

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования «Алтайский государственный университет»

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
доктор химических наук, профессор
Филимонов Виктор Дмитриевич

Барнаул - 2021

Оглавление

Общая характеристика работы.....	4
Глава 1. Литературный обзор.....	9
1.1 Строение diazonиевых катионов и солей.....	9
1.2 Масс-спектрометрические исследования ДС.....	18
1.3 Экспериментальные исследования стабильности ДС.....	22
1.4 Квантово-химические исследования строения diazonиевых катионов и diazonиевых солей.....	25
Глава 2. Исследование строения и свойств ДС.....	30
2.1 Квантово-химические исследование строения и реакционной способности diaзоний-катионов и их солей.....	30
2.1.1 Diaзоний-катионы.....	30
2.1.1.1 Пространственное строение, частоты поглощения diaзониевой группы и индексы Виберга связей.....	30
2.1.1.2 Квантовохимическое исследование электронного строения и свойств ДК при сканировании дистанции C-N.....	49
2.1.1.3 Изучение электронного строения diaзониевых катионов методом трассировки молекулярных орбиталей (МТМО).....	55
2.1.2 Квантово-химическое исследование взаимодействия diaзониевых катионов с анионами.....	62
2.1.2.1 Строение diaзониевых солей.....	62
2.1.2.2 Квантовохимическое исследование зависимости электронного строения и свойств ДС при сканировании дистанции C^1-N^1	83
2.1.2.3 Сканирование ППЭ при изменении длины связи N^2-X	94
2.1.2.4 Сканирование ППЭ при изменении длины связи C^2-H	95
2.2 Масс-спектрометрическое исследование diaзониевых солей.....	97
2.2.1 Масс спектры растворов diaзониевых солей при ионизации электроспреем.....	98
2.2.2 Фрагментация diaзониевых катионов. Оценка прочности diaзониевых катионов в газовой фазе.....	102
2.2.3 Фрагментация кластерных частиц.....	105
2.2.4 Квантово-химическое исследование возможных интермедиатов при полимеризации в газовой фазе.....	106

2.2.5 Квантово-химическое исследование строения кластерных частиц ДС. Предлагаемый механизм стабилизации при взаимодействии с противоионами.....	108
2.3 Исследование стабильности ДС калориметрическими методами.....	111
2.3.1 Исследование стабильности методом ТГА/ДСК.....	112
2.3.2 Исследование кинетики разложения ДС методом изотермической потоковой калориметрии. Анализ Аррениуса. Кинетика разложения при нормальных условиях.....	114
2.3.3 Исследование продуктов термического разложения ДС.....	120
2.3.4 Квантовохимическое исследование энергетики и предлагаемые механизмы термического разложения ДС, роль орто-протонов в процессах деструкции ДС.....	121
Глава 3. Экспериментальная часть.....	124
3.1 Получение diazonиевых солей.....	124
3.2 Квантово-химические методы расчета в газовой фазе и растворе.....	124
3.3 Метод трассировки молекулярных орбиталей.....	125
3.4 Калориметрические методы.....	126
3.5 Масс-спектрометрические методы.....	127
Выводы.....	129
Список сокращений и условных обозначений.....	130
Список литературы.....	131
Приложение А.....	149
Приложение Б.....	155
Приложение В.....	190
Приложение Г.....	212
Приложение Д.....	233

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 спектрометрии. 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) аренидiazоний катионов. Найдена ранее неизвестная зависимость между вычисленными энергиями дediaзонирования и экспериментальными константами скоростей реакции дediaзонирования, что впервые позволяет прогнозировать реакционную способность diaзоний-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 $\text{ArN}_2^+ \text{X}^-$ с разнообразными анионами в газовой фазе и водной среде. В приближении изолированной молекулы diaзосоединения можно разделить на истинные diaзониевые соли $\text{Ar-N}^+\equiv\text{N X}^-$, diaзенильные структуры $\text{Ar-N}=\text{N-X}$ 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 диазоний-катионов. В случае диазоний-катионов отщепление молекулы азота происходит без энергетических барьеров с образованием арильных катионов. Диазониевые 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 диазониевых солей предсказывают принципиальные отличия химического поведения последних в традиционных для диазониевой химии водных растворов от реакций в газовой фазе, конденсированном твердом состоянии и неполярных растворителях.

6. На примерах аренадиазоний сульфонатов и тетрафторборатов в МС и МС/МС экспериментах зафиксировано образование прочных кластеров $(\text{ArN}_2^+)_{n+1} (\text{X}^-)_n$, впервые изучена их фрагментация и установлен мощный стабилизирующий эффект анионов на диазоний катионы. Данный стабилизирующий эффект столь силен, что не наблюдается отщепления азота от диазоний катионов в кластерах. Стабилизация диазоний-катионов в кластерах зависит от природы анионов и падает в ряду: $\text{TfO}^- \sim \text{TsO}^- > \text{BF}_4^-$.
7. Впервые метод изотермической потоковой калориметрии использован для исследования термического разложения диазониевых солей. Показано, что этот метод позволяет количественно оценить стабильность диазониевых солей при нормальных условиях. Определены термодинамические и кинетические параметры реакций разложения. Установлены ранее неизвестные эффекты влияния природы анионов и строения диазоний-катионов на стабильность диазониевых солей. Впервые найдены количественные взаимосвязи между вычисленными и экспериментальными значениями этих реакций, что позволяет теоретически предсказывать тепловые эффекты разложения диазониевых соединений.

Практическая значимость.

1. Установленные экспериментально (МС) и теоретически ранее неизвестные закономерности химического поведения диазониевых солей в газовой фазе открывают перспективы препаративно значимых процессов с участием диазониевых солей в неполярных средах. Разработана новая методология исследования диазониевых солей и изолированных диазоний-катионов для оценки их стабильности и реакционной способности масс-спектрометрическими методами.
2. Разработанный метод количественного измерения стабильности диазониевых солей с применением изотермической потоковой калориметрии может являться основой первого

стандарта для оценки термической безопасности диазониевых соединений. Разработанная квантово-химическая модель реакций термического разложения диазониевых солей позволяет прогнозировать стабильность диазониевых соединений и проектировать структуры с наилучшими свойствами. Обнаруженная высокая стабильность при хранении и безопасность термического разложения арендиазоний трифлатов и сульфонов позволяют расширить лабораторные и промышленные масштабы их применения.

3. Установленный факт образования в качестве главных интермедиатов разложения всех диазониевых 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 диазониевой химии.

Положения, выносимые на защиту.

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

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 диссертации. 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.

Методы исследования. В работе использовались калориметрические, масс-спектрометрические и квантово-химические методы исследования.

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.

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.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Строение diazonиевых катионов и солей

Несомненно, основой литературного обзора является энциклопедический труд Генриха Цоллингера [1, 2], который систематизировал известные на тот момент знания в области diazonиевой химии, и дополненным обзором более современных и специализированных исследований в области масс-спектрометрии, калориметрии и квантовой-химии diazonиевых солей.

Прежде чем приступить к описанию строения diazonиевых катионов и в последствии diazonиевых солей следует сказать, что нет доминирующего и совершенного теоретического описания строения этих частиц и соединений. Данный объект исследования гораздо богаче, чем предлагаемые модели строения, это лишь набор точек зрения под разными ракурсами на описываемое реальное вещество. Химия diazonиевых солей как раз такая область, где многие экспериментальные или теоретические данные могут вступать в кажущееся противоречие и во многих случаях приходится рассматривать эти соединения в индивидуальном порядке. На наш взгляд, это отчасти связано с высокой энергетикой diazonиевых катионов, которая позволяет осуществляться тем механизмам реакций в органической химии, которые не были возможны при использовании менее реакционно-способных частиц.

Еще во время открытия diazonиевых солей Гриссом [3] были предприняты попытки предложить строение этих соединений для объяснения наблюдаемых экспериментальных фактов. Следует отметить, что в то время теория строения органических веществ только создавалась. Тем не менее, уже в самом начале сложились представления о строении ДС, были предложены интересные идеи и теории, объясняющие известные на тот момент экспериментальные факты. Позднее, часть предложенных схем пространственного строения были уточнены и некоторые отвергнуты при исследовании ДС физико-химическими методами. Строение этих веществ уточнялось с развитием существующих и появлением новых методов исследования.

Грисс при авторитетной поддержке Кекуле, предложили записывать ДС в виде формулы $C_6H_5-N=N-X$, однако такое строение не объясняло низкую стабильность ДС по сравнению с другими азосоединениями. Бломстранд [4, 5] предложил структуру $C_6H_5-N(\equiv N)-X$, которая гораздо лучше соответствовала свойствам ДС, эта структурная формула впоследствии вновь получила признание в работах Бамгергера [6] и Ганча [7], которые предложили название "diazониевый катион" (ДК), чтобы подчеркнуть ионный характер этих соединений. Неясность в

строении этих соединений существовала до середины 20 века. Клаузиус и Кох (1950) [8], Холт и Буллок (1950) [9] на основе экспериментов с мечеными изотопными соединениями подтвердили неэквивалентность двух атомов азота в ДС.

Новые возможности в вопросах строения диазониевых катионов и солей появились с развитием физико-химических методов исследований. Наиболее перспективными в плане выяснения строения ДС были конечно рентгеноструктурные исследования. Первые результаты рентгеноструктурных исследований для бензодиазоний хлорида опубликованы Роммингом [10, 11] и другими авторами [12, 13]. Более точные результаты были получены Циглером (1982) для бензодиазоний тетрафторбората [14]. С развитием аппаратных методов, возрастала точность определения структурных параметров и повышалась надежность получаемых результатов, что особенно важно в определении параметров структур, содержащих легкие атомы. В книге Цоллингера [1] все РСА данные, известные на то время, для катиона бензодиазония были сведены в сравнительную таблицу, которые мы приводим в таблице 1 с указанием новых данных. Также в таблице 1 расширен перечень параметров, описывающих состояние ДК в кристаллических решетках.

Таблица 1 - Длины (Å) и углы связей аренидiazониевых катионов в кристаллических структурах ДС

ДС	N ¹ -N ²	C ¹ -N ¹	N ¹ -X	N ² -X	C ² -H ²	H ² -X	∠C ¹ -N ¹ -N ²	∠C ⁶ -C ¹ -C ²
C ₆ H ₅ N ₂ ⁺ Cl ⁻ [11, 1]	1.093 (1.099)	1.410 (1.385)	3.238 3.559	3.225 3.548	1.079	2.486	180.0	126.1 (124.9)
C ₆ H ₅ N ₂ ⁺ Cl ⁻ CH ₃ COOH [11, 13]	1.093	1.418	2.899(O) 3.004(O) 3.171(Cl)	2.891(O) 2.933(O) 3.214 (Cl)	1.016 1.07	2.610(O) 2.633(O) 2.636(O) 2.945(Cl)	177.5	123.6
C ₆ H ₅ N ₂ ⁺ Br ₃ ⁻ [15]	1.110 (1.114)	1.410	3.456 3.757	3.312 3.655	-	-	180.0	131.3
4-MeOC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ NO ₃ ⁻ [16]	1.097	1.393	2.828 2.926 3.000	2.860 2.974 3.034	0.930	2.527 2.661 2.780	179.2	123.7
C ₆ H ₅ N ₂ ⁺ BF ₄ ⁻ [14, 1]	1.083	1.415	-	-	-	-	179.5	126.0
4-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ BF ₄ ⁻ [17]	1.103	1.407	2.760 2.793 2.757	2.620 2.692 2.914	1.081	1.958 2.404 2.742	178.8	125.3
4-MeOC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ BF ₄ ⁻ Crown(16) [18]	1.099	1.389	3.046 3.187 3.223	3.102 3.245 3.371	0.957	2.347 2.409	179.2	124.0
4-BrC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ BF ₄ ⁻ [19]	1.082	1.403	2.842 2.893 2.935	2.822 2.973	1.024	2.284 2.307	177.6	125.4

Продолжение таблицы 1

ДС	N ¹ -N ²	C ¹ -N ¹	N ¹ -X	N ² -X	C ² -H ²	H ² -X	∠C ¹ -N ¹ -N ²	∠C ⁶ -C ¹ -C ²
4-(HO ₂ CCH ₂) C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ BF ₄ ⁻ [20]	1.095	1.406	2.793	2.847	0.943	2.332 2.518 2.848	178.2	125.0
2-Me ₂ NC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ BF ₄ ⁻ [21]	1.091	1.380	2.909 2.916 2.980	2.765 3.061	0.838	2.642 2.855	174.2	124.3
8-Me ₂ NC ₁₀ H ₆ N ₂ ⁺ BF ₄ ⁻ [22]	1.092	1.410	3.058 3.106 3.246	2.954 3.024	1.089	2.534 2.847	166.7	126.6
4-(O(CH ₂ CH ₂) ₂ N) N ₂ ⁺ BF ₄ ⁻ [23]	1.100	1.381	2.765 3.007 3.052	2.908 2.913 3.232	0.955	2.264 2.533 2.682	179.8	123.1
3-SF ₅ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ BF ₄ ⁻ [24]	1.084	1.414	2.821	2.898	0.950	2.472 2.487	178.2	126.7
4-SF ₅ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ BF ₄ ⁻ [24]	1.085	1.426	2.582 2.663 2.752	2.695 2.752	0.950	2.410 2.489 2.491 2.497	178.5	125.4
2,3,4,5,6- (CF ₃) ₅ C ₆ N ₂ ⁺ BF ₄ ⁻ [25]	1.099	1.412	2.450 2.642 3.031	2.764 2.920 2.929	-	-	174.5	125.3
C ₆ H ₅ N ₂ ⁺ PF ₆ ⁻ [26]	1.091	1.418	-	-	-	-	178.9	-
4-Et ₂ NC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ PF ₆ ⁻ [27]	1.086 1.106	1.354 1.361	2.868 3.009	2.732 2.738 2.873	-	2.413 2.427	177.6 178.8	121.0 122.8
4-EtO ₂ CC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ PF ₆ ⁻ [28]	1.091	1.418	2.995 3.033 3.133	3.012 3.045 3.050	1.001	2.429 2.548 2.878	178.9	125.4
4-MeC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ (CF ₃ SO ₂) ₂ CH ⁻ [29]	1.092	1.404	3.024	2.988 3.373	0.984	2.367 2.673	179.4	123.8
4-MeOC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ FeCl ₄ ⁻ [30]	1.102 (1.110)	1.475 (1.480)	3.481 3.601	3.309 3.405	-	-	178.7	134.3
4-Me ₂ NC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ ZnCl ₄ ²⁻ [31]	1.171	1.479	3.690 3.707	3.433 3.439 3.567	1.100	2.798 2.860 2.906	171.3	130.2
N ₂ ⁺ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ ZnCl ₄ ²⁻ [31]	1.099	1.421	3.258 3.325	3.268 3.430 3.446	1.030	2.613	177.1	128.4
4-NCC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ AuCl ₄ ⁻ [32]	1.087 1.134	1.414 1.450	3.195 3.219 3.223	3.236 3.276	0.931	2.811 2.855	177.3 178.3	122.1 125.7
4-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ AuCl ₄ ⁻ [33]	1.099	1.411	3.255	3.067 3.112 3.213	0.949	2.665 2.819	178.1	126.4

