

На правах рукописи



**БОНДАРЕВ АЛЕКСАНДР АЛЕКСАНДРОВИЧ**

**МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ, КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ И  
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ИССЛЕДОВАНИЯХ СТРОЕНИЯ,  
СВОЙСТВ И ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ АРЕНДИАЗОНИЙ  
ТРИФЛАТОВ, ТОЗИЛАТОВ И ТЕТРАФТОРБОРАТОВ**

Специальность 02.00.03 - Органическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Томск - 2021

Работа выполнена в НИИ Биологической медицины федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Алтайский государственный университет»

**Научный руководитель:** доктор химических наук, профессор  
Филимонов Виктор Дмитриевич

**Официальные оппоненты:** Полещук Олег Хемович,  
доктор хим. наук, профессор,  
ФГБОУ ВО Томский государственный  
педагогический университет,  
профессор кафедры химии и  
методики обучения химии

Третьяков Евгений Викторович,  
доктор. хим. наук,  
ФГБУН Институт органической химии  
имени Н. Д. Зелинского РАН,  
ведущий научный сотрудник  
Лаборатории аналогов карбенов и  
родственных интермедиатов №1

Защита диссертации состоится «6» апреля 2021 года в 14 ч 30 мин, на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.09 при федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 43а, 2-й корпус ТПУ, ауд. 301 (Малая химическая аудитория).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и на сайте: [dis.tpu.ru](http://dis.tpu.ru)

Автореферат разослан \_\_\_\_\_

Ученый секретарь диссертационного  
совета ДС.ТПУ.09



Белянин М. Л.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность исследования.** Ароматические диазониевые соли (ДС) - важные реагенты тонкого органического синтеза и промышленности. Так же, они часто применяются для модификации поверхностей макро- и нано-размерных материалов. Несмотря на широкое применение, большинство диазониевых солей обладает существенными недостатками - малой стабильностью при хранении, чувствительностью к воздействию тепла и света, взрывоопасностью в сухом состоянии.

Ранее Филимоновым В.Д. и коллегами были получены арендиазоний сульфонаты  $\text{ArN}_2^+ \text{RSO}_3^-$  (АДС), которые оказались устойчивыми при хранении в сухом состоянии, хорошо растворимыми, как в воде, так и органических растворителях. Показано, что АДС обладают высокой активностью во многих реакциях диазониевой химии и, в то же время, проявляют ряд необычных для традиционных ДС свойств.

Однако, до сих пор нет объяснений положительного влияния сульфонатных анионов на стабильность диазониевых солей, отсутствуют сведения о процессах и механизмах деградации этих соединений при хранении. В литературе почти не описано влияние противоионов на электронное строение и свойства ДС. Почти отсутствуют методы определения безопасности и стабильности при хранении не только для АДС, но и других диазониевых солей. Большинство исследований стабильности ДС ограничивается экспериментами ТГА/ДСК, которые дают лишь оценочную энергию разложения этих солей, не описывая кинетику и стабильность хранения при нормальных условиях. Не установлены до сих пор количественные связи строения ДС с параметрами безопасности. Вся химия ДС построена на реакциях в полярных растворах и очень мало данных о реакциях ДС в неполярных средах и тем более в газовой фазе. Поэтому особо актуальны исследования свойств ДС в газовой фазе методами масс спектроскопии. Решение указанных проблем представляет фундаментальное значение для химии диазониевых солей и большую практическую ценность для лабораторного и промышленного органического синтеза.

**Цель работы.** Комплексное исследование строения, свойств и термической стабильности арендиазоний трифлатов, тозилатов и тетрафторборатов масс-спектрометрическими, калориметрическими и квантово-химическими методами.

Работа выполнялась при поддержке гранта РФФИ 17-03-01097

**Научная новизна.**

1. Впервые установлены количественные взаимосвязи между вычисленными квантово-химическими параметрами (строение, спектральные свойства, зарядовые характеристики) арендиазоний катионов. Найдена ранее неизвестная зависимость между вычисленными энергиями дедиазонирования и экспериментальными константами скоростей реакции дедиазонирования, что впервые позволяет прогнозировать реакционную способность диазоний-катионов с помощью квантово-химических методов.
2. Разработан метод трассировки молекулярных орбиталей (МТМО), позволяющий визуализировать изменения энергии и формы молекулярных

орбиталей в ходе химических реакций. Данный метод впервые применен для описания природы связи diaзониевой группы с ароматическим ядром в diaзоний-катионах и их солях. Установлено, в дополнении к существующим теориям о природе связи diaзониевой группы с ароматическим ядром, что причиной образования этой связи является понижение энергий занятых молекулярных орбиталей молекулы азота.

3. Впервые с использованием различных квантово-химических методов исследовано строение широкого ряда ароматических diaзониевых солей  $ArN_2^+ X^-$  с разнообразными анионами в газовой фазе и водной среде. В приближении изолированной молекулы diaзосоединения можно разделить на истинные diaзониевые соли  $Ar-N^+ \equiv N X^-$ , diaзенильные структуры  $Ar-N=N-X$  и соединения промежуточного типа, в зависимости от силы кислоты  $HX$ . В полярной водной среде предсказывается сдвиг diaзенильных и промежуточных структур к истинным diaзониевым солям. Тип diaзосоединения характеризуется набором вычисляемых параметров - длины связей  $C-N$  и  $N-N$ , валентные углы  $C-N-N$ , частоты колебаний  $N-N$ , распределение зарядовой плотности и степень переноса заряда с аниона  $X^-$  на diaзоний-катион  $ArN_2^+$ . Установлены два механизма переноса заряда с аниона на diaзоний-катион - за счет контактов анионов с diaзониевой группой  $N-N$  и *орто*-протонами бензольного ядра.
4. Впервые установлены зависимости параметров реакционной способности (термодинамика диссоциации и дediaзонирования, энергетические барьеры) и строения diaзониевых солей.
5. Впервые проведено квантово-химическое моделирование поверхности потенциальной энергии процессов дediaзонирования diaзониевых солей в неполярных средах и установлены принципиальные различия механизмов этой реакции для солей и свободных diaзоний-катионов. В случае diaзоний-катионов отщепление молекулы азота происходит без энергетических барьеров с образованием арильных катионов. Diaзониевые соли отщепляют азот с энергетическими барьерами, а главными интермедиатами для всех солей, кроме тетрафторборатов, являются бензин-производные (циклогекса-1,3-диенины). Эти особенности механизмов дediaзонирования diaзониевых солей предсказывают принципиальные отличия химического поведения последних в традиционных для diaзониевой химии водных растворов от реакций в газовой фазе, конденсированном твердом состоянии и неполярных растворителях.
6. На примерах аренадиязоний сульфатов и тетрафторборатов в МС и МС/МС экспериментах зафиксировано образование прочных кластеров  $(ArN_2^+)_{n+1} (X^-)_n$ , впервые изучена их фрагментация и установлен мощный стабилизирующий эффект анионов на diaзоний катионы. Данный стабилизирующий эффект столь силен, что не наблюдается отщепления азота от diaзоний катионов в кластерах. Стабилизация diaзоний-катионов в кластерах зависит от природы анионов и падает в ряду:  $TfO^- \sim TsO^- > BF_4^-$ .

7. Впервые метод изотермической потоковой калориметрии использован для исследования термического разложения diazonиевых солей. Показано, что этот метод позволяет количественно оценить стабильность diazonиевых солей при нормальных условиях. Определены термодинамические и кинетические параметры реакций разложения. Установлены ранее неизвестные эффекты влияния природы анионов и строения diaзоний-катионов на стабильность diazonиевых солей. Впервые найдены количественные взаимосвязи между вычисленными и экспериментальными значениями этих реакций, что позволяет теоретически предсказывать тепловые эффекты разложения diazonиевых соединений.

#### **Практическая значимость.**

1. Установленные экспериментально (МС) и теоретически ранее неизвестные закономерности химического поведения diazonиевых солей в газовой фазе открывают перспективы препаративно значимых процессов с участием diazonиевых солей в неполярных средах. Разработана новая методология исследования diazonиевых солей и изолированных diaзоний-катионов для оценки их стабильности и реакционной способности масс-спектрометрическими методами.
2. Разработанный метод количественного измерения стабильности diazonиевых солей с применением изотермической потоковой калориметрии может являться основой первого стандарта для оценки термической безопасности diazonиевых соединений. Разработанная квантово-химическая модель реакций термического разложения diazonиевых солей позволяет прогнозировать стабильность diazonиевых соединений и проектировать структуры с наилучшими свойствами. Обнаруженная высокая стабильность при хранении и безопасность термического разложения арена diaзоний трифлатов и сульфонатов позволяют расширить лабораторные и промышленные масштабы их применения.
3. Установленный факт образования в качестве главных интермедиатов разложения всех diazonиевых солей (кроме тетрафторборатов) бензин-производных (циклогекса-1,3-диенины) позволяет в дальнейшем разрабатывать препаративные синтетические процессы с участием данных интермедиатов с получением продуктов, новых для diaзониевой химии.

