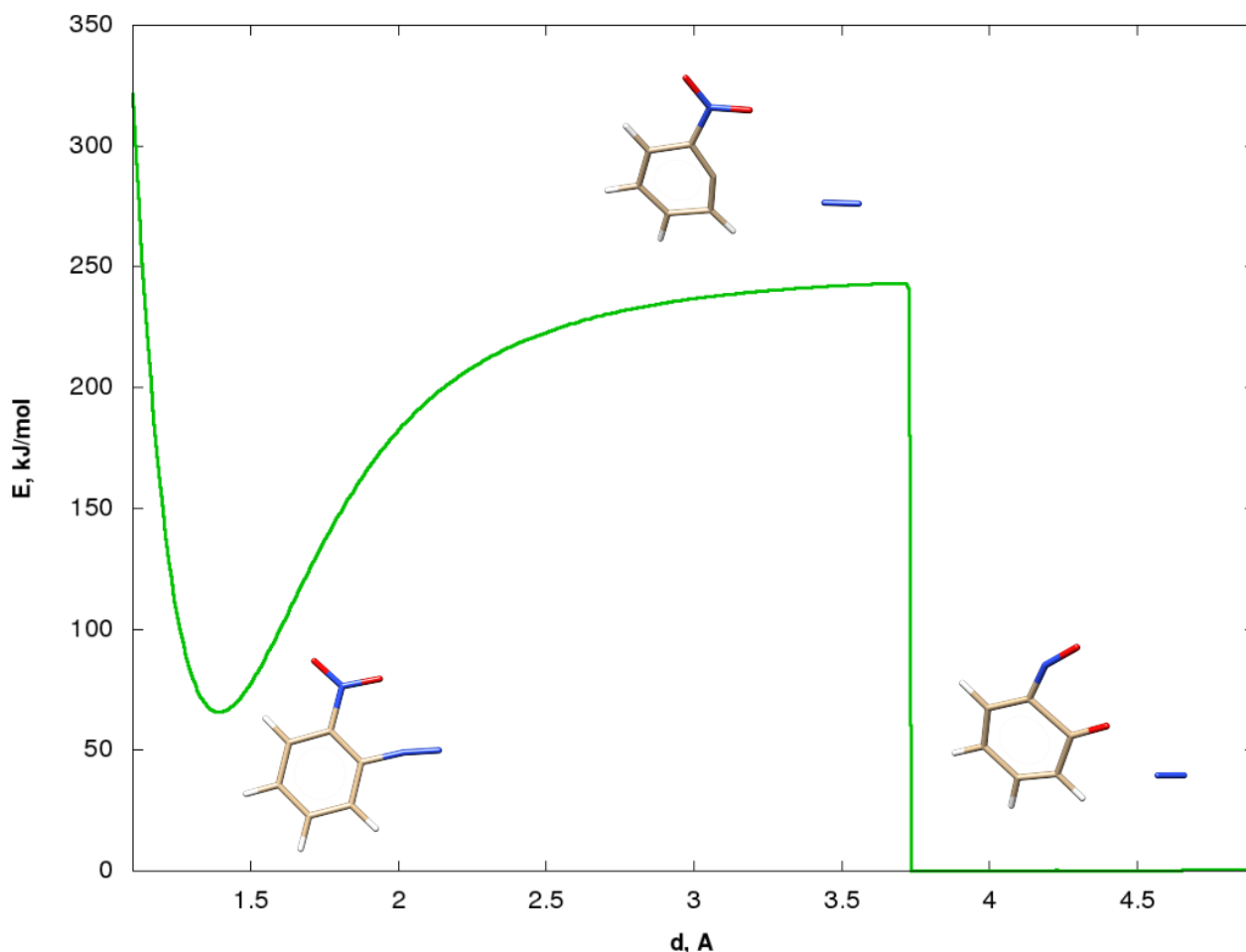


Рисунок 12. Профиль потенциальной энергии отщепления азота при фрагментации 2-нитрофенилдиазония.