Продолжение таблицы 1

ДС	N ¹ -N ²	C ¹ -N ¹	N ¹ -X	N ² -X	C ² -H ²	H ² -X	∠C ¹ -N ¹ -N ²	∠C ⁶ -C ¹ -C ²
4-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ AuCl ₄ ⁻ · H ₂ O [34]	1.078	1.348	3.430 3.511	3.277 3.297 3.321	0.930	2.888 2.984	177.2	120.0
2-HOOC C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ Cl ⁻ [35]	1.085	1.406	3.170	3.168	-	-	173.2	124.8
2-(⁻ O ₂ C)C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ · ½ H ₂ O [36]	1.090	1.406	3.625	3.109	0.943	-	174.2	125.3
2-(⁻ O ₂ C)C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ · 2- HOOC C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ · Cl ⁻ · 2H ₂ O [37]	1.076	1.415	3.217 (Cl) 3.144 (O)	3.248 3.300	1.022	2.587 (Cl)	172.7	125.7
4-(⁻ O ₃ S)C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ [38]	1.091	1.410	2.731 2.914 3.037	2.872 2.895 3.061	0.946	2.422 2.767 2.883	179.6	125.4
4-(⁻ O ₃ S)C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ [39]	1.136	1.387	2.960 3.084	2.924 3.060	-	-	178.3	124.3
2-NCC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ TsO ⁻ [40]	1.094	1.417	2.770 2.844	2.800 3.059	0.929	2.346 2.361	176.8	126.3
2-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ TsO ⁻ [40]	1.096	1.402	2.673 2.794	2.774 2.812	0.917	2.283	174.8	122.7
4-IC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ TsO ⁻ [40]	1.094 1.110	1.376 1.395	2.744 2.803 2.870	2.816 2.892 2.895	0.950	2.454 2.637	178.4 178.7	124.5 124.6
4-IC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ TfO ⁻ [41]	1.089	1.405	2.857 2.882 2.941	2.853 2.873 2.913	0.930	2.308 2.375	179.0	124.8

Полученные данные разных авторов в принципе согласуются между собой (с учетом точности) и говорят о том, что дистанция N-N (1.083-1.110 Å) очень близка к дистанции в молекуле азота (1.098 Å [42]), что свидетельствует о сохранении молекулой азота своего электронного строения, однако это вступает в некоторое противоречие с данными для связи C-N (1.385-1.415 Å), параметры которой практически совпадают с параметрами аналогичной связи в соединениях Ar-N-(C)₂ (1.390 Å, по данным Аллена и соавторов, 1987 [43]), однако следует обратить внимание на большую разницу в энергии этой связи (389.9 кДж/моль [44]), по сравнению со связью C-N в диазониевом катионе (55.0-121.0 кДж/моль) и большой диапазон в энергиях в зависимости от заместителя. На основе этих первых структурных данных и своего опыта в химии различными авторами предлагались следующие варианты мезомерных структур (схема 1), конечно в первую очередь с преобладанием структуры I.

Предлагаемые структуры II и III более характерны для производных с

электронодонорными заместителями, что было показано в ряде РСА исследований [12, 14, 23, 45-47]. Однако авторы справедливо замечают, что параметры связей в диазониевой группе N-N и C-N практически не изменяются, а выводы о наличии структур, подобных **II** и **III**, делают на основе параметров связей в бензольном кольце. Еще в большей степени эти мезомерные структуры характерны для гидроксиарендиазониевых солей, для которых, как предполагают, возможно образование структур, называемых хинон диазидами **IV** и **V** (схема 1) [12, 48, 49].

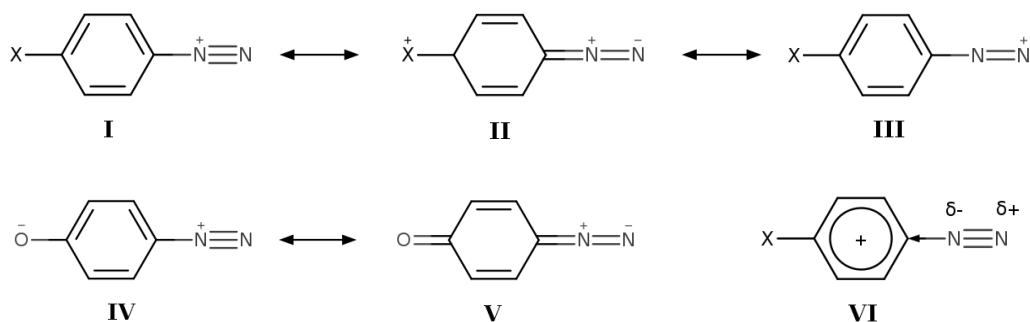


Схема 1

Интересные данные получили Пресли и Сасс [50] для соединения 2,6-дихлор-4- diazo-2,5-циклогексадиен-1-он, для которого на основе полученных структурных данных предложили существование формы с распределенным отрицательным зарядом в этом соединении, при этом параметры связей в диазониевой группе практически аналогичны (1.099 и 1.368 Å) незамещенному катиону бензолдиазония. Дополнительные данные и анализ строения проведен в исследованиях [51, 52].

В ряде работ 1959-1966 годов полагали, что положительный заряд распределен между двумя атомами азота, причем большая его часть сосредоточена на внешнем атоме азота N² [45, 53]. Аналогичные исследования выполнены в работах [51, 52].

Важный анализ проведен группой Глейзера [54], в результате была предложена формула **VI** (схема 1), альтернативная классической, но гораздо лучше описывающая экспериментальные параметры связей в диазониевой группе, по крайней мере обращающая внимание на особенности строения диазониевой группы.

В настоящее время материал по рентгеноструктурным данным для диазониевых солей в кристаллическом состоянии пополняется при получении новых диазониевых солей, в том числе данными для арендиазоний трифлатов и тозилатов. Кристаллографические данные представлены для 2,6-дихлорбензолдиазоний 2-бензолсульфонимида в работе [55]. Полученные данные для тозилатов 2-NO₂C₆H₄N₂⁺, 4-NCC₆H₄N₂⁺, 4-IC₆H₄N₂⁺ представлены в статье [40]. Минимальные дистанции между атомами азота диазониевой группы и атомами кислорода тозилат иона 2.673, 2.770 и 2.744 Å, что значительно меньше суммы ван-дер-Ваальсовых

радиусов кислорода и азота (2.900 Å), это свидетельствует о сильном взаимодействии между катионом и анионом. Сравнительные параметры для 4-иодобензолдiazоний тозилата и трифлата представлены в работе [41] (таблица 1). Минимальная дистанция между атомами азота и анионом несколько выше (2.853 Å), также возрастает дистанция C-N, при уменьшении длины связи N-N по сравнению с тозилатом.

При рентгеноструктурном анализе diaзониевых солей в первую очередь исследователей интересовало строение diaзониевого катиона, однако не менее важным является анализ дистанций между атомами diaзониевой группы и атомами противоиона, и как будет показано далее, взаимодействие противоиона с *орто*-протонами бензольного кольца. Соответственно таблицу 1 мы дополнили этими важными структурными параметрами. В монографии Цолингера ([1] стр. 75), упоминается изменение параметров связи N²-Cl и C²-H, но объясняются найденные параметры связей C-H...X вынужденными при плотной упаковке катионов и анионов в кристаллической структуре [10, 11, 15, 45, 46, 53]. В работе Циглера [14] отмечается, что в тетрафторборатах дистанция между атомом фтора аниона и протоном в *орто*-положении diaзониевого катиона 2.383 Å, что значительно меньше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов (2.550 Å) и свидетельствует о наличии прочной водородной связи, данные подтверждаются в работе [23]. Аналогичная картина наблюдается и для тозилатных и трифлатных солей арендiazония. Дистанция d(O-H)=2.280, 2.350, 2.450 Å для 2-нитробензолдiazония, 4-цианобензолдiazония, 4-иодобензолдiazоний тозилатов соответственно [40], что значительно меньше суммы Ван-дер-Ваальсовых связей кислорода и водорода (2.500 Å). В 4-иодобензолдiazоний трифлате d(O-H)= 2.308 Å, что вероятно свидетельствует о наличии водородной связи. Наличие тесного контакта *орто*-протонов с противоионом характерно для большинства ДС в кристаллическом состоянии (таблица 1).

Результаты РСА исследований хорошо дополняют данные ИК-спектроскопии. Первые спектры были получены Ле Февром [56, 57]. Полоса поглощения 2260 см⁻¹ соответствовала колебаниям N-N в diaзониевой группе, что находится между частотами колебаний связи N-N в молекулярном азоте (2330 см⁻¹ [58]) и тройной связью CN бензонитрила (2255 см⁻¹ [56]). В экспериментах по ИК-спектрам изотопно-меченных diaзониевых солей [59], как и следовало ожидать частота ¹⁵N-¹⁵N (2227.5 см⁻¹) была выше соответствующей частоты ¹⁴N-¹⁴N (2153 см⁻¹), при этом частота колебаний связи C-¹⁵N (1478 см⁻¹) была ниже, чем C-¹⁴N (1500 см⁻¹).

В замещенных солях diaзония наблюдаемые частоты в ИК-спектрах изменяются в соответствии с природой заместителей, донорные заместители уменьшают частоту колебаний связи N-N, акцепторные заместители увеличивают ее. Зависимости колебательных частот хорошо описываются уравнениями Гаммета с использованием констант σ⁺ [60, 61]. ИК-

спектроскопия дает очень полезную информацию для описания соединений, содержащих диазониевую группу, например они подтверждают хиноидную структуру 1,2- и 1,4-хинондиазидов [62], в которых наблюдается не только значительный сдвиг частот колебаний N-N в более низкие частоты, но и поглощение в области, характерной для карбонильной группы. Следует обратить внимание на работу Казизиной и соавторов [61, 63], в которой получены зависимости частот и интенсивностей колебаний связи N-N в ИК спектрах растворов замещенных арендиазоний хлоридов в различных растворителях (ДМФА, метаноле, ацетоне и этилацетате). Показано, что частоты поглощения хорошо коррелируют только с σ^+ константами Гаммета, причем *мета*- и *пара*-замещенные катионы имеют близкие зависимости, но отличаются от *орто*-замещенных. Авторы отмечают, что точка для незамещенного катиона выпадает из всех зависимостей. Найденное значение константы ρ^+ для диазониевой группы равно - 0.42, это означает, что чувствительность группы $-N^+\equiv N$ значительно выше, чем для карбонильной группы и близка к значению для $C\equiv N$ группы. Зависимость интенсивности $\lg A$ от σ^+ имеет отрицательное значение ρ^+ , что характерно для электроноакцепторных групп. Авторы отмечают что характер заместителя влияет на строение диазониевого катиона, для электроноакцепторных и слабо-донорных заместителей характерна структура (I), для описания заместителей с сильно выраженными донорными свойствами больше подходит структура (II).