**Апробация работы.** Отдельные части работы докладывались и обсуждались на Международной конференции "International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia «RTAC-2016» (Санкт-Петербург 2016)"; Международном юбилейном конгрессе, посвященном 60-летию Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН «Фаворский-2017» (Иркутск 2017); XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург 2019).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 7 работ, в том числе 3 статьи в научных журналах, 3 доклада в трудах международных конференций.

**Объем и структура работы.** Работа изложена на 148 страницах, содержит 11 схем, 24 рисунка и 31 таблицу. Состоит из трех глав, заключения, списка литературы из 211 наименований, содержит 5 приложений. Глава 1 представляет

литературный обзор, посвященный исследованиям ДС калориметрическими, масс-спектрометрическими и квантовохимическими методами. В последующих главах излагаются и обсуждаются результаты собственных исследований.

**Личный вклад автора** состоит в непосредственном творческом участии на всех этапах исследования: планирование исследований, синтез, квантовохимические расчеты, экспериментальное исследование стабильности, масс-спектрометрическое исследование, интерпретация результатов и формулировка выводов.

#### **Положения, выносимые на защиту.**

1. Корреляционные зависимости между вычисленными квантовохимическими индексами и строением diazonий-катионов и diaзониевых солей.
2. Новая молекулярно-орбитальная модель описания связи между diaзониевой группой и ароматическими ядрами в diaзоний-катионах.
3. Методика оценки термической стабильности diaзониевых солей калориметрическими и масс-спектрометрическими методами. Расчет термодинамики твердофазного разложения diaзониевых солей квантовохимическими методами.
4. Теоретическое описание методами квантовой химии и экспериментальные результаты масс-спектрометрии по влиянию противоионов на строение и реакционную способность diaзониевых солей в неполярных средах.
5. Свойства арендiazоний тозилатов и трифлатов в условиях масс-спектрометрического эксперимента с ионизацией методом электрораспыления. Эффект стабилизации diaзониевых катионов в солевых кластерных частицах. Ранее неизвестные маршруты реакций diaзониевых солей в газовой фазе.

**Благодарности.** Автор выражает искреннюю признательность научному руководителю, профессору В. Д. Филимонову и научной группе научно-образовательного центра Н. М. Кижнера Национального исследовательского Томского политехнического университета за всестороннюю поддержку и помощь при выполнении диссертационной работы.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

### **1. Квантово-химическое исследование строения и реакционной способности diaзоний-катионов и их солей**

Ароматические diaзоний-катионы (ДК)  $ArN_2^+$  были объектом многих квантово-химических исследований. Мы впервые поставили более сложную и практически важную задачу описания строения и реакционной способности арендiazониевых солей (АДС)  $ArN_2^+ X^-$ , включающую исследования ранее неизвестной природы и силы связей ДК и аниона. В качестве метода исследований был выбран DFT b3lyp/aug-cc-pvdz, ранее не использовавшийся для моделирования ДК и их солей.

Первый этап работы состоял в исследовании diaзоний-катионов с

последующим сравнением этих данных с результатами вычислений диазониевых солей  $\text{ArN}_2^+ \text{X}^-$  и выявлением таким образом взаимных влияний диазоний-катионов и анионов. Впервые методом b3lyp/aug-cc-pvdz в газовой фазе, в максимально полярном растворителе – воде и растворителях промежуточной полярности - гексан, ТГФ, метанол (метод CPCM) определено электронное и пространственное строение широкого ряда ароматических диазоний-катионов с разнообразными заместителями в *para*-, *meta*- и *ortho*-положениях бензольного ядра **1** - **26**, а также установлены зависимости различных квантово-химических индексов (заряды по Малликену, ESP, АРТ, NBO на атомах  $\text{C}^1$ ,  $\text{N}^1$ ,  $\text{N}^2$ , индексы Виберга  $I_{\text{WBI}}$  связей C-N и NN, частоты поглощения  $\nu$  NN), с параметрами строения - длины связей C-N и NN, степень искажения валентных углов  $\Delta = (\alpha_{\text{DC}} - \alpha_{\text{BC}})$  в процессе дediaзонирования (схема 1). Получено 19 корреляционных уравнений, связывающих указанные параметры.

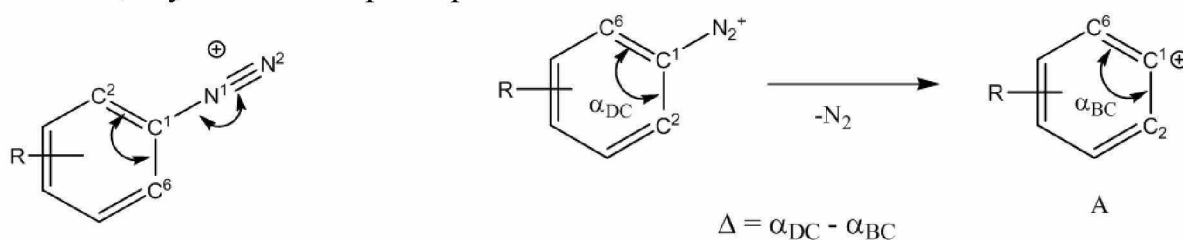


Схема 1 - Гетеролиз диазоний-катионов

Были использованы и другие вычислительные методы - b3lyp в базе aug-cc-pvtz, mp2/aug-cc-pvdz, RHF/6-311G\*, показано, что метод b3lyp/aug-cc-pvdz обеспечивает наилучшее сочетание корректности результатов и времени вычислений.

Вычисленные величины  $\nu$  NN закономерным образом зависят от электронных свойств заместителей - электроноакцепторные заместители сдвигают полосы поглощения NN в коротковолновую область, а электронодонорные - в длинноволновую. При этом обнаруживаются удовлетворительные корреляции с  $\sigma^+$  константами заместителей (коэффициент корреляции  $r=0.952$ ). Корреляция между  $\nu$  NN и  $\sigma$  константами Гаммета оказывается существенно хуже ( $r=0.889$ ), что указывает на наличие прямого полярного сопряжения заместителей с сильными +R эффектами ( $\text{NH}_2$ , MeO, OH, F) с электронодефицитным атомом  $\text{N}^1$ . Показано, что сольватация диазоний-катионов водой приводит к ослаблению связей диазониевой группы с ароматическим ядром (возрастание длины и снижение порядка связей  $\text{C}^1\text{-N}^1$  по  $I_{\text{WBI}}$ ), что может указывать на повышение их реакционной способности при дediaзонировании в полярных средах.

Мы вычислили изменения свободных энергий гетеролитической диссоциации диазоний-катионов согласно схеме 1 в газовой фазе ( $\Delta G$ ) и воде ( $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}$ )  $\text{RC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+$  (R=H **1**, 4- $\text{NO}_2$  **2**, 3- $\text{NO}_2$  **3**, 2- $\text{NO}_2$  **4**, 4- $\text{N}_2^+$  **5**, 4- $\text{CF}_3$  **6**, 3- $\text{CF}_3$  **7**, 4-CHO **8**, 4-CN **9**, 4-COOH **10**, 2-COOH **11**, 4-MeCO **12**, 4-MeO **13**, 3-MeO **14**, 2-MeOH **15**, 4- $\text{NH}_2$  **16**, 3- $\text{NH}_2$  **17**, 4-HO **18**, 3-HO **19**, 4-Me **20**, 3-Me **21**, 4-*t*-Bu **22**, 4-Cl **23**, 4-Br **24**, 4-F **25**, 3-F **26**. Данные параметры отражают прочность связей  $\text{Ar-N}_2^+$  и

являются мерой реакционной способности диазоний-катионов в реакциях дедиазонирования. В качестве продуктов диссоциации мы выбирали наиболее термодинамически выгодные синглетные (s) или триплетные (t) электронные состояния арен-катионов. Вычисленные значения  $\Delta G$  изменяются от 54.4 до 146.4 кДж/моль, а в водной среде свободные энергии дедиазонирования ( $\Delta G_{H_2O}$ ) снижены на 2.1-41.8 кДж/моль. Особый случай представляет ДК 4, который при дедиазонировании в газовой фазе не дает 2-нитробензол катион, но продукт раскрытия бензольного кольца, однако в воде прогнозируется обычный распад по схеме 1.