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 (с разрушением бензольного кольца, $d(\text{C-N})=1.1907$ Å) и циклической структурам ($d(\text{C-N})=11.3110$ Å). Разница энергий составляет 4.4 кДж/моль, энергетический барьер 26 кДж/моль, то есть эти две формы находятся в равновесии. Вероятно наличие открытой

формы выгодно вследствие окисления атома углерода, что в свою очередь облегчает процесс дальнейшей фрагментации.

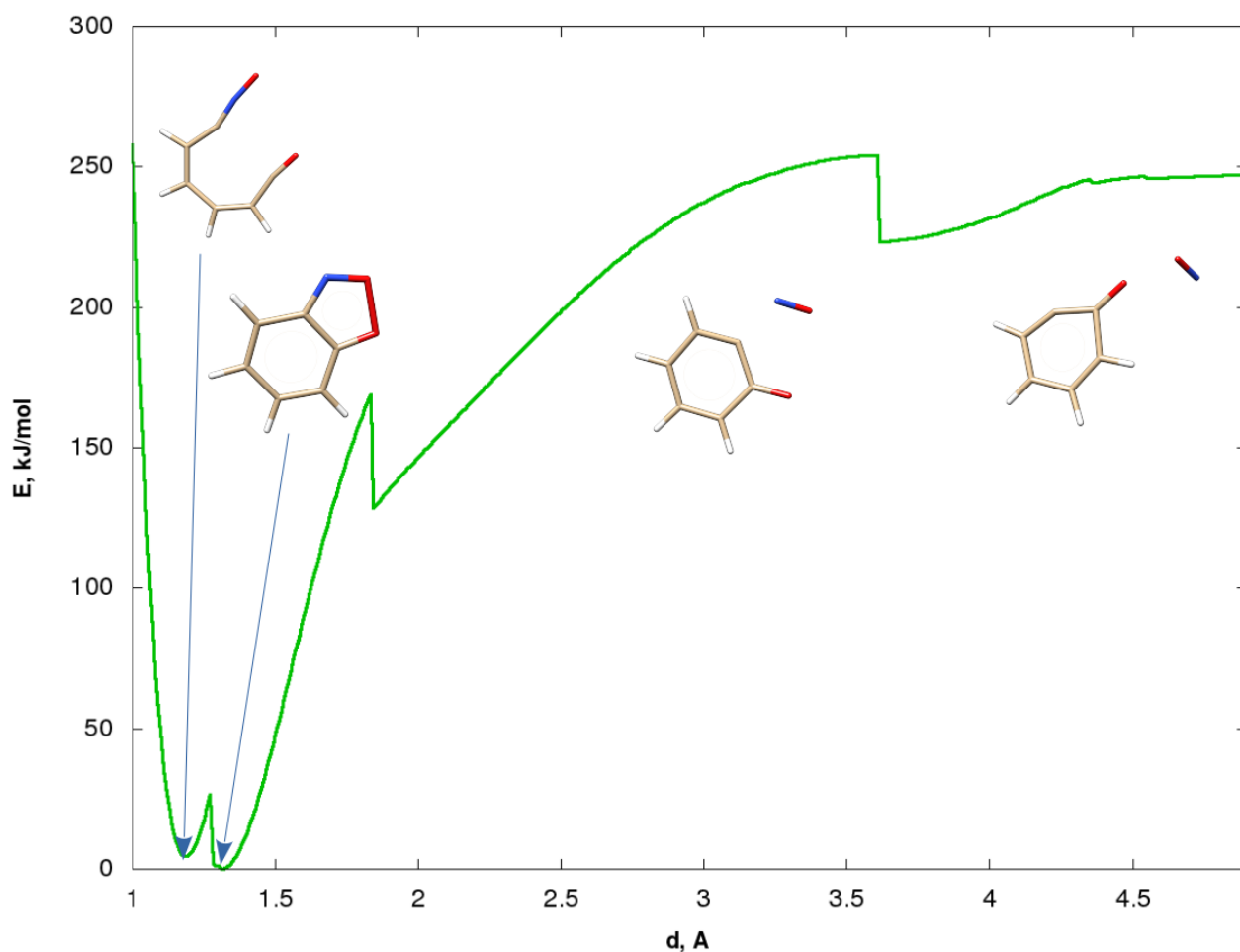


Рисунок 13. Профиль потенциальной энергии отщепления оксида азота (NO) при фрагментации 2-нитрофенильного катиона.

3.5. Фрагментация кластерных катионов

Для оценки влияния противоиона на стабильность диазониевых катионов, мы провели эксперимент по фрагментации кластерных частиц, содержащих два диазониевых катиона (2-нитрофенилдиазония) и анион (тозилат, трифлат и тетрафторборат). Результаты эксперимента представлены в таблице 3.

Таблица 3.

Спектр MS2 кластерных ионов $[M + X-Ar-N_2]^+$ 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 ₂ -Ph-N ₂ ⁺ OTf ⁻ (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 ₂ -Ph-N ₂ ⁺ OTf ⁻ (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 ₂ -Ph-N ₂ ⁺ OTf ⁻ (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 ₃ O-Ph-N ₂ ⁺ OTf ⁻ (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 ₂ -Ph-N ₂ ⁺ OTs ⁻ (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 ₂ -Ph-N ₂ ⁺ BF ₄ ⁻ (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 ₂ ⁺ OTf ⁻ (1f)	447.02	-	-	-	-	-	-	-
4-Br-Ph-N ₂ ⁺ OTf ⁻ (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 ₂ ⁺ OTf ⁻ (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 ₂ ⁺ OTf ⁻ (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 диазониевого и фенильных катионов, происходит при более высоких энергиях (20-40 эВ), причем диазониевые катионы наблюдаются 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 4). По результатам эксперимента, в присутствии тозилата и трифлата соотношение интенсивностей диазониевого катиона к фенильному гораздо выше, чем для тетрафторбората. То есть, тозилатные и трифлатные кластеры более стабильны, хотя механизм этого влияния пока остается неясным.