ИК-спектроскопия - стандартный метод, характеризующий вновь получаемые диазониевые соли, поэтому данные постоянно пополняются [12, 48, 64-67]. Для тозилатных и трифлатных солей диазония результаты ИК-спектроскопии представлены в работах [40, 41, 68]. Обобщенные данные представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Частота колебаний связи N^1-N^2 по данным ИК-спектроскопии диазониевых солей $RC_6H_4N_2^+ X^-$

R \ X	Cl ⁻ [61, 57, 69]	BF ₄ ⁻ [57, 70]	ZnCl ₄ ⁻ [57] SbCl ₄ ⁻ [61] AuCl ₄ ⁻ [30]	NO ₃ ⁻ [71]	АДБС [72]	TsO ⁻ [40, 73, 72]	TfO ⁻ [41]
H	2290-2298	2283 2295 [70]	2268	2295	2301	2295 [40] 2299 [72]	2297
2-NO ₂	2299-2300	-	-	-	2316	2303 [40] 2301 [72]	2359
3-NO ₂	2306-2315	-	-	-	2314	2307 [40] 2307 [72]	2294
4-NO ₂	2309-2314 2283 [69]	2294 2359 [70]	-	-	2320	2308 [40] 2304 [72]	-
2-CH ₃	2271-2275	-	-	2261	2284	2280 [40] [72]	-

Продолжение таблицы 2

R \ X	Cl ⁻ [61, 57, 69]	BF ₄ ⁻ [57, 70]	ZnCl ₄ ⁻ [57] SbCl ₄ ⁻ [61] AuCl ₄ ⁻ [30]	NO ₃ ⁻ [71]	АДБС [72]	TsO ⁻ [40, 73, 72]	TfO ⁻ [41]
3-CH ₃	2284-2293	2288	2252	2279	-	2289 [40]	
4-CH ₃	2272-2279	2283	2257	-	-	2288 [40] 2293 [73]	2274
3,4-(CH ₃) ₂	-	-	-	-	-	2280	-
2-CH ₃ O	2266-2274	-	-	-	-	2209	-
4-CH ₃ O	2251-2258	2251 [70]	-	-	2289	2243 [40] 2275 [72]	2249
4-NH ₂	-	2183	2151 [63]		-	2234 [40] 2243 [73]	-
4-NC	-	-	2277 [30]	-	-	2235 [40]	-
2-HOOC	-	-	-	-	-	2289 [40]	-
4-HOOC	2304 [69]	-	-	-	-	2303 [40]	2297
4-Cl	2289-2298	2295 [70]	-	2287	-	-	-
4-Br	2289-2298	2290 [70]	-	2273	-	2302 [40]	-
4-I	-	-	-	-	-	2210 [40]	2298
2,4,6-Br ₃	-	-	-	-	-	2284 [40]	2239
4-Ph	2283 [57]	2237 [57]	2242	-	-	-	-
4-Ph-N=N	-	2278	-	-	-	2299 [40]	-
4-PhCH ₂	-	-	-	-	-	2293 [40]	-
4-N ₂ ⁺	-	-	-	-	-	-	2325

УФ-спектроскопия, хоть и мало информативна для описания структуры соединений, но также дает полезную информацию для описания диазониевых солей. Впервые спектры для ДС были получены в 1912 году [74]. Позднее были проведены многочисленные исследования УФ-спектров для замещенных солей диазония [75-78], а также исследованы зависимости батохромного сдвига от растворителя и образования комплексов с краун-эфирами [79, 80]. Обзоры УФ-спектроскопических исследований представлены в работах [60, 81]. Незамещенный диазониевый катион поглощает в области 259 нм, электронодонорные заместители смещают поглощение в более длинноволновую область до 380 нм, в случае 4-N(CH₃)C₆H₄N₂⁺ катиона. Кроме того, данные по ИК-спектроскопии приведены в многочисленных работах по изучению квантового выхода при разложении ДС под действием света [82-90].

ЯМР-спектроскопия была применена для изучения диазониевых солей в 1962 году [91]. ¹³C и ¹⁵N спектры и описаны в работах [92-94]. ЯМР исследования показывают заметное экранирование сигнала C¹ атома углерода — 115.8 ppm для незамещенного диазониевого катиона, которое возрастает для донорных заместителей (для 4-метокси замещенной соли

диазония 105.0 ppm) и падает для акцепторных (для 4-нитропроизводного 123.0 ppm). Такое экранирование хорошо объясняется диамагнитным эффектом группы $N\equiv N$. Значительно меньшее влияние заместители оказывают на сдвиги в ^{15}N спектрах. Наиболее полно и систематически ^{13}C и ^{15}N спектры представлены в работе Дафалера и соавторов [94], где рассматриваются вопросы существования резонансных структур, и их влияние на спектры ЯМР. Данные ЯМР подтверждают результаты РСА и показывают существование хиноидных структур для гидрокси-замещенных солей диазония и незначительное влияние резонансных структур на другие соли диазония. Интересно так же исследование по изучению влияния растворителей и краун-эфиров на ЯМР спектры ДС [95], в этой работе рассматривается вопрос соотношения резонансных структур и корреляции ^{15}N ЯМР сдвигов на атомах N^1 и N^2 с константами Гаммета заместителей (рисунки А.1, А.2 приложение А).

Обзор данных ЯМР спектроскопии также представлен в монографии Цоллингера [1, 2]. Современные публикации содержат характеристики вновь получаемых диазониевых солей, в том числе и данные спектров ^{13}C , полученные на современных приборах [40, 41, 55, 68, 72, 96]. Наблюдаемые сигналы соответствуют сдвигам, которые были зафиксированы в ранних работах, для C^1 атома углерода и лежат в диапазоне 114.9-125.5 ppm. Сводные данные представлены в таблице 3.

Таблица 3 - Химические сдвиги ЯМР ^{13}C для атома углерода C^1 диазониевых солей $RC_6H_4N_2^+ X^-$

R \ X	Cl^- (CF_3COOD) [69]	BF_4^- (SO_2) [92], (MeCN) ^a (DMSO-d6) ^b [97], (DMSO-d6) ^c [98], (DMSO-d6) ^d [70]	CF_3COO^- (CD_3OD) [99]	АДБС (DMSO-d6) [72]	TsO^- (DMSO-d6) [40, 72 ^e]	TfO^- (DMSO-d6) [41]
H	-	115.8; 115.3 ^a ; 116.1 ^b ; 116.5 ^d	115.1	118.63	115.60 123.15 ^e	116.1
2-NO ₂	-	108.2	118.5	125.52	120.30 123.14 ^e	111.1
3-NO ₂	-	118.2 ^c	119.8	125.14	118.31 124.56 ^e	118.7
4-NO ₂	121.89	123.0; 121.4 ^a ; 122.0 ^b ; 122.0 ^d	123.3	125.42	121.96 121.96 ^e	121.8
3-Me	-	-	-	-	120.26	-
4-Me	-	109.1; 111.6 ^a ; 111.8 ^b	112.4	-	123.12	111.9
4-C ₄ H ₉	-	-	-	-	-	112.1
2-MeO	-	99.4	103.0	-	112.49	-
4-MeO	-	105.0; 102.7 ^a ; 103.3 ^b ; 103.5 ^d	103.4	110.24	114.96 114.90 ^e	103.3
4-NH ₂	-	-	-	-	115.55	-

Продолжение таблицы 3

R \ X	Cl ⁻ (CF ₃ COOD) [69]	BF ₄ ⁻ (SO ₂) [92], (MeCN) ^a (DMSO-d ₆) ^b [97], (DMSO-d ₆) ^c [98], (DMSO-d ₆) ^d [70]	CF ₃ COO ⁻ (CD ₃ OD) [99]	АДБС (DMSO-d ₆) [72]	TsO ⁻ (DMSO-d ₆) [40, 72 ^e]	TfO ⁻ (DMSO-d ₆) [41]
4-CN	-	120.0 ^a ; 121.0 ^b ; 116.3 ^c	120.8	-	121.11	-
2-HOOC	-	-	113.6	-	116.02	-
4-HOOC	118.49		120.8	-	119.78	119.7
4-Cl	-	115.0 ^d	115.2	-	-	-
4-Br	-	115.0 ^d	115.6	125.36	-	-
4-I	-	114.6 ^a	115.9	-	115.12	115.1
2,4,6-Br ₃	-	-	-	-	124.95	103.9
4-N ₂ ⁺	-	-	-	-	-	100.8

Кроме рассмотренных методов исследований структуры ДС, также важным дополнением являются масс-спектрометрические и теоретические квантово-химические методы, которые более подробно будут рассмотрены далее.

Обобщая результаты структурных исследований, можно выделить следующие особенности строения diazonиевых катионов и солей:

- изменение дистанций N-N и C-N не всегда согласованы;
- угол связи C¹-N¹-N² в большинстве соединений близок к 180°, но иногда бывают существенные отклонения;
- угол связи C⁶-C¹-C² в большинстве соединений превышает 120°;
- влияние заместителей на структурные параметры носит сложный характер;
- в большинстве соединений по данным РСА, сохраняется плоское строение бензольного кольца, что свидетельствует о наличии единой сопряженной ароматической системы;
- в кристаллической решетке наблюдается ионный характер взаимодействия diazonиевых катионов с анионами;
- для большинства солей в кристаллическом состоянии наблюдаются близкие контакты противоиона с *орто*-протоном diazonиевой группы.

1.2 Масс-спектрометрические исследования ДС

Первоначальные исследования diazonиевых солей были мало информативными и позволяли наблюдать только продукты распада diazonиевых катионов [100], вследствие их малой стабильности и высоких энергий перевода в газовую фазу. Удавалось наблюдать масс спектры и изучить некоторые процессы фрагментации только для более стабильных частиц хинон-диазидов [100, 101]. Даже в первой работе Андхейма уже были детально рассмотрены

варианты механизмов фрагментации и показано, что первичным процессом является потеря молекулярного азота, как при термической диссоциации, так и при электронном ударе, основной фрагмент с массой 92 идентифицирован как арильный катион, а масса 94 в дальнейшем фрагментируется как фенол. В той же статье отмечено, что *орто*-изомер обладает более хиноидной структурой, чем *пара*-изомер [100]. В работе [101] охарактеризованы бензолдиазо-оксиды при фрагментации электронным ударом и ионизацией после пиролиза, определены энергии ионизации для *орто*- и *пара*-бензолдиазо-оксидов 8.29 и 8.28 эВ соответственно, приведен механизм фрагментации с образованием масс 92 (C_6H_4O) и 94 (C_6H_6O), показана возможность перегруппировки Вольфа для *орто*-карбена.

Более информативные спектры получены с использованием мягких способов ионизации - полевая десорбция (FD), термоспрей (TSP) и бомбардировка быстрыми атомами (FAB). В работе [102] с использованием термоспрея зафиксированы спектры нескольких солей арендиазоний хлоридов и 1,5-дисульфонафталина, при этом наблюдали диазониевые катионы, как основные пики, фрагментация этих катионов зависела от температуры и напряжения на камере распыления. Важные результаты получены при изучении тетрафторборатных и гексафторфосфатных солей диазония в масс спектрометре с источником ионизации путем быстрой атомной бомбардировки [103]. В этой работе кроме линий диазониевых и арильных катионов впервые наблюдали массы, соответствующие кластерным ионам, включающим два катиона и анион $[M+ArN_2^+]$ и $[2M+ArN_2^+]$. На спектрах также присутствовали линии сложных частиц, содержащих молекулы матрицы - нитробензилового спирта (NBA), при этом наблюдались как катионы $[NBA+ArN_2^+]$, так и $[NBA+Ar^+]$. В работе также были рассмотрены вопросы фрагментации с образованием высоко реакционных арильных катионов в триплетном и синглетном состоянии в зависимости от заместителя. При ионизации и фрагментации в некоторых случаях наблюдались потери заместителя.

С использованием методов полевой десорбции и FAB исследованы комплексы тетрафторборатных солей замещенных арендиазониевых катионов с краун-эфирами [104]. На спектрах полученных обоими методами наблюдались комплексы, содержащие диазониевый катион и одну, две или три молекулы краун-эфиров, предложены возможные структуры этих катионов. Вероятно в комплексообразовании участвует не только диазониевая группа, но и существует взаимодействие с электронной системой бензольного кольца. В статье приводится сравнение комплексообразования в газовой фазе с полученными ранее результатами в растворах, в том числе с результатами РСА, ЯМР, ИК и УФ спектроскопии. Кластерные частицы $[M+ArN_2^+]$ наблюдались только при ионизации через бомбардировку быстрыми атомами.

Еще более мягкий способ ионизации электроспреем был разработан позднее и использован для изучения диазониевых солей. Первые результаты были опубликованы в работах Брокстона и соавторов [105, 106], наблюдались арендиазониевые ионы и продукты их фрагментации, в отрицательном режиме наблюдалось образование диазотатов (рисунок А.3 приложение А). Авторы предложили схему фрагментации через перегруппировку образующегося диазотата с последующей потерей азота, для подтверждения были получены спектры изотопно-меченных ^{18}O соединений. В работе исследована фрагментация при изменении напряжения на первом скиммере и сделана попытка связать эти данные с устойчивостью катионов и с константами Гаммета заместителей. Показано, что электронодонорные заместители увеличивают фрагментацию вследствие стабилизации продукта - арильного катиона и, наоборот, электроноакцепторные заместители уменьшают фрагментацию, дестабилизируя соответствующие арильные катионы, в сравнении с незамещенными диазониевыми солями.

В одной из последних систематических работ [107] изучено поведение тетрафторборатных пара замещенных производных бензолдиазония в экспериментах с использованием ионизации электроспреем. В этой работе представлены данные не только по масс-спектрам тетрафторборатных солей, но и проведено комплексное исследование по взаимодействию арендиазониевых и арильных катионов с нуклеофилами. Отмечено, что диазониевые катионы практически не образуют продуктов замещения и аддуктов в газовой фазе, лишь в случае $\text{Nu} = \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_3$ (моделирующего взаимодействие с пептидами) наблюдались аддукты. Напротив, арильные катионы высоко реакционно способны и вступают во взаимодействие практически со всеми нуклеофилами, изученными в этом исследовании. Авторы предложили схему 2 (уравнения 1-4) основных процессов происходящих с участием диазониевых катионов.

Малая реакционная способность диазониевых катионов в газовой фазе объясняется высоким барьерами реакций замещения (порядка 125 кДж/моль), что дает возможность наблюдения частиц $[\text{ArN}_2^+(\text{H}_2\text{O})]$. Квантовохимическими методами изучены возможности существования арильных катионов в ациклическом состоянии, показано, что при электроспрей-ионизации катион остается в основном циклическом состоянии, в противоположность ионизации электронным ударом, где преимущественно образуются ациклические формы, вследствие высокой избыточной энергии. Кроме процессов потери азота при первичной фрагментации наблюдались процессы потери заместителей. Теоретическим методом изучена возможность перехода протонов для образующихся арильных катионов, но из-за высоких энергетических барьеров 195.8-225.1 кДж/моль такие процессы маловероятны. Показано также, что характеристики МС 2-нитробензолдиазоний тетрафторбората отличаются от других изученных ДС.