Важно отметить, что вычисленные значения энергий диссоциации диазоний-катионов 1-26 не зависят регулярным образом от электронных эффектов заместителей. Ранее неоднократно наблюдали, что реакционная способность диазониевых солей  $RC_6H_4N_2^+ X^-$  также не описывается обычными Гамметовскими зависимостями. Вычисленные нами величины  $\Delta G$  и  $\Delta G_{H_2O}$  также не коррелируют ни с одним из параметров строения (длины связей  $C^1-N^1$  и  $N^1-N^2$ , валентные углы  $C^2-C^1-C^6$  и  $\Delta(\alpha_{DC}-\alpha_{BC})$ ), частотами поглощения  $\nu NN$  и индексами Виберга, а также зарядовыми характеристиками, хотя в целом величины  $\Delta G$  выше для ДК с акцепторными заместителями. В то же время, мы нашли, что вычисленные величины  $\Delta G$  находятся в приблизительном соответствии со скоростями дедиазонирования арендиазоний тетрафторборатов  $\log k/k_H$  (C.G. Swein, 1975) ( $\Delta G = 81.46 - 5.56 \log(k/k_H)$ ,  $R=0.892$ ). Важно, что если учесть эффект сольватации, т.е. приблизиться к реальным условиям, то соответствие между  $\Delta G_{H_2O}$  и  $\log(k/k_H)$  оказывается существенно лучше ( $\Delta G_{H_2O} = 76.99 - 5.98 \log(k/k_H)$ ,  $R=0.977$ ).

Таким образом, впервые найдены количественные соответствия между экспериментальными значениями реакционной способности диазоний-катионов и вычисленными квантово-химическими параметрами, которые могут быть в дальнейшем полезны при теоретической оценке активности диазониевых соединений. Достоинством найденных регрессионных уравнений перед уравнениями Свейна (C.G. Swein, 1975) является то, что они описывают реакционную способность совместно *meta*- и *para*-производных диазоний катионов и имеют более широкое прогностическое значение.

Для лучшего понимания природы связи диазониевой группы с заместителем мы впервые вычислили зависимости энергии НВМО и ВЗМО орбиталей диазониевого катиона в динамике от дистанции  $C^1-N^1$ . Для всех рассматриваемых катионов наблюдается максимум и излом в диапазоне 1.7-1.9 Å энергий НВМО. Было странно, что этот излом не сопровождался изменениями геометрии и энергии системы. Как показал более подробный анализ с учетом локализации орбиталей, этот излом связан не с резким изменением свойств самой орбитали НВМО, а со сменой низшей вакантной орбитали в процессе изменения энергий. Точка излома является пересечением графиков энергий двух орбиталей, в самой точке они вырождены, то есть НВМО становится орбиталь с другой локализацией и распределением на ядрах атомов. Для более глубокого анализа электронного строения был разработан метод трассировки (отслеживания) молекулярных



орбиталей (ТМО) и создано программное обеспечение. Разработанный метод был впервые применен для описания электронного строения арендиазоний и аминодиазоний катионов. Метод ТМО позволяет определить, какие орбитали исходных молекулярных фрагментов становятся МО общей более сложной молекулы, построить диаграмму переходов МО и рассчитать изменения энергий для каждой орбитали. Данный метод впервые позволил количественно вычислить вклад орбиталей молекулярного азота и электронодефицитной частицы в образование диазониевого катиона. Общим для всех ДК является то, что основное уменьшение энергии при образовании связи  $C^1-N^1$  обусловлено существенным снижением энергии всех без исключения занятых орбиталей азота (от -105.62% до -123.31%), при этом изменения энергий орбиталей арильных катионов разнонаправленны и суммарно повышают энергию (от +5.62% до +23.31%).

На основе результатов анализа методом ТМО можно сделать вывод, что основной причиной взаимодействия частиц с уменьшением энергии и образования связи является возможность дополнительной делокализации всех электронов молекулы  $N_2$  на ядрах атомов электронодефицитного катионов  $Ar^+$  и  $NH_2^+$  с существенным уменьшением энергии всех орбиталей молекулярного азота.

Метод ТМО впервые позволил рассмотреть образование диазониевых катионов с точки зрения трансформации орбиталей арильных катионов и молекулярного азота в МО общей электронной системы. Этот подход предлагает новую парадигму, описывающую образование связи в диазониевых катионах не как взаимодействие МО исходных частиц, а как трансформацию МО исходных фрагментов в молекулярные орбитали более сложной электронной системы. Результаты метода ТМО дают новый взгляд на природу диазониевого катиона, где он является частично стабилизированной формой высоко реакционноспособных арильных катионов  $Ar^+$ . В процессе дедиазонирования ДК, происходит высвобождение арильных катионов, за счет чего частично обеспечивается реакционный потенциал ДС. Сходную стабилизирующую роль, кроме азота, могут выполнять и инертные газы, способные образовывать аналоги диазониевых солей  $ArXe^+ X^-$ .

Мы впервые провели квантово-химическое исследование диазониевых солей  $ArN_2^+ X^-$  с разнообразными анионами  $X = Cl, Br, F, OH, BF_4, CF_3COO, AcO, CH_2O_2, NO_3, TsO, TfO, HSO_4$ , различающимися своей основностью и нуклеофильностью.

Очень важно, что помимо координации всех анионов с диазониевой группой, предсказывается и дополнительный центр связывания с *орто*-протонами бензольного ядра. Образование таких водородных связей в диазониевых солях зафиксировано в некоторых РСА экспериментах и хорошо объясняется экстремально высокой электроноакцепторностью  $N_2^+$  группы, повышающей кислотность *орто*-протонов. Этот тип связывания в диазониевых солях является дополнительным фактором стабильности последних (см., например, рис. 1)

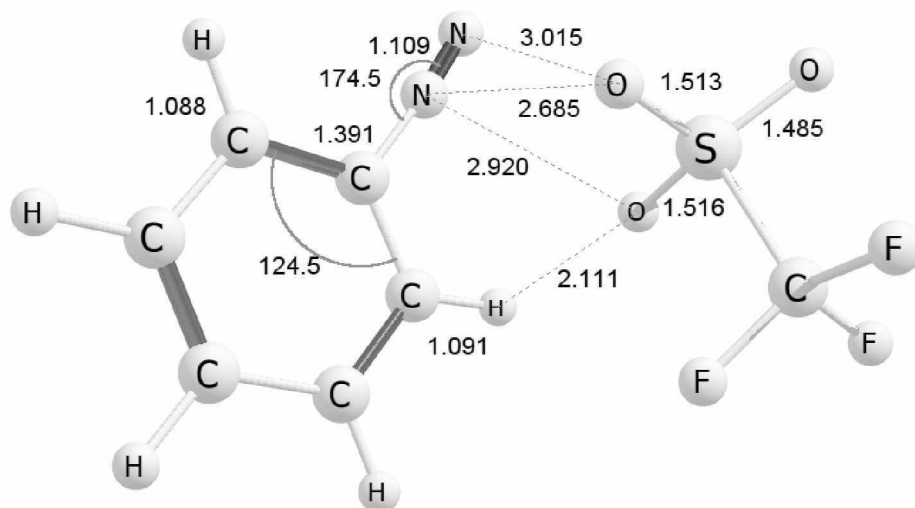


Рисунок 1 - Строение бензолдiazоний трифлата **1-TfO**, вычисленное методом b3lyp/aug-cc-pvdz в газовой фазе

Полученные результаты указывают на то, что diaзониевые соли  $X = \text{Cl}, \text{OH}, \text{F}, \text{CHO}_2, \text{AcO}, \text{TsO}$  по своему строению относятся к классу (E)-1-X-2-фенилдиазенов  $\text{Ph-N=N-X}$ , у которых противоионы ковалентно связаны с diaзенильной группой (класс «диазенов»). К структурным критериям, для этих соединений, относятся: валентные углы  $\text{C}^1\text{-N}^1\text{-N}^2$  меньше  $150^\circ$ , частоты поглощения ИК  $\nu \text{NN}$  ниже  $2200 \text{ см}^{-1}$ , индексы Виберга связей NN меньше 2.6. В свою очередь, класс «диазенов» разделяется на две группы. К первой из них относятся  $X = \text{TsO}, \text{CHO}_2, \text{AcO}, \text{Cl}$ , которые в полярной среде должны согласно расчетам существовать преимущественно в форме истинных diaзониевых солей (табл. 1). Вторую группу представляют  $X = \text{F}, \text{OH}$ , которым энергетически выгодней существовать в diaзенильных формах даже в воде. Однако, между diaзенилами и diaзониевыми солями нельзя провести четкую границу, такие соединения, как  $X = \text{NO}_3$  и  $\text{CF}_3\text{COO}$ , в неполярной среде лежат в промежуточной области, поскольку их структурные и спектральные параметры близки, как типичным diaзенилами, так и diaзониевым солям. Проведенные расчеты показывают, что важным (но не единственным) фактором, обеспечивающим существование diaзониевых соединений в ионном diaзониевом или ковалентном diaзенильном состояниях, является основность анионов.