Таблица 4.

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 $[M + X\text{-Ar-N}_2]^+$ 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
$[4\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2^+]_2 \text{OTf}^-$	449.02	2.08	1.92	0.48	0.06
$[4\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2^+]_2 \text{OTs}^-$	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 5 и 6.

Таблица 5.

Термодинамика диссоциации молекул диазониевых солей в газовой фазе

№	Process	ΔE_0 , kJ/mol	ΔG_{298} , kJ/mol	ΔH_{298} , kJ/mol	$\Delta S_{298} \cdot T$, kJ/mol
1	$\text{Ph-N}_2\text{-OTf} = \text{Ph-N}_2^+ + \text{TfO}^-$	365.15	316.70	360.78	44.12
2	$2\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2\text{-OTf} = 2\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2^+ + \text{TfO}^-$	391.77	342.08	386.39	44.35
3	$3\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2\text{-OTf} = 3\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2^+ + \text{TfO}^-$	406.91	355.65	401.25	45.63
4	$4\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2\text{-OTf} = 4\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2^+ + \text{TfO}^-$	408.03	357.21	402.39	45.21
5	$4\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2\text{-OTs} = 4\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2^+ + \text{TsO}^-$	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	$4\text{-CH}_3\text{O-Ph-N}_2\text{-OTf} = 4\text{-CH}_3\text{O-Ph-N}_2^+ + \text{TfO}^-$	348.53	302.47	343.29	40.85
8	$4\text{-HOOC-Ph-N}_2\text{-OTf} = 4\text{-HOOC-Ph-N}_2^+ + \text{TfO}^-$	381.41	333.59	376.31	42.74
9	$4\text{-Br-Ph-N}_2\text{-OTf} = 4\text{-Br-Ph-N}_2^+ + \text{TfO}^-$	375.52	329.79	370.80	41.04
10	$2\text{-HOOC-Ph-N}_2\text{-OTf} = 2\text{-HOOC-Ph-N}_2^+ + \text{TfO}^-$	367.89	319.97	362.96	43.02
11	$2\text{-HOOC-4-Br-Ph-N}_2\text{-OTf} = 2\text{-HOOC-4-Br-Ph-N}_2^+ + \text{TfO}^-$	369.74	322.28	364.92	42.67