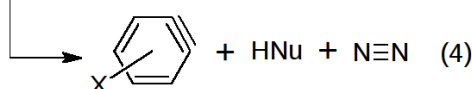
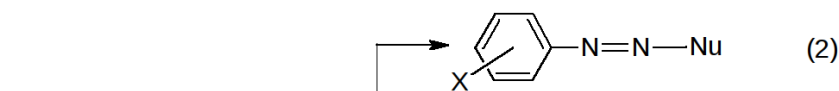
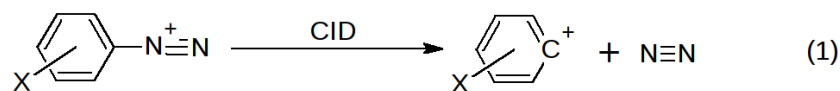


Схема 2

Особое внимание в этой статье уделяется явлению повышенной интенсивности некоторых кластерных ионов, так называемых "магических чисел", для большинства тетрафторборатов наиболее устойчивым является число 4, для метокси-производного - 6, объясняется это устойчивой координацией ионов, схожей с окружением в кристаллической решетке твердых солей. Примеры характерных спектров приведены на рисунке А.4 в приложении А. В дополнении изучена фрагментация этих ионов при различных параметрах на ячейке соударений, при фрагментации наблюдались в основном процессы потери одной или нескольких пар катион-анион и переход в наиболее устойчивое состояние с "магическим числом".

Масс-спектрометрические данные представлены в работе по синтезу устойчивых диазониевых солей 1,5-нафталиндисульфокислоты [68], где зафиксированы свободные диазониевые катионы и изучена их фрагментация при 10 эВ.

Особого внимания заслуживает работа Гуелла и соавторов [108], в которой впервые проведен синтез диазониевого катиона из бензола и азота в газовой фазе при использовании химической ионизации при атмосферном давлении (APCI). Подобный процесс ранее наблюдался в работе [109], но продукт не был идентифицирован как диазониевый катион. Авторами предложен механизм превращения бензола в диазониевый катион, при этом показано, что в реакции $(\text{C}_6\text{H}_6 + \text{N}_2^+ = \text{C}_6\text{H}_6^{+\cdot} + \text{N}_2 + \text{продукты фрагментации})$ образование диазониевого катиона не возможно. Предложенные механизмы и образующиеся продукты подтверждены экспериментами с C_6D_6 и $^{15}\text{N}_2$. Строение диазониевого катиона подтверждается фрагментацией, совпадающей с описанной ранее в других экспериментальных работах (рисунок А.5 приложение А). Проведенное квантовохимическое исследование методами MP2 и

DFT объясняет предложенные схемы. В дополнении авторы исследовали зависимость интенсивности сигнала диазониевого катиона от давления, при этом наблюдается рост в квадратичной зависимости.

Масс-спектрометрия - один из высокоточных экспериментальных методов, позволяющих изучать ионы в газовой фазе или вакууме, оценить их стабильность, пути распада и взаимодействие с другими частицами. Классический метод ГХ/МС мало применим для диазониевых солей, вследствие ионного характера этих соединений и малой стабильности при ионизации электронным ударом. Наиболее подходящим методом для изучения этих объектов является метод ВЭЖХ/МС при ионизации электроспреем. В общем, метод МС с мягкой ионизацией информативен для изучения ДС и химических процессов с их участием в газовой фазе. Тем не менее в настоящее время опубликованы лишь несколько работ по изучению ДС арендиазоний тетрафторборатов и хлоридов методом ESI/MS [105-107]. Однако в этих исследованиях авторы не ставили задачи описать влияние противоиона. Также следует отметить, что тозилатные и трифлатные ДС практически не исследованы методами масс-спектрометрии.

1.3 Экспериментальные исследования стабильности ДС

К сожалению работ по изучению стабильности диазониевых солей в сухом кристаллическом состоянии очень мало. По технологическим причинам в первую очередь исследователей интересовала стабильность и реакционная способность ДС в растворах и стабильность под действием света. Почти неизвестны исследования по определению энергий термического разложения, образующихся продуктов и энергии активации распада ДС в малополярных растворителях, механизмы разложения в которых имеют много общего с твердофазным разложением.

Разложение ДС в водных растворах исследовано в работах [110-116]. Уотерс предложил не ионный механизм разложения ($Ph \cdot N_2 \cdot X \longrightarrow Ph \cdot + N_2 + \cdot X$) [111, 112] на основе образования продуктов превращений радикалов. Позже Абрамович подтвердил этот механизм при термическом разложении ДС [115]. Детар и соавторы определили теплоты, энтропии и энергии активации (105.44-121.63 кДж/моль) при термическом разложении водных растворов тетрафторборатных и гидросульфонатных солей диазония [113]. В работе [116] исследовано разложение арендиазониевых ионов в растворах поверхностно активных веществ.

Разложение в неводных растворах представлено в работах [115, 117-119]. Макарова и Матвеева исследовали разложение тетрафторборатных солей арендиазония в нитробензоле и этилбензоате в присутствии порошка меди, обсуждали варианты гетеролитического и

гомолитического разложения и подчеркивали, что в основном разложение идет по гомолитическому пути с последующим взаимодействием образовавшихся радикалов с поверхностью металла.

Опубликовано много работ по фотохимическому разложению ДС в водных и неводных растворах, определены квантовые выходы и основные продукты разложения [83-90, 120]. Разложение проводилось под действием света с длиной волны 350-400 нм, с квантовым выходом 0.20-0.74. Механизм фото-разложения исследован в работе [120]. Фотохимия бензолдиазоний антрацен сульфонатов описана в работе Тамаоки и соавторов [89].

Кинетический изотопный эффект исследован в работе [121], разница в энергиях активации составила $134 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$, температурная зависимость $\log(k^{14}/k^{15}) = 6.949/T - 0.002528$. Интересна работа по изоляции фенильного катиона в твердой аргонной матрице при разложении диазониевой соли под действием света [122], сравнение расчетных данных DFT B3LYP/сс-pVDZ с экспериментальными спектрами подтвердило, что образующиеся катионы находятся в синглетном состоянии (1A_1). Сдвиг линий объяснялся сольватацией аргоном, но не специфическим взаимодействием с образованием малоустойчивого катиона $C_6H_5-Ar^+$.

Первые работы по твердофазному разложению ДС были опубликованы 1969 году [123, 124], авторами исследовано разложение хлоридов карбоксибензолдиазония, в продуктах количественно определены *пара*-хлорбензойная кислота, 4,4'-дикарбоксиазобензол, 3-хлорнитробензол, 4-хлор-2-нитробензойная кислота. Кроме того подробно изучены полимерные продукты в количестве 24-44%, проведен элементный анализ, ИК-спектроскопия, предложено строение этих соединений и механизм их образования через бирадикалы и бензин производное (представлено на схеме А.1 приложение А). Проведено ТГА/ДСК исследование, определена остаточная масса, измерено количество выделяющегося азота и диоксида углерода. Термическая стабильность и кристаллическое строение иодида, бромида и тетрафторбората 3-карбокси-2-нафталиндиязония описаны в статье [52], исследована стабильность методом ТГА/ДСК. Кристаллическая структура бромида триклинная и подобна структуре тетрафторбората, чем авторы и объясняют ее повышенную стабильность.

Пожалуй наиболее полное исследование стабильности хлоридов арилдиазония было выполнено Ульрихом и Греввером [125]. Авторы исследовали детонационную способность, ДТА и способность к воспламенению. Наименьшей энергией детонации обладают нитрозамещенные соли 1-2 Дж, при этом энергия детонации значительно снижается в ряду *орто*-, *мета*- и *пара*-нитробензолдиазоний хлоридов. Хлорзамещенные производные обладают повышенной стабильностью. Чувствительность к удару снижается с увеличением молекулярной массы.

Соединения, имеющие две diazonиевые группы оказались очень чувствительны к воздействию несмотря на высокую молекулярную массу. Не обнаружено взаимосвязи между детонационной чувствительностью и термической стабильностью. Показано увеличение стабильности сухих солей при разбавлении сульфатом алюминия. В заключении авторы подчеркивают, что предсказать стабильность очень трудно (влияет очень много факторов, эффекты заместителей, противоионы, тип кристаллической решетки) и необходимо изучать ее в индивидуальном порядке, а также проводить регулярные проверки в процессе хранения.

Стабильность полимер-связанных diaзониеских солей изучена Бразе и соавторами [126], определена энергия разложения 105.9 кДж/моль и энергия активации 114 кДж/моль. В работе представлены данные по стабильности иммобилизованных ДС с краунэфирами. ИК спектроскопия показала сдвиг на 20-29 см⁻¹ для колебаний связи N-N. Для всех полученных соединений были проведены ТГА/ДСК исследования и вычислены периоды полураспада. В таблице А.1 (приложение А) приведены основные результаты. Стабильность возрастает в ряду противоионов Cl⁻ < BF₄⁻, PF₆⁻.

Следует также отметить публикацию Сторея [127], где автор ставил задачу определить критический диаметр теплового взрыва для ряда diaзониеских солей. В ходе исследования применялись методы ДТА, ДСК и изотермической калориметрии, показано, что ускоряющийся характер разложения не учитывается при исследовании только методом ДСК. Он отметил, что разложение носит автокаталитический характер. Энергии разложения лежали в диапазоне 384-793 Дж/г. Для выполнения исследования определены плотности и теплопроводность ряда ДС.

Энергии термического разложения некоторых арендиазоний трифлатов и тозилатов приведены в таблице 4 [40, 41, 128]. В большинстве случаев найденные значения ниже 800 Дж/г, что удовлетворяет критерию Европейской экономической комиссии при ООН (UNECE) для безопасной транспортировки соединений [129]. Однако продукты термического разложения в большинстве случаев неизвестны. Более того, информация о термической деструкции при высоких температурах в условиях ТГА/ДСК не отражает процессы, идущие при разложении в нормальных условиях. В большинстве экспериментов ТГА/ДСК разложению предшествует плавление, либо процессы перестройки кристаллической решетки, что не наблюдается при нормальных условиях. Для определения возможности безопасного использования арендиазоний тозилатов (ADTs) и трифлатов (ADTfs) в лабораторном и промышленном масштабе необходимо надежно определить их энергии разложения в кристаллическом состоянии, различными методами и в сравнении с другими ДС. Значения энергии термического разложения некоторых ADTs и ADTfs, определяемые методом ТГА/ДСК, не коррелирует со структурными особенностями катиона diaзония и природой противоиона [40, 41, 128].

Таблица 4 - Результаты ТГА/ДСК для некоторых солей диазония $RC_6H_4N_2^+$ [40, 41, 70, 73]

R	Т разложения, °С				Энергия разложения, Дж/г			
	BF_4^-	TsO^-	АДБС	TfO^-	BF_4^-	TsO^-	АДБС	TfO^-
H	110 [70]	67	112	84.5	-	-245.5	-410	-136.1
2-NO ₂	-	144	112	143.3	-	-323.0	-440	-753.4
3-NO ₂	-	141	112	102.5	-	-389.8	-313	-840.4
4-NO ₂	153.3 150 [70]	137	114	116.4	-256.4	-339.9	-352	-219.9
4-Me	-	-	-	88.5	-	-	-	-639.1
4-MeO	140	126.7	131.8	136.6	-	-543.1	-118	-382.9
4-NH ₂	-	148	-	-	-	-298	-	-
4-NC	-	113	-	-	-	-332.4	-	-
2-HOOC	-	121	-	-	-	-840.3	-	-
4-HOOC	-	97	-	102.0	-	-412.4	-	-445.0
2,4,6-Br ₃	-	139	-	-	-	-184.7	-	-
2,4,6-I ₃	-	-	-	116.2	-	-	-	-165.1
4-Cl	140 [70]	-	-	-	-	-	-	-
4-Br	140 [70]	-	-	-	-	-	-	-
4-I	-	115	-	104.8	-	-245.5	-	-246.5
4-Ph	-	-	-	114.9	-	-	-	-277.8

Термическая стабильность и кристаллическое строение иодида, бромид и тетрафторбората 3-карбокси-2-нафталиндиазония изучены в работе [52], исследована методом ТГА/ДСК стабильность ДС.

Стоит отметить, что, если разложение ДС в растворе было исследовано во многих работах, то стабильность и безопасность в твердом состоянии до сих пор мало изучена. Недостаток количественных данных, описывающих разложение твердых ДС, отражает отсутствие общепринятых процедур для измерения этих свойств. Общепринятый термин «стабильность при хранении ДС» до сих пор не описан количественно. В большинстве случаев просто указывают способность ДС храниться без изменений в течение определенного времени.

1.4 Квантово-химические исследования строения диазониевых катионов и диазониевых солей

Наряду с экспериментальными исследованиями, пространственное и электронное строение ДС исследовалось методами квантовой химии. Первые исследования строения ДС методом НМО были выполнены Шустером и Плянски [130]. Для ряда диазоалканов и арендиазониевых катионов определены порядки π -связей, плотности электронов, а также энергии π -электронов. Для всех ионов диазония плотность π -электронов в α -азоте была 0.8-0.9,

а в β -азоте как 0.1-0.2. При C^1 иона бензолдiazония электронная плотность была почти равна нулю (0.006) и даже стала отрицательной в случае 4-диметиламино группы.