Во всех случаях, кроме diaзоний хлоридов, длины связей C-N в солях оказываются выше, чем в diaзоний-катионах, а связи NN, напротив, становятся короче. В соответствии с этими изменениями возрастают и частоты колебаний  $\nu \text{NN}$  в спектрах ИК, т.е. группа NN в солях приобретает больший «diaзониевый» характер, а связь diaзониевой группы с ароматическим ядром ослабевает. Данные изменения должны способствовать повышению активности ДС в реакциях дediaзонирования сравнительно с diaзоний катионами. Заместители в бензольном ядре действуют на длины связей C-N и N-N, индексы Виберга и частоты колебаний  $\nu \text{NN}$  в том же направлении, как и в diaзоний-катионах.

Таблица 1 - Вычисленные методом *gb3lyp/aug-cc-pvdz* в газовой фазе и воде (метод *SPCM*) структурные и спектральные характеристики некоторых диазониевых солей

Диазониевая соль	L(C <sup>1</sup> -N), Å	L(N≡N), Å	Угол C <sup>1</sup> -N <sup>1</sup> -N <sup>2</sup>	Угол C <sup>2</sup> -C <sup>1</sup> -C <sup>6</sup>	Index Wiberga C <sup>1</sup> -N	Index Wiberga N-N	$\nu$ NN, см <sup>-1</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> <b>1-Cl</b>	1.412 1.385 <sup>a</sup> 1.421 <sup>b</sup> 1.385- 1.410 <sup>c</sup>	1.167 1.115 <sup>a</sup> 1.069 <sup>b</sup> 1.093- 1.097 <sup>c</sup>	143.6 169.6 <sup>a</sup> 178.9 <sup>b</sup> 180 <sup>c</sup>	122.0 124.4 <sup>a</sup> 125.2 <sup>b</sup> 124.8 <sup>c</sup>	1.043 1.053 <sup>a</sup>	2.314 2.650 <sup>a</sup>	1925.0 2302.5 <sup>a</sup> 2744.6 <sup>b</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> Br <sup>-</sup> <b>1-Br</b>	1.414 1.386 <sup>a</sup>	1.168 1.119 <sup>a</sup>	143.8 167.4 <sup>a</sup>	122.1 124.2 <sup>a</sup>	1.031 1.050 <sup>a</sup>	2.267 2.618 <sup>a</sup>	1915.4 2264.7 <sup>a</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> F <sup>-</sup> <b>1-F</b>	1.413 1.397 <sup>a</sup>	1.179 1.135 <sup>a</sup>	137.7 152.3 <sup>a</sup>	121.2 123.5 <sup>a</sup>	1.048 1.043 <sup>a</sup>	2.202 2.488 <sup>a</sup>	1867.9 2136.6 <sup>a</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> <b>1-BF4</b>	1.394 1.383 <sup>a</sup> 1.424 <sup>b</sup> 1.415 <sup>c</sup>	1.111 1.110 <sup>a</sup> 1.068 <sup>b</sup> 1.083 <sup>c</sup>	174.2 179.7 <sup>a</sup> 176.2 <sup>b</sup> 179.5 <sup>c</sup>	124.3 124.5 <sup>a</sup> 125.1 <sup>b</sup> 126.0 <sup>c</sup>	1.034 1.057 <sup>a</sup>	2.705 2.705 <sup>a</sup>	23614.9 2366.0 <sup>a</sup> 2757.8 <sup>b</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> <b>1-HSO4</b>	1.393 1.384 <sup>a</sup>	1.109 1.111 <sup>a</sup>	174.0 180.0 <sup>a</sup>	124.3 124.6 <sup>a</sup>	1.038 1.054 <sup>a</sup>	2.714 2.701 <sup>a</sup>	2375.2 2360.2 <sup>a</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> TfO <sup>-</sup> <b>1-TfO</b>	1.391 1.383 <sup>a</sup>	1.109 1.110 <sup>a</sup>	175.2 179.8 <sup>a</sup>	124.4 124.6 <sup>a</sup>	1.041 1.057 <sup>a</sup>	2.715 2.702 <sup>a</sup>	2377.8 2361.9 <sup>a</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> TsO <sup>-</sup> <b>1-TsO</b>	1.408 1.385 <sup>a</sup>	1.158 1.110 <sup>a</sup>	144.3 178.8 <sup>a</sup>	122.2 124.6 <sup>a</sup>	1.034 1.055 <sup>a</sup>	2.335 2.704 <sup>a</sup>	1993.7 2362.7 <sup>a</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> CF <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> <b>1-CF3COO</b>	1.423 1.384 <sup>a</sup>	1.120 1.110 <sup>a</sup>	151.7 179.7 <sup>a</sup>	124.1 124.7 <sup>a</sup>	0.988 1.055 <sup>a</sup>	2.620 2.703 <sup>a</sup>	2261.3 2364.2 <sup>a</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> <b>1-NO3</b>	1.409 1.384 <sup>a</sup>	1.123 1.110 <sup>a</sup>	155.8 177.7 <sup>a</sup>	123.3 124.6 <sup>a</sup>	1.010 1.056 <sup>a</sup>	2.572 2.702 <sup>a</sup>	2243.7 2359.5 <sup>a</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> CHO <sub>2</sub> <sup>-</sup> <b>1-CHO2</b>	1.435 1.387 <sup>a</sup>	1.128 1.114 <sup>a</sup>	144.3 174.4 <sup>a</sup>	123.7 124.7 <sup>a</sup>	0.968 1.050 <sup>a</sup>	2.551 2.663 <sup>a</sup>	2198.5 2319.5 <sup>a</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> AcO <sup>-</sup> <b>1-AcO</b>	1.437 1.388 <sup>a</sup>	1.130 1.115 <sup>a</sup>	143.0 173.7 <sup>a</sup>	123.6 124.7 <sup>a</sup>	0.964 1.048 <sup>a</sup>	2.535 2.651 <sup>a</sup>	2185.3 2306.8 <sup>a</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> OH <sup>-</sup> <b>1-OH</b>	1.422 1.423 <sup>a</sup>	1.225 1.230 <sup>a</sup>	130.2 129.8 <sup>a</sup>	119.3 119.2 <sup>a</sup>	1.074 1.076 <sup>a</sup>	1.915 1.897 <sup>a</sup>	1703.9 1683.6 <sup>a</sup>
4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> <b>2-Cl</b>	1.415 1.397 <sup>a</sup>	1.172 1.124 <sup>a</sup>	142.1 160.1 <sup>a</sup>	122.0 124.4 <sup>a</sup>	1.030 1.027 <sup>a</sup>	2.245 2.581 <sup>a</sup>	1898.6 2213.7 <sup>a</sup>

Продолжение таблицы 1

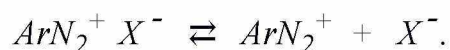
Диазониевая соль	L(C <sup>1</sup> -N), Å	L(N≡N), Å	Угол C <sup>1</sup> -N <sup>1</sup> -N <sup>2</sup>	Угол C <sup>2</sup> -C <sup>1</sup> -C <sup>6</sup>	Index Wiberga C <sup>1</sup> -N	Index Wiberga N-N	$\nu$ NN, см <sup>-1</sup>
4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> TfO <sup>-</sup> <b>2-TfO</b>	1.400 1.393 <sup>a</sup>	1.109 1.108 <sup>a</sup>	170.4 179.6 <sup>a</sup>	124.7 125.1 <sup>a</sup>	1.021 1.033 <sup>a</sup>	2.720 2.735 <sup>a</sup>	2368.4 2388.7 <sup>a</sup>
4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> <b>13-Cl</b>	1.401 1.365 <sup>a</sup>	1.167 1.115 <sup>a</sup>	144.3 177.8 <sup>a</sup>	121.0 123.2 <sup>a</sup>	1.057 1.102 <sup>a</sup>	2.259 2.638 <sup>a</sup>	1920.0 2311.3 <sup>a</sup>
4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> TfO <sup>-</sup> <b>13-TfO</b>	1.374 1.365 <sup>a</sup>	1.113 1.115 <sup>a</sup>	177.3 179.6 <sup>a</sup>	123.0 123.1 <sup>a</sup>	1.080 1.104 <sup>a</sup>	2.669 2.640 <sup>a</sup>	2349.2 2316.1 <sup>a</sup>

a - водный раствор (CPCM), b - метод RHF/6-311G\*, c - экспериментальные данные.