Таблица 6.

Термодинамика диссоциации кластерных ионов диазониевых солей в газовой фазе

№	Process	ΔE_0 , kJ/mol	ΔG_{298} , kJ/mol	ΔH_{298} , kJ/mol	$\Delta S_{298} \cdot T$, kJ/mol
1a	$[\text{Ph-N}_2^+]_2 \text{OTf} = \text{Ph-N}_2^+ + \text{Ph-N}_2\text{-OTf}$	138.67	96.35	132.33	36.00
1b		136.29	94.47	130.01	35.57
2a	$[2\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2^+]_2 \text{OTf} = 2\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2^+ + 2\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2\text{-OTf}$	130.34	91.37	124.74	33.39
2b		127.06	86.73	121.67	34.96
3a	$[3\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2^+]_2 \text{OTf} = 3\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2^+ + 3\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2\text{-OTf}$	126.86	88.16	121.30	33.16
3b		124.17	83.95	118.60	34.67
4a	$[4\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2^+]_2 \text{OTf} = 4\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2^+ + 4\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2\text{-OTf}$	125.53	86.86	119.96	33.12
4b		125.97	83.76	120.13	36.39
5a	$[4\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2^+]_2 \text{OTs} = 4\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2^+ + 4\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2\text{-OTs}$	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	$[4\text{-CH}_3\text{O-Ph-N}_2^+]_2 \text{OTf} = 4\text{-CH}_3\text{O-Ph-N}_2^+ + 4\text{-CH}_3\text{O-Ph-N}_2\text{-OTf}$	129.79	85.81	124.36	38.58
7b		126.29	85.43	121.02	35.61
8a	$[4\text{-HOOC-Ph-N}_2^+]_2 \text{OTf} =$	127.96	83.97	121.92	37.96
8b		124.64	86.54	118.59	32.07
9a	$[4\text{-Br-Ph-N}_2^+]_2 \text{OTf} = 4\text{-Br-Ph-N}_2^+ + 4\text{-Br-Ph-N}_2\text{-OTf}$	127.78	83.54	121.78	38.27
9b		125.90	82.48	120.05	37.59
10a	$[2\text{-HOOC-Ph-N}_2^+]_2 \text{OTf} =$	127.07	86.05	121.06	35.04
10b		115.03	75.08	109.45	34.40
11a	$[2\text{-HOOC-4-Br-Ph-N}_2^+]_2 \text{OTf} =$	125.14	83.23	119.14	35.93
11b		113.96	73.36	108.35	35.01

Таблица 7.