В работе [131] показано, что существенное искажение длин связей и углов бензольного кольца diaзониевой группой оказывает значительное влияние на реакционную способность арендiazониевых катионов, sp^2 гибридизация на атомах углерода бензольного кольца варьировалась от 1.75 для C^1 до 2.16 для C^2 .

Исследования [77, 131] показали, что существует две полосы поглощения при 259 и 295 нм в этаноле и при 263 и 298 нм в воде. Излучение флуоресценции наблюдалось при возбуждении раствора светом с длиной волны 295 нм, но не 259 нм. Однако в метаноле при 77 К сигнал ЭПР был получен возбуждением при 259 нм, а фосфоресценция наблюдалась при $\lambda = 295$ нм. Чтобы объяснить наблюдаемые явления проведены расчеты Паризера-Парра (ПП) для иона бензолдiazония и были приписаны полосы 259 нм и 295 нм к $^1A_1-^1A_1$ и $^1A_1-^1B_1$ переходам соответственно. Были рассчитаны соответствующие энергии — 335 кДж/моль и 294 кДж/моль, что очень хорошо согласуется с экспериментальными значениями 338 и 296 кДж/моль. Результаты согласуются с радиационным переходом из возбужденного в основное состояние, происходящим параллельно с межсистемным переходом в фосфоресцирующее состояние. В дальнейшем авторы расширили свои исследования [78, 132], результаты расчетов показали относительно большой вклад мезомерной структуры II (схема 1) для электронодонорных заместителей.

В работе [133] проведены расчеты SCF-CI в приближении PPP для определения влияния заместителей на длинноволновое поглощение и показано, что 591 нм является теоретическим пределом, который может быть получен для замещенных ионов бензолдiazония.

Среди других ранних теоретических работ по ионам арендiazония можно отметить статью [134], где впервые исследовали перегруппировки в ионах diaзония расширенным методом НМО.

Исследование из первых принципов ионов метандiazония и бензолдiazония с использованием минимального базиса (STO-3G) было выполнено Винсентом и Редомом в 1978 году [135]. Полученные результаты представлены на диаграмме орбитального взаимодействия (рисунок 1). Первичное взаимодействие (A) происходит между орбиталью одиночной пары (Ψ_7^N) молекулы N_2 и орбиталью типа (Ψ_{21}^P) фенильного катиона. Взаимодействие (B) происходит между занятыми орбиталями (Ψ_{19}^P) и незанятой π -орбиталью (Ψ_8^N). Занятая π -орбиталь (Ψ_6^N) и незанятая орбитали (Ψ_{23}^P) участвуют во взаимодействии (C). Оба B и C

участвуют в смещении связующих электронов из C^1-C^2 , C^3-C^4 , C^4-C^5 и C^6-C^1 , тем самым увеличивая длины этих связей. C-N связывание предполагает взаимодействие занятых орбиталей из обоих фрагментов ионов бензодиазония, это важно для понимания противоположных эффектов заместителей в реакции дедиазонирования. Диазониевая группа стягивает из пяти атомов водорода суммарный заряд 0.620 е. Это согласуется с наблюдением, что диазониевая группа является одним из самых мощных акцепторов σ -электронов. Например аналогичный расчет STO-3G [136] показал, что нитрогруппа стягивает только заряд 0.227 е.

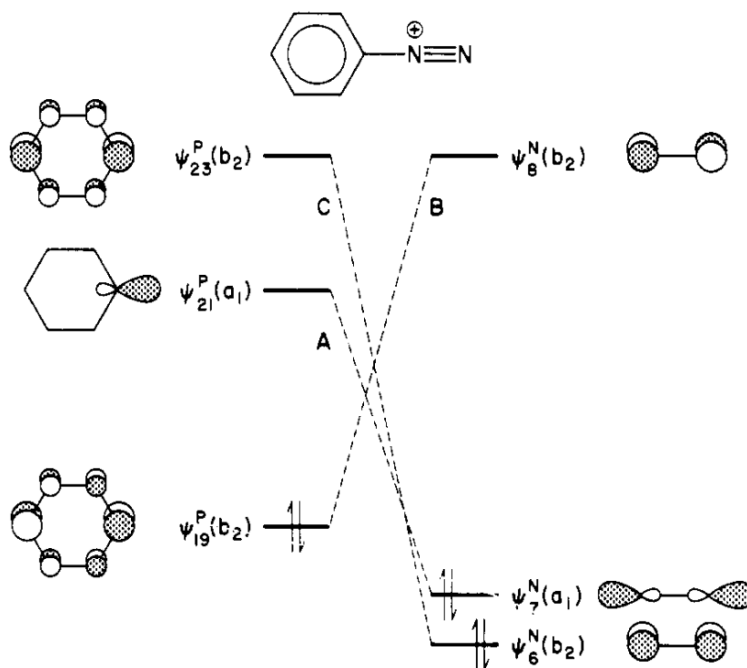


Рисунок 1 - Важные орбитальные взаимодействия при образовании катиона бензодиазония [135]

Полуэмпирические методы также представлены в публикациях 80-90х годов, MINDO/3 [23], MNDO [137], INDO [138].

Важная серия работ была опубликована Глейзером и др. [54, 139-142] в которых показано, что структуры с формальным положительным зарядом на диазониевой группе не обеспечивают хорошего представления о фактическом распределении заряда. В зависимости от остатка X интегральный заряд группы N_2 находился только между -0.007 е и +0.161 е. Расчеты дали большие положительные заряды только для трех неорганических ионов диазония, FN_2^+ (+1.055 е), HON_2^+ (+0.736 е) и $H_2NN_2^+$ (+0.372 е). Эти результаты получены с помощью анализа электронной плотности на уровне MP2(full)/6-31G* и на уровне третьего порядка Меллера-Плеседа [143]. Длина связи N-N получилась очень близка к дистанции в молекуле азота, что нелегко согласовать с классической формулой ионов арендидиазония, в которой диазогруппа

несет полный положительный заряд. Расчеты из первых принципов не дали заряда $+1.0 e$, а только $+0.083 e$ для N^1 и $+0.279 e$ для N^2 , то есть общий заряд $+0.362 e$. Однако результат Глейзера составляет $-0.540 e$ для N^1 и $+0.558 e$ для N^2 (всего $+0.018 e$). Таким образом, диазо-группа в ионе бензолдиазония сильно поляризована. Поэтому Глейзером предложена формула **VI** (схема 1) для представления ее свойств [142]. Эти результаты хорошо совпадают с экспериментальным результатом Лаали и Ола [144], которые сообщили, что все попытки наблюдать С-протонированный бензолдиазоний дикатион были безуспешными.

Расчеты из первых принципов методом UHF в базисе STO-3G и 4-31G для важного интермедиата - арильного катиона выполнили Эмброз и Кемп [145]. Они рассмотрели возможные варианты стабилизации замещенных катионов, а также стабильность различных синглетных и триплетных состояний. Проведенные расчеты показали значительное искажение структуры бензольного кольца. В этой работе также экспериментально определены спектральные характеристики арильных катионов в замороженном состоянии (77 K). Квантово-химическое описание пиразольных катионов проведено в работе [146]. Вопрос реакционной способности синглет и триплетных арильных катионов обсуждался в статье [147]. Расчеты выполнены методами UB3LYP/6-31Gd и CASSCF. Использована также CPCM модель растворителя. Дано описание орбитальных взаимодействий.

Квантово-химическое исследование фотохимического процесса разложения было выполнено в работе [82]. Впервые детально описан процесс фотохимического разложения, построена поверхность потенциальной энергии и предложен наиболее вероятный путь диссоциации (рисунок А.6 приложение А). Расчеты выполнены с помощью метода Хартри-Фока в базисе 3-21G с учетом электронной корреляции MP2, MP3 и MP4.

Расчеты методом RHF(6-31G) для внутримолекулярного процесса нуклеофильной атаки проведены Глейзером и Хораном [143]. В более поздних работах по исследованию диазониевых катионов были использованы DFT методы [148-151]. В работе [148] авторы сравнили электронное строение $C_6H_5N_2^+$ и $C_6H_5P_2^+$. Расчеты были проведены двумя методами DFT B3LYP с использованием базиса 6-31G(d,p) и RHF/MP2. Показаны орбитальные взаимодействия. Авторы делают вывод, что ион арендифосфония может существовать.

Выполнено квантово-химическое исследование диазониевых катионов и радикальных интермедиатов методами B3LYP/TZP, B3PW91/TZP, ROHF/6-31G*, SCF MP2, CASSCF [149]. Описана вероятность реализации различных резонансных структур при стабилизации катионов.

Юзингом и Синглтоном проведено важное теоретическое исследование процесса нуклеофильного замещения диазониевой группы на гидроксигруппу в водном кластере [150].

Показано, что механизм представляет собой нечто среднее между S_N1 и S_N2 (рисунок А.7 приложение А). Для оптимизации геометрии использовались методы B3LYP/6-31+G* и MP2/6-31+G*, а для вычисления точной энергии QCISD(T).

Расчеты для *para*-гидрокси и *para*-сульфо-замещенных diaзониевых катионов проведены DFT методом [151].

Методы молекулярной динамики были применены для описания состояния diaзониевых и арильных катионов в бинарных растворителях [152].

Также DFT методы применялись в работах Минаева и Бондарчука [153, 154] для исследования строения многих замещенных diaзониевых катионов. Построены зависимости колебательных частот $N\equiv N$ от констант Гаммета.

Рассчитаны NMR спектры методами GIAO-DFT и GIAO-MP2 с учетом сольватации [155].

Заслуживает внимания исследование функционализации углеродных нанотрубок при физической и химической адсорбции diaзониевых солей [156]. Получены геометрии и спектральные характеристики. Авторами показано, что функционал B3LYP дает ошибку при описании слабых межмолекулярных взаимодействий, вместо него следует использовать специальный wB97XD функционал.

В настоящее время опубликованы лишь несколько, касающиеся вопросов взаимодействия с противоионом в солях diaзония. Стабилизация алифатических и ароматических катионов diaзония при координации с комплексными ионами описана в исследовании [157]. DFT вычисления выполнены методами LDA и GGA. Структура и спектральные свойства тетрахлокупратов определены в работе [153] (рисунок А.8 приложение А). Структура пары катион-анион была получена при оптимизации геометрии методом B3LYP/6-31G**. Проведен анализ орбитальных взаимодействий. Влияние аниона на бензольное кольцо незначительно, при этом наблюдается уменьшение частоты колебаний $N\equiv N$ связи.

Важные исследования были опубликованы Бондарчуком [158, 159], в которых было выполнено квантовохимическое исследование детонационной устойчивости diaзониевых солей методом функционала плотности градиентной аппроксимацией GGA с использованием функционала PBE. Показано, что тетрафторбораты (200 GPa) обладают значительно большей стабильностью, чем хлориды (29 GPa), что согласуется с экспериментальными данными (рисунок А.9 приложение А).

Можно отметить, несмотря на обилие работ, посвященных квантовой химии diaзониевых катионов и их реакционной способности, вопрос электронного строения diaзониевых солей остается практически не изученным.

Глава 2. Исследование строения и свойств ДС

2.1 Квантово-химическое исследование строения и реакционной способности диазоний-катионов и их солей

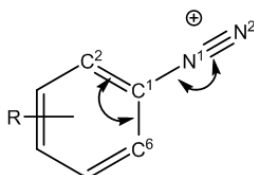
Ароматические диазоний-катионы (ДК) ArN_2^+ , как показано в литературном обзоре, были объектом многих квантово-химических исследований [54, 77, 130, 131, 133, 135, 139-143, 148-151, 153, 154]. Мы впервые поставили более сложную и практически важную задачу теоретического описания строения и реакционной способности аренадиазониевых солей (АДС) $\text{ArN}_2^+ \text{X}^-$, 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. Метод DFT в комбинации с обменно-корреляционным функционалом B3LYP [160, 161] широко применяется для исследования электронного строения и позволяют получать значения энергий, сравнимые по точности с MP2 расчетами в соответствующем базисе со значительно меньшими вычислительными затратами [162]. Базис aug-cc-pvdz один из наиболее широко используемых, был разработан Даннингом и его коллегами [163] для систематического сближения расчетов с полным предельным базисным набором (CBS) с использованием эмпирических методов экстраполяции [164]. Корреляционно-согласованный валентный базисный набор с включением диффузных функций aug-cc-pvdz рекомендуется для исследования электронной плотности и химической связи. В то же время, для оценки внутри- и межмолекулярных взаимодействий и водородных связей рекомендуется метод aug-cc-pvtz [165]. В ряде случаев для сравнения и проверки результатов мы проводили расчеты методом b3lyp/aug-cc-pvtz и mp2/aug-cc-pvdz. Естественно, что первый этап работы состоял в исследовании диазоний-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. С деталями проведенных расчетов можно ознакомиться на ресурсе [166].

2.1.1 Диазоний-катионы

2.1.1.1 Пространственное строение, частоты поглощения диазониевой группы и индексы Виберга связей

Впервые методом b3lyp/aug-cc-pvdz в газовой фазе и в максимально полярном растворителе - воде (метод CPCM) определено электронное и пространственное строение

широкого ряда ароматических диазоний-катионов с разнообразными заместителями в *пара*-, *мета*- и *орто*-положениях бензольного ядра **1** - **27**, а также установлены связи их строения с различными квантово-химическими индексами и частотами поглощения диазониевых групп в ИК спектрах. В таблице 5 приведены некоторые из полученных характеристик пространственного строения, важнейшими из которых являются $L\ C^1-N^1$, $L\ N^1-N^2$, углы $C^1-N^1-N^2$ и $C^2-C^1-C^6$.