Важная для понимания электронного строения диазониевых солей информация получена из сравнений зарядов на атомах свободных анионов Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, TfO<sup>-</sup>, TsO<sup>-</sup> и тех же анионов, связанных с диазоний катионами, в газовой фазе и в воде. Степень переноса заряда ( $\Delta e$ , %) определена из разницы зарядов в свободных и связанных анионах. Величины  $\Delta e$  показывают ожидаемое снижение зарядов анионов при образовании связи с диазониевыми. Падение зарядов по Малликену, NBO и ESP (но не APT) для диазониевых солей (4-12%) оказываются существенно малым по сравнению с диазенилами **1-F**, **1-Cl**, **1-Br** (25-75%), что хорошо согласуется с ковалентным, но не ионным связыванием галогенидов с диазониевой группой. Степень переноса зарядов  $\Delta e$  при контакте анионов с диазоний катионами зависит от природы аниона и диазониевого катиона, а также и типа вычисляемого заряда. Во всех случаях наименьшая степень переноса заряда у ДС с трифлатным анионом **1-TfO**, это обстоятельство согласуется с вычисленными структурными параметрами соли **1-TfO** (табл. 1), которые предсказывают, что в ряду **1-HSO4**, **1-BF4**, **1-TfO** последняя соль имеет наиболее короткую связь C-N и NN, наибольшие индексы Виберга для тех же связей и наиболее высокую частоту поглощения  $\nu$  NN. Другими словами, диазониевая группа **1-TfO** в результате наименьшего переноса заряда с аниона наиболее близка к свободному диазоний-катиону **1**.

Таким образом, величины  $\Delta e\%$  могут служить еще одним критерием диазенильного или диазониевого строения изученных соединений. Интересны случаи соединений **1-NO3** и **1-CF3COO**, которые представляют пример резких переходов от диазенильного строения в неполярной среде ( $\Delta e=31.7-26.38\%$ ) к диазониевому строению ( $\Delta e=8.6-4.1\%$ ) в воде. Снижение  $\Delta e$  при переходе от газовой фазы к воде характерно для всех исследованных диазониевых солей и хорошо согласуется с увеличением межатомных расстояний диазониевый катион-анион.

Для понимания реакционной способности диазониевых солей в растворах чрезвычайно важно знать степень их диссоциации в различных средах. Мы впервые вычислили свободные энергии диссоциации исследуемых диазониевых солей и диазенильных производных в газовой фазе ( $\Delta G$ ) и водном растворе ( $\Delta G_{H_2O}$ ) методом b3lyp/aug-cc-pvdz в модели CPCM по реакции:



Значения энергий диссоциации в воде согласуются с известными данными о том, что в полярной среде диазониевые соли полностью диссоциированы и, следовательно, вступают в реакции в форме сольватированных диазоний-катионов. Исключением выступает диазенил фторид 1-F, который даже в воде диссоциирует слабо, несмотря на повышенную энергию сольватации фторид-иона в воде.

Значения энергий диссоциации в газовой фазе в отсутствие сольватационных эффектов должны отражать истинную прочность связи диазоний-катионов с противоионами. Здесь следует рассмотреть отдельно разные, как показано выше, типы исследуемых соединений - диазенилы 1-F, 1-Cl, 1-Br и диазониевые соли 1-BF<sub>4</sub>, 1-HSO<sub>4</sub>, 1-TfO. Для диазенилов прочности связи наиболее высоки и закономерно повышаются в ряду F > Cl > Br. Прочность ионных связей в ряду диазониевых солей намного (более 84 кДж/моль) ниже и располагаются в следующей последовательности: BF<sub>4</sub> > HSO<sub>4</sub> > TfO. Заместители в бензольном ядре диазониевых солей влияют на значения ΔG диссоциации вполне закономерным и ожидаемым образом. Все акцепторы повышают прочность ионного связывания сравнительно с незамещенными солями, а электронодонорные, напротив, снижают.

Эти расчетные результаты получены впервые и предсказывают практически важные следствия. Сравнение энергий диссоциации диазониевых солей в газовой фазе и энергий отрыва азота от диазоний-катионов показывает, что энергии диссоциации намного выше, следовательно, можно ожидать, что в неполярных средах в реакции замещения диазониевой группы могут вступать не только изолированные диазоний-катионы, как полагали ранее, но и недиссоциированные диазониевые соли.

Кроме исследования электронного строения и ДС в стационарных точках (оптимизированные геометрии) мы вычислили изменения их электронного строения в процессе отщепления молекулярного азота в присутствии противоионов на дистанциях C<sup>1</sup>-N<sup>1</sup> 1-5 Å. С практической точки зрения, изучение энергетического профиля процесса дediaзонирования в присутствии противоионов необходимо для предсказания реакционной способности солей. Особенно это важно для описания процессов дediaзонирования в кристаллическом состоянии, неполярных средах и газовой фазе, где диссоциация ДС затруднена.

Мы впервые определили зависимости энергии E<sub>0</sub> ДС при изменении дистанции C<sup>1</sup>-N<sup>1</sup> в процессе отщепления азота. Наблюдается качественное отличие графиков изменения энергий для диазониевых солей от свободного диазониевого катиона. Для ДК процесс дediaзонирования не имеет экстремума и представляет собой безбарьерный переход. В присутствии противоионов в ДС энергетические зависимости изменяются вследствие образования промежуточных или конечных продуктов с участием анионов и имеют максимумы (энергетические барьеры). Важной особенностью этих кривых в большинстве случаев является наличие нескольких энергетических минимумов и соответствующих им типов структур, причем в процессе сканирования мы смогли наблюдать не только диазониевую (К) и диазенильную структуры (D), но и структуры подобные комплексу Мейзенгеймера (М), которые вероятно реализуются в силу высокой активации бензольного ядра диазониевой группой к ароматическому нуклеофильному

замещению. Наблюдаемые структуры в точках минимума энергии (M, K, D) и основные превращения ДС (R1-R5) при сканировании ППЭ с увеличением дистанции C<sup>1</sup>-N<sup>1</sup> показаны на схеме 2 (результаты расчетов доступны на ресурсе URL: <https://alexanderbondarev.github.io/Quant-DS>).

Для соли **1-BF<sub>4</sub>** и свободного диазониевого катиона **1** зависимости практически совпадают, что подтверждает сохранение диазониевой структуры (K) в широком интервале дистанций C<sup>1</sup>-N<sup>1</sup> 1.3-1.7 Å. На дистанции более 1.7 Å отклонения становятся заметными по причине возрастания роли прямого взаимодействия тетрафторборат аниона с образующимся арильным катионом до дистанции 2.3 Å, где образуется продукт нуклеофильного замещения (N) - фторбензол (реакция R1 на схеме 2).

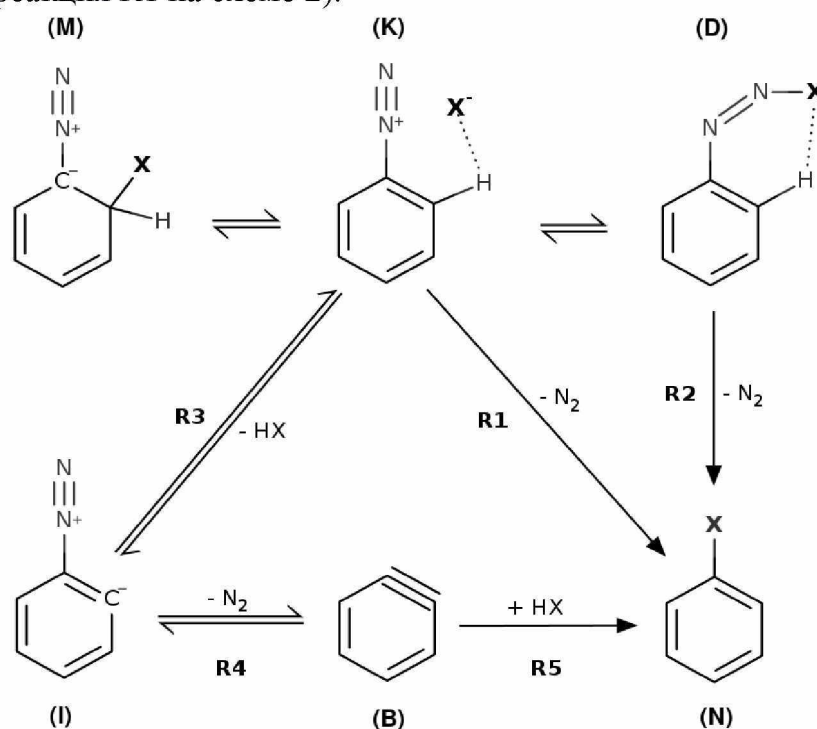


Схема 2 - Основные структуры и превращения ДС при сканировании ППЭ с увеличением дистанции C<sup>1</sup>-N<sup>1</sup> в процессе дедиазотирования

Наибольшим качественным и количественным отличием от свободного диазониевого катиона обладает соль **1-TsO**, которая показывает два явно выраженных минимума энергии на дистанциях 1.321 Å и 1.408 Å, разделенных энергетическим барьером 19 кДж/моль. Первый минимум соответствует структуре, подобной комплексу Мейзенгеймера (M), второй имеет особое строение, представляющее собой либо искаженную диазониевую (K<sup>a</sup>), либо сильно искаженную диазенильную (D<sup>a</sup>) структуры. Дальнейшее увеличение дистанции C<sup>1</sup>-N<sup>1</sup> сопровождается увеличением энергии системы с последующим резким снижением на дистанции 2.2 Å, сопровождающееся переносом *орто*-протона от катиона к аниону и образованию промежуточного продукта - бензина (B) (суммарный процесс R3 и R4). Причиной тому, вероятно, является повышение роли прямого взаимодействия аниона и образующегося при дедиазотировании арильного катиона через *орто*-протон. Крайней степенью этого процесса является

полный переход протона к аниону и превращение арильного катиона в относительно более стабильный бензин (В). На дистанции 3.6 Å происходит взаимодействие бензина (В) с п-толуолсульфоокислотой и образование продукта нуклеофильного замещения - эфира (N) PhOTs по реакции R5.