Структурные параметры кластерных катионов в газовой фазе

N ₂	Cluster	d(C-N), Å	d(N-N), Å	d(O-N), Å	d(O-H), Å	Angle CNN
1a-v1*	[Ph-N ₂ ⁺] ₂ OTf ⁻	1.3833	1.1150	2.5888	2.0531	177
		1.3843	1.1152	2.6232	2.0569	175
1a-v2*		1.3798	1.1123	2.7391	2.1387	180
		1.3849	1.1157	2.5865	2.0381	175
1b-v1	[2-NO ₂ -Ph-N ₂ ⁺] ₂ OTf ⁻	1.3893	1.1123	2.6811	2.0665	170
		1.3893	1.1134	2.5674	1.9665	171
1b-v2		1.3898	1.1130	2.6122	1.9790	171
		1.3886	1.1119	2.5826	2.1581	169
1c-v1	[3-NO ₂ -Ph-N ₂ ⁺] ₂ OTf ⁻	1.3886	1.1145	2.5826	2.0369	177
		1.3878	1.1143	2.5627	2.0323	175
1c-v2		1.3898	1.1155	2.5580	2.1079	173
		1.3843	1.1111	2.7263	2.0171	180
1d-v1	[4-NO ₂ -Ph-N ₂ ⁺] ₂ OTf ⁻	1.3898	1.1143	2.5927	2.0389	175
		1.3895	1.1143	2.5589	2.0283	176
1d-v2		1.3842	1.1109	2.7512	2.0203	179
		1.3907	1.1152	2.5601	2.1213	173
1e-v1	[4-CH ₃ O-Ph-N ₂ ⁺] ₂ OTf ⁻	1.3670	1.1191	2.6510	2.0360	176
		1.3663	1.1185	2.6245	2.0398	178
1e-v2		1.3674	1.1190	2.6257	2.0264	176
		1.3642	1.1164	2.6966	2.1872	180
1f-v1	[2-HOOC-Ph-N ₂ ⁺] ₂ -OTf ⁻	1.3917	1.1117	2.5935	2.0671	172
		1.3914	1.1130	2.7103	1.9807	173
1f-v2		1.3870	1.1128	2.6314	1.9948	178
		1.3908	1.1113	2.6162	2.1698	171
1g-v1	[4-HOOC-Ph-N ₂ ⁺] ₂ OTf ⁻	1.3862	1.1148	2.6061	2.0592	175
		1.3853	1.1144	2.5912	2.0526	177
1g-v2		1.3865	1.1154	2.5318	2.0467	176
		1.3810	1.1124	2.7064	2.1906	180
1h-v1	[4-Br-Ph-N ₂ ⁺] ₂ OTf ⁻	1.3785	1.1168	2.6201	2.0382	175
		1.3780	1.1162	2.5968	2.0346	177
1h-v2		1.3745	1.1137	2.7104	2.1270	180
		1.3790	1.1170	2.5935	2.0216	175
1i-v1	[2-HOOC-4-Br-Ph-N ₂ ⁺] ₂ OTf ⁻	1.3855	1.1136	2.7220	1.9772	173
		1.3855	1.1128	2.6287	2.0390	173
1i-v2		1.3809	1.1142	2.6348	1.9809	178
		1.3842	1.1120	2.6651	2.1291	172
2-v1	[4-NO ₂ -Ph-N ₂ ⁺] ₂ OTs ⁻	1.3936	1.1168	2.4712	2.0078	170
		1.3931	1.1168	2.4633	2.0024	170
2-v2		1.3890	1.1248	2.2241	2.1931	161
		1.3884	1.1165	2.3926	1.9919	176

N ₂	Cluster	d(C-N), Å	d(N-N), Å	d(O-N), Å	d(O-H), Å	Angle CNN
3-v1	[4-NO ₂ -Ph-N ₂ ⁺] ₂ -BF ₄ ⁻	1.3865	1.1118	2.5820	2.0958**	178
		1.3844	1.1118	2.5835	2.0956**	178
3-v2		1.3860	1.1119	2.6094	2.0547**	178
		1.3850	1.1119	2.6298	2.0664**	178

* - v1 - несимметричное строение, v2 - симметричное строение

** - приведена наименьшая дистанция d(F-H)

Приведенные значения структурных параметров в таблице 7 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 2.500 Å 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 [???]. Аналогичные 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 отщепление диазониевого катиона от молекулярной формы требует высоких энергетических затрат, порядка 300-400 кДж/моль. Вероятно при низких энергиях столкновений 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. В спектра 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.

4. Conclusions

При исследовании мы выявили следующие закономерности.