Важным параметром для оценки реакционной способности диазониевых катионов является также разница валентных углов $C^2-C^1-C^6$ диазоний-катиона (α_{DC}) и бензол-катиона (α_{BC}) (Δ), образующегося в результате отщепления молекулы азота (дедиазонирование) (схема 3).

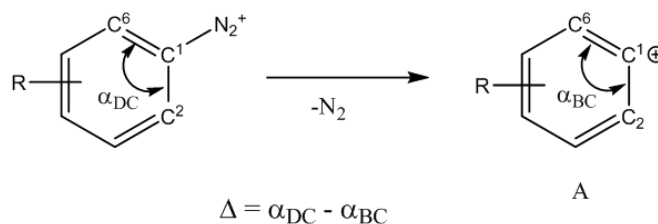


Схема 3 - Гетеролиз диазоний-катионов

Чем меньше величина Δ , тем требуется меньшая энергия для структурной перестройки ароматического кольца ДК при дediaзонировании, что должно понижать свободную энергию этого процесса. Для определения параметра Δ проведены расчеты соответствующих бензол-катионов А в синглетном и триплетном состоянии. Для большинства исследуемых бензол-катионов наиболее термодинамически стабильными оказались синглетные формы, но в некоторых случаях наоборот - триплетные формы. Необходимость учета синглетной и триплетных состояний арильного катиона показана в работе [147]. Ниже мы более детально обсудим вопрос о соотношении синглетных и триплетных бензол-катионов в зависимости от заместителей в кольце. Пока отметим, что в таблице 5 приведены результаты вычисления параметра Δ для наиболее термодинамически выгодных бензол-катионов. Отметим также, что для 2-нитробензол катиона в изолированном состоянии (неполярная среда) не удалось получить стационарную структуру, оптимизация приводит к продукту раскрытия бензольного ядра. Это хорошо объяснимо, поскольку 2-нитробензол катион представляет собой экстремально неустойчивую структуру из-за соседства карбокатиона и сильной электроноакцепторной нитро-

группы. В то же время, в полярной водной среде 2-нитробензол-катион согласно расчетам может существовать как синглет, и для ДК **3** в таблице 5 приведено значение Δ в водной среды.

Таблица 5 - Вычисленные методом b3lyp в базисе aug-cc-pvdz параметры строения диазоний-катионов, частоты поглощения диазониевых групп в ИК спектре и индексы Виберга (IWBI) связей C^1-N^1 и $N^1 \equiv N^2$

Диазоний-катион	L, Å C^1-N^1	L, Å $N^1 \equiv N^2$	$\angle C^1-N^1-N^1$	$\angle C^2-C^1-C^6$ (α_{DC})	$\Delta(\alpha_{DC}-\alpha_{BC})$	ν_{NN} , cm^{-1}	IWBI C^1-N^1	IWBI $N^1 \equiv N^2$
$C_6H_5N_2^+$ 1	1.382 1.381 ^a 1.382 ^c 1.376 ^{a,c} 1.401 ^a	1.114 1.111 ^a 1.114 ^c 1.099 ^{a,c} 1.138 ^d	180.0 180.0 ^a 180.0 ^c 180.0 ^{a,c} 180.0 ^d	124.3 124.4 ^a 124.3 ^c 124.2 ^{a,c} 125.7 ^d	23.1 22.9 ^a 23.4 ^c 23.4 ^{a,c} 23.2 ^d	2337.2 2353.3 ^a 2237.8 ^c 2358.3 ^{a,c} 2195.1 ^d	1.065 1.062 ^a 1.065 ^c 1.070 ^{a,c} 0.957 ^d	2.683 2.700 ^a 2.683 ^c 2.705 ^{a,c} 2.448 ^d
$4-NO_2C_6H_4N_2^+$ 2	1.389 1.391 ^a	1.113 1.109 ^a	180.0 180.0 ^a	124.6 124.8 ^a	24.0 23.5 ^a	2348.7 2381.1	1.050 1.037 ^a	2.703 2.733 ^a
$3-NO_2C_6H_4N_2^+$ 3	1.388 1.388 ^a	1.113 1.109 ^a	180.0 179.6 ^a	124.4 124.5 ^a	22.4 22.6 ^a	2347.6 2377.7 ^a	1.053 1.048 ^a	2.700 2.720 ^a
$2-NO_2C_6H_4N_2^+$ 4	1.392 1.387 ^a	1.112 1.109 ^a	169.7 176.5 ^a	121.9 121.9 ^a	^b 22.9	2354.8 2373.5 ^a	1.045 1.049 ^a	2.703 2.705 ^a
$4-N_2^+C_6H_4N_2^+$ 5	1.415 1.403 ^a	1.109 1.106 ^a	180.0 180.0 ^a	125.5 125.8 ^a	23.3 22.9 ^a	2389.5 2414.3 ^a	0.997 1.010 ^a	2.769 2.768 ^a
$4-CF_3C_6H_4N_2^+$ 6	1.386 1.388 ^a	1.113 1.109 ^a	180.0 180.0 ^a	124.3 124.5 ^a	23.4 23.1 ^a	2344.2 2372.7 ^a	1.056 1.050 ^a	2.695 2.716 ^a
$3-CF_3C_6H_4N_2^+$ 7	1.385 1.385 ^a	1.113 1.110 ^a	179.9 179.6 ^a	124.4 124.5 ^a	23.3 22.8 ^a	2343.3 2370.0 ^a	1.058 1.051 ^a	2.693 2.717 ^a
$4-CHOC_6H_4N_2^+$ 8	1.385 1.387 ^a	1.114 1.110 ^a	179.8 179.8 ^a	124.4 124.8 ^a	24.1 23.5 ^a	2338.8 2366.6 ^a	1.060 1.047 ^a	2.689 2.719 ^a
$4-CNC_6H_4N_2^+$ 9	1.383 1.388 ^a	1.114 1.109 ^a	180.0 180.0 ^a	124.1 124.6 ^a	23.6 23.2 ^a	2340.5 2370.4 ^a	1.061 1.044 ^a	2.685 2.722 ^a
$4-COOHC_6H_4N_2^+$ 10	1.384 1.387 ^a	1.114 1.110 ^a	179.9 180.0 ^a	124.3 124.5 ^a	23.7 23.4 ^a	2338.7 2367.7 ^a	1.060 1.047 ^a	2.688 2.719 ^a
$2-COOHC_6H_4N_2^+$ 11	1.395 1.389 ^a	1.112 1.110 ^a	170.7 172.5 ^a	123.7 123.8 ^a	23.7 23.5 ^a	2352.4 2364.1 ^a	1.040 1.047 ^a	2.697 2.705 ^a
$4-MeCOC_6H_4N_2^+$ 12	1.383 1.385 ^a	1.114 1.110 ^a	179.7 179.8 ^a	124.1 124.4 ^a	24.2 23.5 ^a	2334.7 2362.6 ^a	1.065 1.051 ^a	2.682 2.713 ^a
$4-MeOC_6H_4N_2^+$ 13	1.364 1.363 ^a	1.119 1.116 ^a	179.8 179.8 ^a	122.7 122.9 ^a	-4.4 t (23.9 s) 23.6 ^a	2297.3 2308.0 ^a	1.113 1.108 ^a	2.616 2.636 ^a
$3-MeOC_6H_4N_2^+$ 14	1.384 1.385 ^a	1.114 1.111 ^a	179.5 179.4	125.1 125.1 ^a	20.1 20.1	2338.7 2357.9 ^a	1.061 1.055 ^a	2.688 2.707 ^a
$2-MeOC_6H_4N_2^+$ 15	1.365 1.363 ^a	1.117 1.115 ^a	178.9 179.2 ^a	123.7 123.8 ^{aa}	22.9 22.7 ^a	2316.1 2321.9 ^a	1.109 1.108 ^a	2.641 2.650 ^a
$4-NH_2C_6H_4N_2^+$ 16	1.357 1.352 ^a	1.122 1.121 ^a	180.0 180.0 ^a	122.0 122.1 ^a	-4.9 t (23.7s) 23.5 ^a	2279.7 2268.2 ^a	1.134 1.145 ^a	2.586 2.581 ^a

Продолжение таблицы 5

Диазоний-катион	L, Å C ¹ -N ¹	L, Å N ¹ ≡N ²	∠ C ¹ -N ¹ - N ¹	∠ C ² -C ¹ -C ⁶ (α _{DC})	Δ(α _{DC} - α _{BC})	ν NN, cm ⁻¹	IWBI C ¹ -N ¹	IWBI N ¹ ≡N ²
3-NH ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 17	1.383 1.382 ^a	1.114 1.112 ^a	179.6 179.6 ^a	125.6 125.7 ^a	16.3 16.2 ^a	2330.9 2346.3 ^a	1.064 1.061 ^a	2.679 2.696
4-HOC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 18	1.366 1.365 ^a	1.118 1.116 ^a	179.8 180.0 ^a	122.9 123.0 ^a	23.7 23.6 ^a	2305.3 2314.5 ^a	1.105 1.103 ^a	2.629 2.644 ^a
3-HOC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 19	1.385 1.383 ^a	1.113 1.111 ^a	179.6 179.5 ^a	125.2 125.2 ^a	23.2 21.4 ^a	2340.6 2358.4 ^a	1.058 1.056 ^a	2.691 2.706 ^a
4-MeC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 20	1.375 1.374 ^a	1.116 1.113 ^a	179.9 179.9 ^a	123.4 123.5 ^a	23.4 23.3 ^a	2321.4 2336.1 ^a	1.083 1.079 ^a	2.658 2.676 ^a
3-MeC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 21	1.382 1.381 ^a	1.114 1.111	180.0 180.0 ^a	124.6 124.7 ^a	23.1 22.9 ^a	2333.1 2351.2 ^a	1.065 1.062 ^a	2.695 2.698 ^a
4-t-BuC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 22	1.373 1.375 ^a	1.116 1.113 ^a	180.0 179.9 ^a	123.0 123.2 ^a	23.6 23.4 ^a	2316.5 2337.4	1.088 1.077 ^a	2.651 2.678 ^a
4-ClC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 23	1.376 1.378 ^a 1.370 ^c 1.373 ^{a,c}	1.116 1.112 ^a 1.104 ^a 1.100 ^{a,c}	180.0 180.0 ^a 180.0 ^c 180.0 ^{a,c}	123.6 123.9 ^a 123.4 ^c 123.7 ^{a,c}	23.5 23.2 ^a 23.9 ^c 23.7 ^{a,c}	2321.0 2347.0 ^a 2324.9 ^c 2352.0 ^{a,c}	1.082 1.069 ^a 1.091 ^c 1.064 ^{a,c}	2.659 2.690 ^a 2.663 ^c 2.697 ^{a,c}
4-BrC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 24	1.375 1.378 ^a	1.116 1.112 ^a	179.9 180.0 ^a	123.5 123.9 ^a	23.4 23.0 ^a	2317.4 2345.4 ^a	1.083 1.068 ^a	2.655 2.690 ^a
4-FC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 25	1.377 1.377 ^a	1.115 1.112 ^a	180.0 180.0 ^a	123.9 124.0 ^a	23.5 23.2 ^a	2327.9 2348.9 ^a	1.079 1.071 ^a	2.666 2.689 ^a
3-FC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 26	1.385 1.384 ^a	1.113 1.110 ^a	179.7 179.5	124.7 124.9 ^a	22.9 22.6 ^a	2342.8 2365.5 ^a	1.055 1.053 ^a	2.709 2.712 ^a
2-COOH(4-Br) C ₆ H ₃ N ₂ ⁺ 27	1.386 1.385 ^a	1.113 1.111 ^a	171.6 172.6 ^a	122.9 123.3 ^a	24.1 23.7 ^a	2336.1 2354.1 ^a	1.060 1.056 ^a	2.672 2.693 ^a

^a в воде по методу CPCM; ^b При оптимизации o-NO₂C₆H₄⁺ прогнозируется структура с раскрытием кольца; ^c b3lyp в базисе aug-cc-pvtz; ^d mp2/aug-cc-pvdz

Вычисленные валентные углы C¹-N¹-N² для катионов диазония с *пара*- и *мета*-заместителями близки к 180°, что совпадает с данными PCA для известных диазониевых солей [1, 14, 40, 41, 45, 53, 55]. Также мало отличаются от экспериментальных значений длины связей C¹-N¹ и N¹-N² и полосы ИК поглощения (более детальное обсуждение см. ниже для диазониевых солей), что подтверждает корректность используемого метода расчета. Заметное искажение угла C¹-N¹-N² наблюдается только для *орто*-замещенного ДК 2-NO₂C₆H₄N₂⁺ **4** и в меньшей степени для других *орто*-замещенных ДК **11**, **15**, **27**.

Расчеты показывают, что электроноакцепторные заместители удлиняют связи C¹-N¹ и укорачивают связи N¹-N², приближая последние к межатомному расстоянию N-N в молекуле азота (1.104 Å по данным расчета в базисе aug-cc-pvdz и 1.091 Å в базисе aug-cc-pvtz), т.е. ослабляют связь диазониевой группы с ароматическим ядром. Электронодонорные заместители

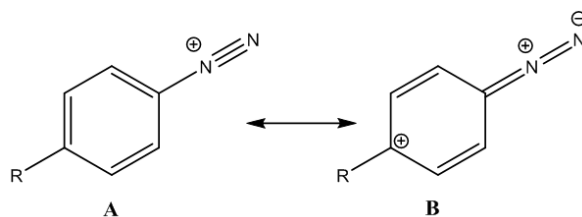
вызывают обратные эффекты. В целом, вычисленные значения параметров строения совпадают с результатами предыдущих квантово-химических расчетов ДК [54, 135, 139-142, 149-151, 154, 167].