При сканировании ППЭ в процессе отщепления молекулярного азота, выявлено, что для большинства ДС существует несколько минимумов, соответствующих строению diazonievой (К), diazenильной (Д) и структурам подобным комплексу Мейзенгеймера (М). Вид катиона и противоиона существенным образом влияют на форму их потенциальных кривых и положение минимумов, в зависимости от этого наблюдаются либо несколько типов структур, либо какие-то из них могут оказаться значительно выше по энергии и не реализовываться, иногда на потенциальных кривых мы видим только излом (смену типа структуры) без выраженного минимума, например для 1-TfO. Во всех случаях ДС представляют собой набор близких по энергии минимумов, разделенных невысокими барьерами до 51.0 кДж/моль, относящихся к структурам М, Д, К.

Новую информацию о различиях в электронном строении ДК и ДС мы получили при изучении динамики структурных, энергетических и орбитальных свойств от дистанции C<sup>1</sup>-N<sup>1</sup>, в частности, при изучении зависимости длины связи C<sup>2</sup>-H-орто от дистанции C<sup>1</sup>-N<sup>1</sup>. Наблюдается принципиальное отличие зависимости этого параметра для свободного ДК 1 и ДС. При дедиазонировании ДК 1 длина связи C<sup>2</sup>-H<sup>2</sup> монотонно и незначительно уменьшается, напротив, для всех солей, независимо от природы аниона, наблюдается резкое возрастание дистанции C<sup>2</sup>-H<sup>2</sup> вплоть до полного перехода протона к противоиону, что дает дополнительное подтверждение ранее неизвестному прямому участию противоионов в процессах дедиазонирования diazonievых солей.

Подводя итог, можно сказать, что для всех diazonievых солей, кроме тетрафторборатов, интермедиатами, образующимся в ходе дедиазонирования, являются бензин-производные В как стационарные структуры, превращающиеся далее в конечные продукты. Ни в одном случае на маршрутах реакции не наблюдается в ходе сканирования ППЭ по связям C<sup>1</sup>-N<sup>1</sup> образования арильных катионов Ar<sup>+</sup>. Этим дедиазонирование diazonievых солей принципиально отличается от свободных diazonievых катионов, поскольку интермедиаты I и В лежат по энергии ниже арильных катионов Ar<sup>+</sup>.

## 2. Масс-спектрометрическое исследование diazonievых солей

Химия diazonievых солей в газовой фазе в условиях масс-спектрометрии почти неисследованная область. Полученные масс-спектры растворов diazonievых солей 1-TfO, 2-TfO, 3-TfO, 4-TfO, 10-TfO, 11-TfO, 13-TfO, 24-TfO, 27-TfO, 2-TsO, 2-BF<sub>4</sub> показали, что для всех исследуемых соединений характерно наличие кластерных ионов, содержащих n+1 diazonievый катион и n - анионов. Кроме того, в спектрах присутствуют линии арильных катионов, что доказывает ожидаемый разрыв C-N связей. Это свидетельствует о том, что даже в условиях низко-энергетической ионизации электроспреем происходит частичный распад diazonievых катионов. Важно, что полностью отсутствуют массы,

соответствующие потере азота кластерными частицами, что указывает на стабилизацию анионом ДК в кластере.

На спектрах соединений **11-TfO**, **24-TfO**, **27-TfO** обнаружены массы  $D_{n^+}$  соответствующие частицам после отщепления TfOH от кластерного катиона (уменьшение массы на 150.0). Их образование может быть объяснено схемами 3, 4. При этом, образование катиона (G) с участием производного бензина (F) может проходить и альтернативным образом через реакции циклоприсоединения по схеме 4.

Особенностью фрагментации 2-нитробензолдиазония является отсутствие массы, соответствующей 2-нитрофенильному катиону. Сканирование поверхности потенциальной энергии показало, что происходит перегруппировка и последующий распад с отщеплением NO.

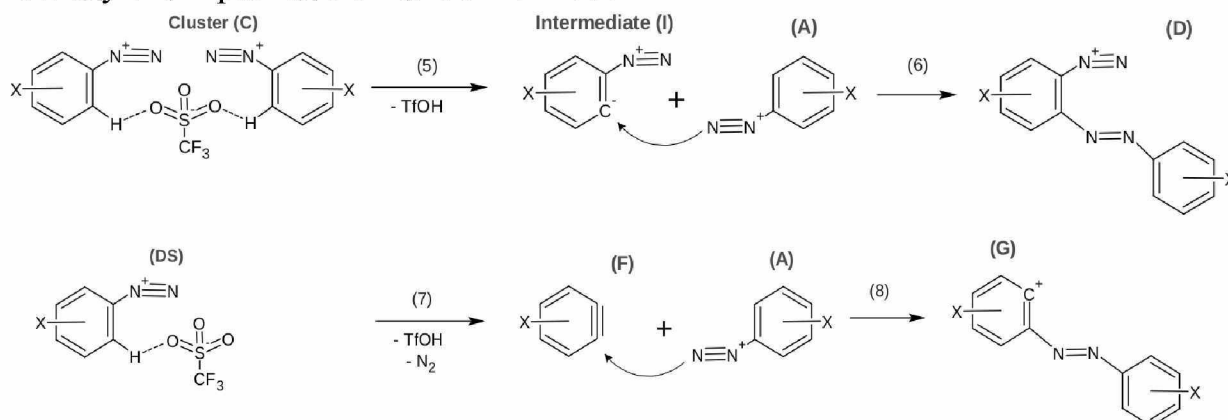


Схема 3 - Предлагаемые пути образования зафиксированных ESI MS интермедиатов (X = H, 4-MeO, 2-HCO<sub>2</sub>, 4-HCO<sub>2</sub>, 4-Br, 2-HCO<sub>2</sub>-4-Br)

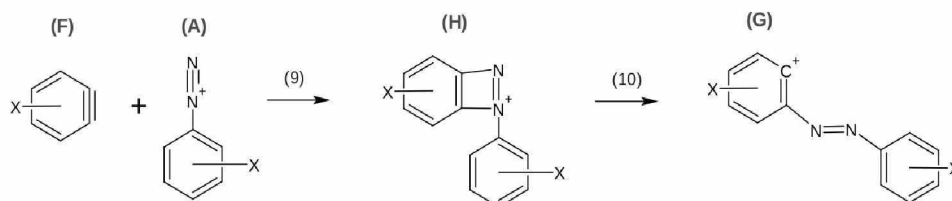


Схема 4 - Альтернативный путь образования интермедиата (G) через реакцию циклоприсоединения

Отдельный интерес представляет строение ранее не описанной нейтральной цвиттерионной частицы I (схема 3). Данный интермедиат ранее не рассматривался в диазониевой химии. Для определения стабильности производных интермедиата (I) мы выполнили сканирование ППЭ методом b3lyp/aug-cc-pvdz при отщеплении азота. Найдено, что переход от интермедиата (I) к бензин производному (F) имеет барьер от 7.2 до 18.5 кДж/моль. Несмотря на малую устойчивость, частица (I) успевает прореагировать (схема 3 уравнение 6) с другим ДК кластера. Продукты, наблюдаемые в газовой фазе, качественно коррелируют с расчетной энергией активации. Так, для значений барьеров выше 12 кДж/моль наблюдаются массы ионов, соответствующие продуктам азосочетания, а при энергиях менее 10 кДж/моль основными являются продукты полимеризации бензин производного.