Первой стадией фрагментации является процесс отщепления молекулярного азота, что согласуется с литературными данными.

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 трифлатных и тозилатных кластеров в эксперименте выше чем тетрафторборатных, наблюдается меньшее количество продуктов распада 2-нитрофенилдиазония в присутствии сульфат ионов.

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.

Прочность diaзониевых 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. Природа заместителя влияет в значительно меньшей степени. Диазониевые катионы характеризуются невысокими значениями энергии отщепления азота в диапазоне 82-116 кДж/моль.

Наличие динамического равновесия при распаде diaзониевых катионов позволяет проводить процессы в вакууме и атмосфере азота, которые являются идеальной диэлектрической средой. Использование метода ионизации электроспреем открывает технологические возможности для GreenChemistry в целом, модификации поверхностей и проведения уникальных реакций с участием diaзониевых солей 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
- 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
- 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 dimethylaurate. / *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 CO₂ 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>

31n. 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

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, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+\text{BF}_4^-$ / *CAN. J. CHEM.* VOL. 60, 1982

Приложение 1. Результаты квантовохимических расчетов структур диазониевых катионов в (S)-синглетном и (T)-триплетном состоянии

Таблица 7.

Термодинамика синглет-триплетного перехода

№	Process	ΔE_0 , kJ/mol	ΔG_{298} , kJ/mol	ΔH_{298} , kJ/mol	$\Delta S_{298} \cdot T$, kJ/mol
1	$\text{Ph}^+ (\text{S}) = \text{Ph}^+ (\text{T})$	79.70	79.37	81.87	2.50
2	$\text{Ph-N}_2^+ (\text{S}) = \text{Ph-N}_2^+ (\text{T})$	247.32	228.51	239.48	10.99
3	$2\text{-NO}_2\text{-Ph}^+ (\text{S}) = 2\text{-NO}_2\text{-Ph}^+ (\text{T})$	298.07	291.80	293.87	2.07
4	$2\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2^+ (\text{S}) = 2\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2^+ (\text{T})$	213.54	201.43	206.50	5.08
5	$3\text{-NO}_2\text{-Ph}^+ (\text{S}) = 3\text{-NO}_2\text{-Ph}^+ (\text{T})$	80.80	77.97	81.91	3.95
6	$3\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2^+ (\text{S}) = 3\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2^+ (\text{T})$	223.43	210.04	215.59	5.56
7	$4\text{-NO}_2\text{-Ph}^+ (\text{S}) = 4\text{-NO}_2\text{-Ph}^+ (\text{T})$	68.20	63.99	69.77	5.79
8	$4\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2^+ (\text{S}) = 4\text{-NO}_2\text{-Ph-N}_2^+ (\text{T})$	186.81	178.10	180.60	2.50
9	$4\text{-CH}_3\text{O-Ph}^+ (\text{S}) = 4\text{-CH}_3\text{O-Ph}^+ (\text{T})$	-15.95	-11.23	-10.67	0.56
10	$4\text{-CH}_3\text{O-Ph-N}_2^+ (\text{S}) = 4\text{-CH}_3\text{O-Ph-N}_2^+ (\text{T})$	189.93	176.94	183.83	6.90
11	$2\text{-HOOC-Ph}^+ (\text{S}) = 2\text{-HOOC-Ph}^+ (\text{T})$	72.96	71.15	73.62	2.46
12	$2\text{-HOOC-Ph-N}_2^+ (\text{S}) = 2\text{-HOOC-Ph-N}_2^+ (\text{T})$	269.44	247.33	258.09	10.77
13	$4\text{-HOOC-Ph}^+ (\text{S}) = 4\text{-HOOC-Ph}^+ (\text{T})$	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 2. Результаты квантовохимических расчетов структур фенильных катионов

Приложение 3. Фрагментация кластерных катионов

Приложение 4. Результаты квантовохимических расчетов структур кластерных частиц