В общем, заместители влияют на указанные параметры L C^1-N^1 , N^1-N^2 и ν NN, вполне закономерным образом. В соответствии с тем, что частоты поглощения ν NN должны в первую очередь зависеть от межатомных расстояний N^1-N^2 , между вычисленными значениями L N^1-N^2 и ν NN существует линейная связь (рисунок Б.1 приложение Б).

Наблюдается линейная связь между C^1-N^1 и ν NN, но с противоположным наклоном (рисунок Б.2 приложение Б). Исключение из этой зависимости *орто*-замещенных **4**, **11**, **15**, **27** повышает качество корреляции ($r=0.988$).

Вычисленные величины ν 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 σ^+ константами заместителей (рисунок 2). Корреляция между ν NN и σ константами Гаммета оказывается существенно хуже (коэффициент корреляции $r=0.889$), что указывает на наличие прямого полярного сопряжения заместителей с сильными +R эффектами (NH_2 , MeO, OH, F) с электронодефицитным атомом N^1 . Поскольку выборка соединений с *пара*- и *мета*-заместителями **1 - 3**, **5 - 10**, **12 - 14**, **16 - 26** представлена широким диапазоном заместителей с максимально различающимися резонансными и индукционными характеристиками, отмеченные различия между σ^+ и σ константами представляются статистически значимыми. Все полученные регрессионные уравнения связей между вычисленными параметрами приведены в таблице 6.

В идеальной канонической структуре ДК **A** порядок связей $N^1 \equiv N^2$ должен составлять три, а связей C^1-N^1 – единицу. Вычисленные индексы Виберга (I_{WBI}) (таблица 5) показывают меньшие порядки связей $N^1 \equiv N^2$ и большие для C^1-N^1 связей. Таким образом, значения I_{WBI} наглядно демонстрируют некоторый вклад резонансных структур **B** в электронное состояние ДК



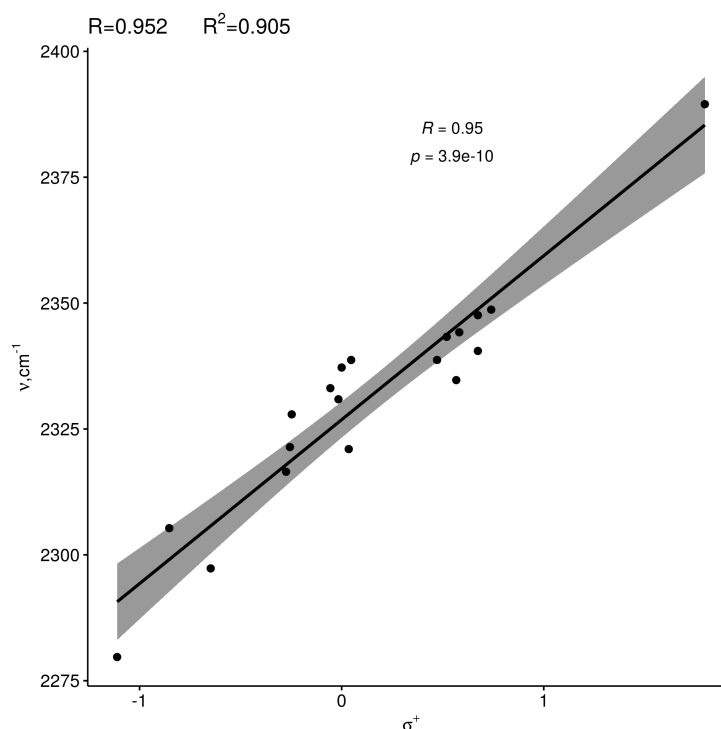


Рисунок 2 - Зависимость между ν NN и σ^+ константами Гаммета

В полном соответствии с этим индексы Виберга связей $N^1 \equiv N^2$ под влиянием электронодонорных заместителей падают, а связей C^1-N^1 увеличиваются, что отвечает закономерному возрастанию вклада структур **B**. Электроноакцепторные заместители вызывают обратные эффекты на индексы Виберга, приближая ДК **2-12** к «классическим» структурам **A**. Крайний случай представляет ДК **5** с наиболее сильным электроноакцепторным заместителем N_2^+ . В этом случае индекс Виберга C^1-N^1 становится меньше единицы. Вычисленные индексы Виберга оказываются линейно связанными с длинами связей $N^1 \equiv N^2$ и C^1-N^1 , а также с частотами поглощения ν NN (таблица 6).

Таблица 6 - Регрессионные уравнения, связывающие вычисленные параметры

№	Регрессионное уравнение	r	s	Примечание
1	ν NN $\text{см}^{-1} = 11277.40 - 8025.47 L$ NN	0.979	4.27	
2	ν NN $\text{см}^{-1} = -160.42 + 1805.00 L$ CN	0.978	4.39	
2a	ν NN $\text{см}^{-1} = -301.95 + 1907.33 L$ CN	0.988	3.31	Без точек для <i>орто</i> -замещенных 4, 11, 15, 27
3	ν NN $\text{см}^{-1} = 2326.55 + 32.81 \sigma^+$	0.946	7.33	
4	ν NN $\text{см}^{-1} = 2323.44 + 36.42 \sigma$	0.889	9.93	
5	L NN = $17.50 - 13.30 I_{\text{WBI}}$ NN	0.970	0.008	

Продолжение таблицы 6

№	Регрессионное уравнение	r	s	Примечание
5a	$L_{NN} = 18.19 - 13.92 I_{WBI} NN$	0.985	0.006	Без точек для <i>орто</i> -замещенных 4, 11, 15, 27
6	$L_{CN} = 1.83 - 0.42 I_{WBI} CN$	0.993	0.001	
7	$\nu_{NN} \text{ см}^{-1} = 3150.35 - 764.77 I_{WBI} C-N$	0.985	3.70	
7a	$\nu_{NN} \text{ см}^{-1} = 3185.80 - 798.34 I_{WBI} C-N$	0.996	2.10	Без точек для <i>орто</i> -замещенных 4, 11, 15, 27
8	$q_{NBO} C^1 = 0.05 + 0.12 q_{APT} C^1$	0.919	0.007	Без точек для <i>орто</i> -замещенных 4, 11, 15, 27
9	$q_{NBO} N^1 = 0.19 - 0.07 q_{APT} N^1$	0.790	0.005	Без точек для ДК 4, 5
10	$q_{NBO} N^2 = 0.36 - 0.27 q_{APT} N^2$	0.939	0.01	
11	$q_{APT} N^2 = 0.54 - 0.91 q_{APT} N^1$	0.982	0.02	
12	$q_{APT} N^2 = 0.006 - 0.84 q_{APT} C^1$	0.919	0.05	
12a	$q_{APT} N^2 = 0.05 + 0.95 q_{APT} C^1$	0.976	0.03	Без точек для <i>мета</i> -замещенных 14, 16, 19
13	$\Delta G = 81.46 - 5.56 \log (k/k_H)^b$	0.892	1.20	Для соединений 1-3, 12-14, 19, 20, 22, 23
14	$\Delta G_{H_2O} = 76.99 - 5.98 \log (k/k_H)^b$	0.977	0.56	Для соединений 1-3, 12-14, 19, 20, 22, 23
14a	$\Delta G_{H_2O} = 75.44 - 6.65 \log (k/k_H)^b$	0.994	0.28	Для соединений 2, 3, 12-14, 19, 20, 22, 23

^b – энергия Гиббса в кДж/моль

Представляет интерес анализ величин валентных углов $C^2-C^1-C^6$ и $\Delta(\alpha_{DC}-\alpha_{BC})$, отражающих степень деформации ароматического кольца ДК при гетеролитическом дediaзонировании (схема 3, таблица 5). Наблюдается слабо выраженное влияние электронных свойств заместителей на величины углов $C^2-C^1-C^6$: у ДК с электроакцепторными заместителями **2-12** эти углы составляют $124.1-125.5^\circ$, а у ДК с электронодонорными заместителями **13, 15, 16, 18, 20, 22-25** $122-123.9^\circ$, что приближает эти ДК к геометрии бензола (угол C-C-C 120°). Также возрастают углы α_{BC} (схема 3) под влиянием электроакцепторов и у бензол-катионов $RC_6H_4^+$. Так, угол α_{BC} у $4-NH_2C_6H_4^+$ составляет 145.7° , а у $4-NO_2C_6H_4^+$ 148.6° (данные расчетов по методу b3lyp/aug-cc-pvdz). Ввиду однонаправленного влияния заместителей на изменения валентных углов $C^2-C^1-C^6$ у ДК $RC_6H_4N_2^+$ и у бензол-катионов $RC_6H_4^+$ значения $\Delta(\alpha_{DC}-\alpha_{BC})$ в ряду изученных diaзоний-катионов меняются слабо.

Исключениями выступают *мета*-замещенные соединения **14**, **17**, **19**, **26**, величины Δ ($\alpha_{DC}-\alpha_{BC}$) у которых заметно снижены 16.3-23.2°, а углы $C^2-C^1-C^6$, напротив, лежат у высшей границы этих значений сравнительно с другими ДК 125.1-125.6°. Данные ДК несут заместители с сильными +R эффектами, а также с +I эффектом в *мета*-положениях к диазониевой группе и к карбениевому центру бензол-катионов *meta*- $RC_6H_4^+$, у которых, согласно нашим расчетам, *мета*-заместители снижают валентные углы $C^2-C^1-C^6$ (пример на рисунке 3).

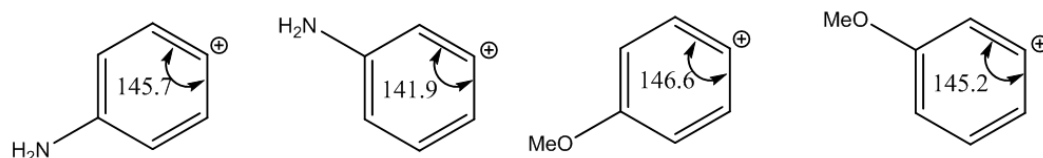
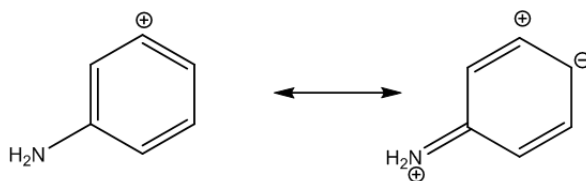


Рисунок 3 - Валентные углы у синглетных бензол-катионов, вычисленные методом b3lyp/aug-cc-pvdz

Возможно, что приведенное «уплощение» бензол-катионов с сильными +R заместителями в *мета*-положении к катионному центру объясняется, тем что эти заместители, благодаря эффектам сопряжения, генерируют повышение электронной плотности на атомах углерода, соседних к катионному центру, что может быть выражено следующей резонансной структурой



Дальнейшее, более глубокое обсуждение электронного строения замещенных бензол-катионов выходит за рамки нашей работы. Однако, предложенная модель действия +R *мета*-заместителей может оказаться полезной в объяснении особенностей строения и реакционной способности диазоний-катионов. Так, при сравнении структурных и спектральных параметров изомерных ДК с NH_2 , OMe и OH заместителями **14**, **17**, **19**, **21**, **26** с **13**, **16**, **18**, **20**, **25** становится заметно, что во всех случаях *мета*-замещение вызывает выраженное удлинение связей C^1-N^1 и укорочение связей N^1-N^2 , а также возрастание частот поглощения ν NN (таблица 5). Следствием этого является ослабление связи диазониевой группы с кольцом и, как можно ожидать, повышение реакционной способности в дediazonировании. Индексы I_{WBI} связей C^1-N^1 *мета*-производных **14**, **17**, **19**, **21**, **26** также оказываются ниже, чем у остальных изомеров, а связей N^1-N^2 закономерно выше. Ниже будет показано, что +R *мета*-заместители вызывают и аномальное распределение электронной плотности в ДК. Насколько нам известно, обнаруженный здесь «мета-эффект» ранее в диазониевой химии не был известен, хотя с его

использованием, вероятно, можно объяснить некоторые аномалии реакционной способности диазониевых солей. Из анализа некоторых опубликованных данных по ИК спектрам диазониевых солей следует, что и в эксперименте частоты поглощения ν_{NN} диазониевых солей с *мета*- +R заместителями оказываются выше, чем у их *пара*- и *орто*-изомеров. Например, по данным работы [63] наблюдаются следующие величины ν_{NN} (ДМФА, см^{-1}): HO *мета*- 2292, *пара*-2253, *орто*- 2256; OMe *мета*- 2295, *пара*- 2255, *орто*- 2274, но на эти спектральные отличия ранее не обращали специального внимания и не интерпретировали.

Качественно и наглядно *мета*-эффект можно объяснить следующим образом (на примере *мета*-аминопроизводного 17). Сопряжение +R *мета*-заместителей с кольцом в диазоний-катионах отображается резонансными структурами **A-C**, а эффект сопряжения диазониевой группы структурами **D-F** (рисунок 4). Вполне очевидно, что сопряжение группы NH_2 (структуры **A-C**) должно уменьшать вклад сопряжения диазониевой группы (структуры **D-F**), что и отражается, например, на удлинении связей $\text{C}^1\text{-N}^1$, укорочении связи $\text{N}^1\text{-N}^2$ и повышении частоты ν_{NN} . В целом, *мета*-эффект +R электронодонорных групп должен приводить к ослаблению связи диазониевых групп с кольцом, т.е. выполнять ту же роль, что и электроноакцепторные группы в *пара*-положении.