На ESI/MS спектрах соединений **1-TfO**, **13-TfO**, **11-TfO**, **10-TfO**, **24-TfO** наблюдаются полимерные катионы, с шагом равным массе соответствующего



производного бензина и степенью полимеризации до 9. В большинстве случаев первым звеном полимерной цепочки, является ДК **1-TfO-P1**, **13-TfO-P1**, **11-TfO-P1**, **10-TfO-P1**, **24-TfO-P1**, который участвует в процессах азосочетания или циклоприсоединения по схемам 3, 4 с последующей полимеризацией (реакции 11, 12 схема 5). Также встречаются полимерные цепочки, где начальным звеном является арильный катион **1-TfO-P2**, **11-TfO-P2**, **10-TfO-P2**, **24-TfO-P2** с его дальнейшей полимеризацией по реакциям 13, 14 (схема 5). Эти процессы происходят в газовой среде и не имеют аналогов в diaзониевой химии растворов.

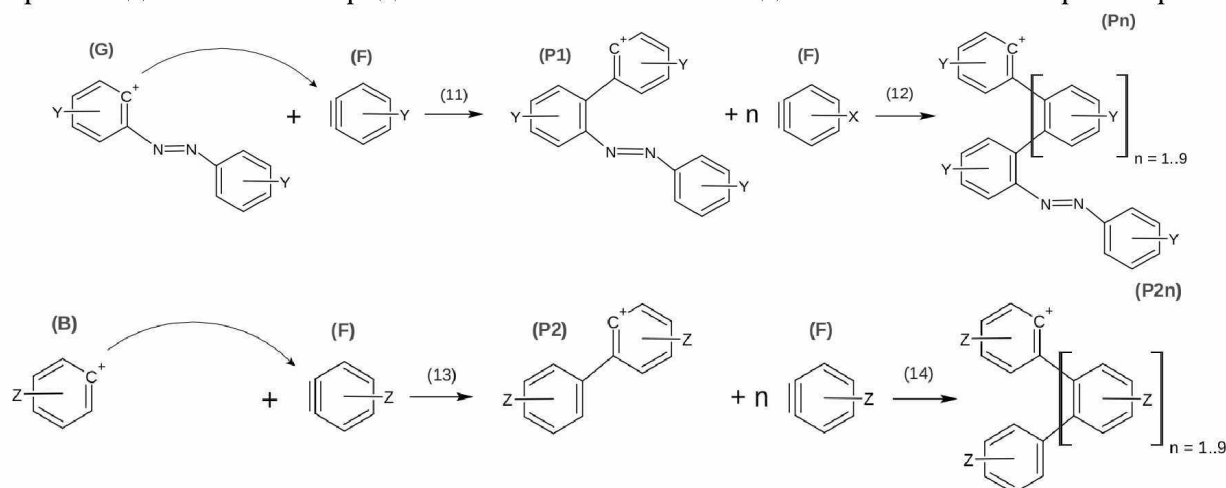


Схема 5 - Полимерные катионы, наблюдаемые в спектрах ESI/MS

Установлены следующие закономерности фрагментации кластерных частиц. Во-первых, полностью отсутствуют промежуточные массы между массой кластерного иона и одиночного ДК, то есть при энергетических воздействиях не происходит отщепления азота от диазоний-катионов в кластере, а только отщепление ДК от кластера. Расчеты показали, что энергии диссоциации ДС в газовой фазе находятся в диапазоне 300-400 кДж/моль. Энергетика отщепления одного диазониевого катиона от кластерной частицы значительно ниже (73-97 кДж/моль). Во-вторых, глубокая фрагментация кластеров, с разрушением диазониевых и арильных катионов, наблюдается только при высоких энергиях (20, 40 эВ), при этом диазониевые катионы существуют вплоть до 20 эВ, а фенильные катионы до 40 эВ. Если сравнить ряд диазониевых солей для одного вида ДК, можно оценить степень стабилизации диазоний-катиона от вида аниона. Отношение интенсивностей пика ДК к арильному катиону выше у **2-TsO** и **2-TfO**, чем у **2-BF4** для энергий выше 1 эВ (96.5 кДж/моль). Так, это отношение при 10 эВ составляет 0.48 для  $[4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+]_2 \text{TfO}^-$ , 0.60 для  $[4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+]_2 \text{TsO}^-$  и всего 0.26 для  $[4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+]_2 \text{BF}_4^-$ , т.е. стабилизирующий эффект возрастает в следующем ряду противоионов  $\text{ArN}_2^+ \text{X}^-$ :  $\text{BF}_4^- < \text{TsO}^- < \text{TfO}^-$ . Таким образом, показано что в условиях электроспрея в газовой фазе происходят реакции ДС, неизвестные для традиционной диазониевой химии в растворах.

### 3. Исследование стабильности диазониевых солей калориметрическими методами

Мы впервые изучили кинетику и термодинамику термического разложения

арендиазоний трифлатов **2-TfO**, **3-TfO**, **4-TfO**, **13-TfO** в сравнении с 4-нитробензолдиазоний тозилатом **2-TsO** и тетрафторборатом **2-BF4** методами ТГА/ДСК и изотермической потоковой калориметрии. Также впервые проведено моделирование методами DFT термодинамики и механизма термического разложения ДС. При нагревании все исследованные ДС разлагаются с выделением энергии и потерей массы. Получены следующие величины температуры и энергий разложения (кДж/моль): **4-TfO** 143.3, 753.4; **3-TfO** 111.2, 840.4; **2-TfO** 146.6, 323.0; **13-TfO** 136.6, 328.9; **2-TsO** 146.6, **2-BF4** 146.5, 229.2.

Экзотермические эффекты  $\Delta H_{\text{exoterm}}$  термического разложения ДС **2-TfO**, **3-TfO**, **4-TfO**, **13-TfO**, **2-TsO**, **2-BF4** являются наиболее важными для оценки безопасности и сильно зависят от природы и положения заместителя в бензольном кольце и частично от природы противоионов. Среди солей с трифлат противоионом, выделение энергии в процессе разложения заметно уменьшается в ряду **3-TfO** > **4-TfO** > **13-TfO** > **2-TfO**. Среди ДС, имеющих один и тот же 4-нитробензолдиазоний катион и различные противоионы, выделение энергии уменьшается в ряду **2-TsO** > **2-TfO**  $\approx$  **2-BF4**. Изменение природы противоионов влияет на процесс экзотермического разложения существенно меньше, чем положение и тип заместителей в бензольном кольце.

Далее мы определили тепловые потоки разложения ДС методом потоковой калориметрии в изотермических условиях при 25, 75, 80, 85 °С (таблица 2). В той же таблице приведены вычисленные величины энтальпий разложения ДС по отмеченным реакциям, а также энергии разложения из результатов ТГА/ДСК.

Таблица 2 - Экспериментальные и рассчитанные методом RB3LYP/aug-cc-pVDZ энтальпии разложения  $\Delta H$  и энергии активации  $E_a$  при 25 °С ДС **4-TfO**, **3-TfO**, **2-TfO**, **13-TfO**, **2-TsO** и **2-BF4**, кДж/моль

Реакция	$\Delta H_{25}^P$ ( $\Delta H_{80}^P$ )	$\Delta H_{75}^{\text{II}}$	$\Delta H_{80}^{\text{II}}$	$\Delta H_{85}^{\text{II}}$	$\Delta H^{\text{I}}$	$E_a$
$2\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{TfO}^- \rightarrow 2\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OTf} + \text{N}_2$	-230 (-230.4)	-414	-386	-396	-203.4	111
$3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{TfO}^- \rightarrow 3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OTf} + \text{N}_2$	-243 (-243.2)	-228	-230	-225	-238.5	160
$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{TfO}^- \rightarrow 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OTf} + \text{N}_2$	-248 (-248.4)	-200	-235	-250	-65.8	173
$4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{TfO}^- \rightarrow 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{OTf} + \text{N}_2$	-201 (-200.8)	-183	-183	-106	-64.5	187
$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{TsO}^- \rightarrow 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OTs} + \text{N}_2$	-284 (-284.0)	-253	-232	-231	-117.3	132
$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{BF}_4^- \rightarrow 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F} + \text{BF}_3 + \text{N}_2$	-188 (-189.5)	-173	-156	-147	-54.3	140

$\Delta H^P$  - рассчитанная энтальпия, кДж/моль;  $\Delta H^{\text{II}}$  - экспериментальное значение энтальпии, измеренное методом потоковой калориметрии;  $\Delta H^{\text{I}}$  - экспериментальное значение энтальпии, полученное методом ТГА/ДСК.

Для всех реакций разложения ДС **3-TfO**, **2-TfO**, **13-TfO**, **2-TsO**, **2-BF4** расчетные значения энтальпии согласуются с экспериментальными по данным потоковой калориметрии. Таким образом, предложенные реакции вносят основной вклад в энергию экзотермического разложения ДС. Полученные результаты свидетельствуют о том, что расчеты методом DFT с использованием функционала RB3LYP в базисе aug-cc-pVDZ теории является довольно точным методом теоретической оценки тепловых эффектов разложения ДС. Единственный случай значительного отклонения между данными изотермической потоковой калориметрии и результатами расчета была ДС 2-нитробензолдиазоний трифлат **4-TfO** (таблица 2). Это согласуется с предыдущими экспериментальными и расчетными данными, показывающими, что разложение **4-TfO** протекает по иному механизму и не дает в качестве продукта 2-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OTf.

В некоторых случаях, найденные значения энтальпии экзотермического разложения ДС **4-TfO**, **3-TfO**, **2-TfO**, **13-TfO**, **2-TsO**, **2-BF4**, измеренные методом ТГА/ДСК, были значительно меньше, чем полученные с помощью изотермической потоковой калориметрии (таблица 2). Это можно объяснить тем фактом, что разложение ДС во время анализа ТГА/ДСК происходит при температурах, значительно более высоких, чем 85 °С, в результате чего испарение продуктов, сопровождающееся значительной потерей массы, снижает тепловой эффект реакции.

Для исследования кинетики изотермического распада ДС мы аппроксимировали экспериментальные кривые теплового потока с помощью кинетического уравнения для автокаталитических реакций 
$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot a^m \cdot (1 - \alpha)^n$$
, которое качественно описывает зависимость теплового потока от времени и степени конверсии ( $\alpha$ ). Анализ данных, полученных при различных температурах, с последующей аппроксимацией по уравнению Аррениуса позволил впервые найти кинетические параметры реакций разложения ДС при температуре 25 °С. Разложение трифлатов **2-TfO**, **3-TfO**, **13-TfO** происходит с более высокой энергией активации по сравнению с тозилатом **2-TsO** и тетрафторборатом **2-BF4**.

На основании данных аппроксимации, мы смоделировали процесс разложения исследуемых ДС в нормальных условиях. Показано, что стабильность трифлатов зависит от положения нитро-группы в бензольном кольце. Так, при 25 °С **3-TfO** демонстрирует наивысшее время полураспада 83 года, в то время как эта величина для **2-TfO** составляет 46 лет, а для **4-TfO** - 25 лет. Природа противоиона также в значительной степени влияет на стабильность ДС, время полураспада для 4-нитропроизводных составляет (годы): **2-TsO** (4.5), **2-BF4** (4.5), **2-TfO** (46.0). Вероятно вид противоиона влияет на вклад различных маршрутов реакции при разложении ДС, представленных на схеме 2. Следует отметить, что влияние противоиона на стабильность ДС становится заметным только при низких температурах (25 °С), тогда как при повышенных температурах (в условиях ТГА/ДСК или изотермической потоковой калориметрии при 75-85 °С) эти различия нивелируются. Это показывает, что стабильность ДС при нормальных условиях в значительной степени определяется прочностью кристаллической решетки. При

более высоких температурах, после плавления, на скорость и энергетику процесса оказывают сложные (и возможно, разнонаправленные) влияния структуры  $\text{ArN}_2^+$ , аниона и энергии диссоциации ДС.

Таким образом, принимая во внимание все данные, мы можем сделать несколько выводов. Прежде всего, что только проведение ТГА/ДСК исследований не может служить надежным критерием для оценки термической стабильности и безопасности ДС, так как в этом случае имеет место разложение при высоких температурах с предварительным разрушением кристаллической решетки и интенсивным испарением продуктов реакции с низким молекулярным весом. Кроме того, в ходе ТГА/ДСК анализа ДС разлагаются при различных температурах, что делает сложным анализ и сравнение данных.

### Выводы:

1. С использованием квантово-химических методов установлены ранее неизвестные взаимосвязи строения diazonиевых солей с их стабильностью и некоторыми параметрами реакционной способности. Предсказаны количественные эффекты влияния широкого ряда противоионов на строение и реакционную способность diazonиевых солей. Природа противоиона и полярность среды влияют на тип структуры diazonиевых соединений. Так, ионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{AcO}^-$  дают diazenильные структуры ( $\text{Ar-N=N-X}$ ), ионы  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{TfO}^-$  образуют классические diazonиевые соли, остальные анионы относятся к промежуточному типу. При этом последние в полярных средах переходят в истинные diazonиевые соли.
2. Разработан квантово-химический метод трассировки молекулярных орбиталей (МТМО), позволяющий описать и визуализировать образование химических связей в терминах трансформации молекулярных орбиталей. Данный метод впервые использован для описания природы связи diazonиевой группы с ароматическим ядром в  $\text{Ar-N}^+\equiv\text{N}$  и  $\text{H}_2\text{N-N}^+\equiv\text{N}$ . Это позволило сформулировать новый альтернативный взгляд на природу связывания молекулы азота с заместителями, заключающийся в том, что причиной этого связывания является возможность понижения энергии всех занятых МО молекулярного азота при образовании diaзоний-катиона за счет их делокализации на ядрах атомов  $\text{Ar}^+$  и  $\text{NH}_2^+$ .
3. Методами ESI-MS/MS2 проведено исследование ряда арендиазоний сульфонов и тетрафторборатов. Впервые установлено влияние природы аниона на процессы фрагментации diazonиевых солей  $\text{ArN}_2^+ \text{X}^-$  в образующихся солевых кластерах  $(\text{ArN}_2^+)_{n+1} (\text{X}^-)_n$ . Экспериментально и теоретически показано, что стабилизация diaзоний-катионов в кластерах зависит от природы анионов и установлен следующий порядок этой стабилизации  $\text{TfO}^- \approx \text{TsO}^- > \text{BF}_4^-$ .
4. Впервые проведенная оценка термической стабильности diazonиевых солей методом потоковой изотермической калориметрии показала, что стабильность возрастает в ряду  $\text{BF}_4^- < \text{TsO}^- \ll \text{TfO}^-$ . Так, время

полупревращения арендиазоний трифлатов при хранении в сухом состоянии при нормальных условиях более 50 лет. Также предложен первый метод, позволяющий квантово-химическими расчетами прогнозировать степень устойчивости и взрывоопасности диазониевых солей.

**Основное содержание диссертации опубликовано в работах:**

1. Bondarev, A.A. First study of the thermal and storage stability of arenediazonium triflates comparing to 4-nitrobenzenediazonium tosylate and tetrafluoroborate by calorimetric methods / A.A. Bondarev, E.V. Naumov, A.Zh. Kassanova, E.A. Krasnokutskaya, K.S. Stankevich, V.D. Filimonov // *Organic Process Research and Development*. – 2019. – Vol. 23, no. 11. – P. 2405–2415. doi: 10.1021/acs.oprd.9b00307
2. Stankevich, K.S. Mechanism of direct electrophilic aromatic amination: an electrophile is found by quantum-chemical study / K.S. Stankevich, A.A. Bondarev, A.K. Lavrinenko, V.D. Filimonov // *ChemistrySelect*. – 2019. – Vol. 4, no. 10. – P. 2933-2940. doi: 10.1002/slct.201803911
3. Filimonov, V.D. Synthesis, structure, and synthetic potential of arenediazonium trifluoromethanesulfonates as stable and safe diazonium salts / V.D. Filimonov, E.A. Krasnokutskaya, A.Zh. Kassanova, V.A. Fedorova, K.S. Stankevich, N.G. Naumov, A.A. Bondarev, V.A. Kataeva // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2019. – Vol. 2019, no. 4. – P. 665-674. doi: 10.1002/ejoc.201800887
4. Bondarev, A.A. Molecular-Orbitals-Tracer / A.A. Bondarev // *Zenodo*. 2018. doi: 10.5281/zenodo.1473203
5. Filimonov, V.D. New methods, reagents and opportunities of diazonium chemistry / V.D. Filimonov, E.A. Krasnokutskaya, A.N. Sanzhiev, V.A. Fedorova, K.S. Stankevich, N.S. Antonkin, A.K. Lavrinenko, A.A. Bondarev // XII Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. Book 1: Abstract. – Saint Petersburg, 2019 – p. 476.
6. Филимонов, В.Д. Ароматические и гетероциклические диазоний сульфонаты: синтез, строение, использование в органическом синтезе / В.Д. Филимонов, Е.А. Краснокутская, А.Ж. Касанова, А.Г. Фефелова, В.А. Федорова, А.А. Бондарев // *Международный юбилейный конгресс, посвященный 60-летию Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН «Фаворский-2017»*, – Иркутск: Издательство Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук, 2017. – 222 с.
7. Bondarev, A.A. Comparative analysis of the thermal stability of the triflate, tosylate and tetrafluoroborate diazonium salts. / A.A. Bondarev, E.V. Naumov, A.Zh. Kassanova, E.A. Krasnokutskaya, V.D. Filimonov // *International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (RTAC-2016) (September 16-23, 2016, St. Petersburg, Russia): Proceedings* – St. Petersburg, SPbPU Publisher, 2016, Vol I – 746p.