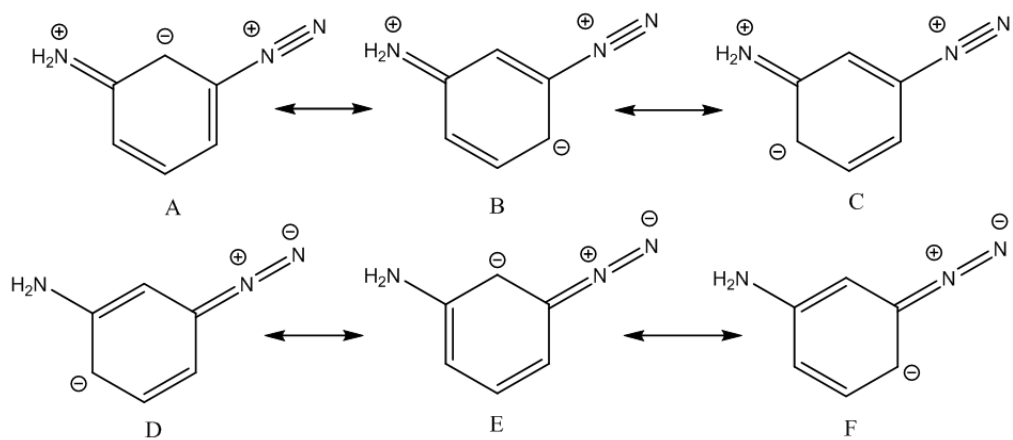


Рисунок 4 - Резонансные структуры, отображающие эффекты сопряжения в 3-аминодиазоний катионе 17

Представляет теоретический интерес и значительную практическую важность оценка влияний растворителя на строение и реакционную способность диазониевых солей и диазоний-катионов. Данные таблицы 5 показывают, что переход от состояния изолированной молекулы (газовая фаза) к высокополярной водной среде сопровождается укорочением связей $\text{N}^1\text{-N}^2$ и соответственно возрастанием I_{WBI} . Частоты ν_{NN} растут параллельно с ростом троесвязанности по индексу I_{WBI} . Исключениями из этих зависимостей выступают два крайних представителя

дiazоний катионов с сильнейшим акцепторным N_2^+ **5** и донорным NH_2 **16** заместителями, связи N^1-N^2 которых лежат на крайних полюсах всего диапазона межатомных расстояний N^1-N^2 .

В то же время, индекс Виберга и длины связей C^1-N^1 с увеличением полярности среды меняются не столь регулярным образом. В большинстве случаев значения I_{WBI} падают, указывая на снижение степени двоевязанности C^1-N^1 . Исключениями выступают три ДК с сильными электроакцепторными **4**, **5** и сильным электронодонорным заместителем NH_2 **16**. Длины же связей C^1-N^1 меняются в ту или иную сторону очень незначительно в пределах $0.002 \text{ \AA}$ за исключением дикатиона ДК **4**. Обращает на себя внимание, что величины $\Delta(\alpha_{DC}-\alpha_{BC})$, характеризующие степень деформации бензольного ядра diaзоний-катионов в результате гетеролитического отщепления азота (дедiazонирование) (схема 3), во всех случаях в полярной водной среде ниже, чем в газовой фазе. Исключением выступает только 3-нитробензолдiazоний катион **3**.

Таким образом, приведенные результаты показывают за некоторыми исключениями, что сольватация diaзоний-катионов приводит к ослаблению связей diaзониевой группы с ароматическим ядром (возрастание длины и порядка связей C^1-N^1 по I_{WBI}), что может указывать на повышение их реакционной способности при дедiazонировании в полярных средах.

В таблице 7 приведены вычисленные значения энергий сольватации в воде $\Delta G_{solv} H_2O$ diaзоний-катионов **1-27**.

Таблица 7 - Значения энергий сольватации diaзоний-катионов **1-27**, вычисленные методом b3lyp/aug-cc-pvdz в приближении CPCM

Дiazоний-катион	$-\Delta G_{solv} H_2O$, кДж/моль	Дiazоний-катион	$-\Delta G_{solv} H_2O$, кДж/моль
$C_6H_5N_2^+$ 1	211.88	2-MeOC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 15	195.06
4-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 2	246.56	4-NH ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 16	205.18
3-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 3	246.06	3-NH ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 17	205.10
2-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 4	229.03	4-HOC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 18	214.72
4-N ₂ ⁺ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 5	771.99	3-HOC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 19	215.60
4-CF ₃ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 6	226.06	4-MeC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 20	202.51
3-CF ₃ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 7	221.63	3-MeC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 21	204.18
4-CHOC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 8	231.17	4-t-BuC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 22	193.80

Продолжение таблицы 7

Диазоний-катион	$-\Delta G_{\text{solv}} \text{H}_2\text{O}$, кДж/моль	Диазоний-катион	$-\Delta G_{\text{solv}} \text{H}_2\text{O}$, кДж/моль
4-CNC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 9	244.30	4-ClC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 23	214.10
4-COONC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 10	226.40	4-BrC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 24	212.05
2-COONC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 11	210.58	4-FC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 25	219.79
4-MeCOC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 12	224.72	3-FC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 26	221.25
4-MeOC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 13	199.49	2-COON(4-Br)C ₆ H ₃ N ₂ ⁺ 27	210.00
3-MeOC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 14	201.63		

Из данных таблицы 7 следует, что энергия сольватации диазоний-катионов с электроноакцепторными заместителями выше, чем с электронодонорными. При этом сольватация дикатиона **5** оказывается многократно более высокой, чем для остальных диазоний-катионов.

В предыдущих работах по квантово-химическому изучению ДК не исследовался вопрос о том, насколько адекватно разные типы вычисляемых зарядов отражают электронное строение ДК. Мы впервые сопоставили четыре типа зарядов – Малликен, АРТ, NBO и ESP со строением ДК **1-27**. Результаты вычислений этих зарядов на ключевых атомах ДК C¹, N¹, N² представлены в таблице 8.

Таблица 8 - Заряды по Малликену, АРТ, NBO и ESP на атомах C¹, N¹, N² диазоний-катионов, вычисленные методами b3lyp/aug-cc-pvdz NBO

ДК	Mulliken C ¹	APT C ¹	NBO C ¹	ESP C ¹	Mulliken N ¹	APT N ¹	NBO N ¹	ESP N ¹	Mulliken N ²	APT N ²	NBO N ²	ESP N ²
C ₆ H ₅ N ₂ ⁺ 1	1.341	-0.259	0.013	0.115	0.411	0.786	0.133	0.378	-0.660	-0.197	0.298	0.038
4-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 2	0.765	-0.233	0.026	0.006	0.482	0.785	0.134	0.422	-0.666	-0.162	0.322	0.050
3-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 3	0.925	-0.243	0.020	0.019	0.465	0.735	0.134	0.482	-0.628	-0.144	0.322	0.026
2-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 4	0.819	-0.164	0.043	-0.183	0.491	0.751	0.156	0.518	-0.669	-0.121	0.322	0.020
4-N ₂ ⁺ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 5	1.031	0.081	0.076	0.129	0.470	0.441	0.123	0.390	-0.568	0.164	0.433	0.168
4-CF ₃ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 6	0.767	-0.255	0.020	0.100	0.451	0.795	0.134	0.386	-0.722	-0.182	0.313	0.051
3-CF ₃ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 7	0.982	-0.245	0.019	-0.004	0.429	0.759	0.134	0.464	-0.687	-0.166	0.312	0.024
4-CHOC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 8	0.666	-0.284	0.023	0.077	0.474	0.848	0.133	0.388	-0.737	-0.220	0.307	0.046
4-CNC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 9	0.593	-0.337	0.022	0.064	0.470	0.911	0.129	0.419	-0.704	-0.257	0.311	0.035
4-COONC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 10	0.548	-0.288	0.022	0.044	0.477	0.852	0.133	0.415	-0.744	-0.225	0.305	0.033
2-COONC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 11	0.143	-0.163	0.051	-0.967	0.508	0.753	0.138	0.440	-0.756	-0.152	0.322	0.030

Продолжение таблицы 8

ДК	Mulliken C ¹	APT C ¹	NBO C ¹	ESP C ¹	Mulliken N ¹	APT N ¹	NBO N ¹	ESP N ¹	Mulliken N ²	APT N ²	NBO N ²	ESP N ²
4-MeCOC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 12	0.556	-0.316	0.020	0.115	0.489	0.884	0.132	0.386	-0.741	-0.251	0.299	0.036
4-MeOC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 13	0.802	-0.504	-0.008	-0.040	0.423	1.051	0.116	0.425	-0.706	-0.430	0.253	0.024
3-MeOC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 14	1.067	-0.176	0.028	0.008	0.439	0.820	0.138	0.523	-0.683	-0.224	0.294	-0.016
2-MeOC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 15	1.018	-0.405	-0.026	-0.148	0.388	0.816	0.128	0.449	-0.701	-0.247	0.275	-0.013
4-NH ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 16	0.711	-0.552	-0.014	-0.039	0.421	1.099	0.107	0.424	-0.711	-0.496	0.232	-0.048
3-NH ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 17	0.903	-0.150	0.036	-0.047	0.437	0.854	0.136	0.516	-0.683	-0.265	0.284	-0.019
4-HOC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 18	0.919	-0.449	-0.005	-0.109	0.429	0.970	0.118	0.496	-0.687	-0.361	0.265	-0.035
3-HOC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 19	1.218	-0.167	0.031	-0.050	0.433	0.798	0.137	0.496	-0.664	-0.205	0.300	0.004
4-MeC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 20	0.745	-0.378	0.007	0.036	0.439	0.924	0.128	0.417	-0.743	-0.305	0.279	0.005
3-MeC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 21	0.584	-0.249	0.021	-0.055	0.435	0.807	0.134	0.510	-0.719	-0.224	0.290	-0.013
4-t-BuC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 22	0.465	-0.434	0.006	0.041	0.496	1.006	0.128	0.411	-0.746	-0.365	0.272	-0.002
4-ClC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 23	0.841	-0.401	0.009	0.013	0.442	0.969	0.125	0.468	-0.666	-0.328	0.288	-0.003
4-BrC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 24	0.764	-0.434	0.009	0.232	0.435	1.031	0.124	0.339	-0.674	-0.374	0.285	0.034
4-FC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 25	1.228	-0.336	0.004	-0.148	0.419	0.844	0.127	0.513	-0.677	-0.241	0.290	-0.008
3-FC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 26	1.319	-0.195	0.027	-0.018	0.414	0.769	0.134	0.504	-0.652	-0.174	0.310	0.009
2-COOH-(4-Br) C ₆ H ₃ N ₂ ⁺ 27	-0.286	-0.359	0.043	-0.066	0.501	0.972	0.132	0.497	-0.768	-0.295	0.311	-0.004

Интересно, что разные методы вычислений зарядов предсказывают различное распределение электронной плотности в diazonиевой группе. Заряды APT и ESP показывают относительный дефицит электронов на атоме N¹, в то время как заряды по Малликену и NBO избыточную электронную плотность. При этом относительный порядок поляризации связей C⁻-N⁺ (распределение электронной плотности) сохраняется во всех случаях.



Качественно влияние заместителей на заряды APT и NBO проявляется следующим образом. Все доноры повышают электронную плотность на C¹ и N². Параллельно этому для APT и NBO зарядов доноры понижают электронную плотность на N¹, а электроноакцепторы повышают, но для ESP зарядов такая регулярность действия заместителей отсутствует.

В целом, заряды APT и NBO изменяются симбатно за некоторыми исключениями. Так, существует лишь приблизительная тенденция линейного изменения зарядов APT и NBO на

атомах C^1 для всей выборки диазоний-катионов **1-27** ($r=0.832$). Особо сильные отклонения от линейности имеют место для *орто*-замещенных **4, 11, 15, 27**. Исключение этих соединений из зависимости $q\text{ NBO } C^1 - q\text{ APT } C^1$ заметно улучшает корреляцию до $r=0.919$ (уравнение 8, таблица 6). Одной из причин слабой линейной связи между $q\text{ NBO } C^1$ и $q\text{ APT } C^1$ может являться малый диапазон изменений абсолютных значений зарядов NBO в ряду диазоний-катионов **1-27** ($0.102e$) против $0.633e$ для зарядов АРТ. Это указывает на большую чувствительность изменений зарядовой плотности АРТ к влиянию заместителей, иными словами, изменения строения диазоний-катионов в наибольшей мере отражаются на изменениях зарядов АРТ. Очень слабая связь наблюдается между изменениями зарядов АРТ и NBO на атомах N^1 , и то лишь при исключении из корреляции явно выпадающих точек для ДК **4** и **5** (уравнение 9, таблица 6). В то же время зависимость между $q\text{ NBO } N^2$ и $q\text{ APT } N^2$ удовлетворительна (уравнение 10, таблица 6, рисунок Б.3 приложение Б).

Различия между разными типами вычисленных зарядов определяются их различной физической природой. Так, Малликеновские заряды есть производные разделения канонических орбиталей на атомы и не учитывают поляризацию связей, кроме того, Малликеновские заряды не подходят для расчетов в высоких базисах, как показано, например, в работе [168] (см. например [169]).

При анализе взаимных изменений зарядов на атомах C^1 , N^1 и N^2 обнаруживаются следующие закономерности. Изменения зарядов АРТ на атомах N^1 и N^2 антибатны и находятся в хорошем линейном соотношении для всех изученных катионов (рисунок 5, уравнение 11, таблица 6). Наблюдается также приблизительная линейная связь между $qC^1\text{ АРТ}$ и $qN^2\text{ АРТ}$ ($r=0.919$) (уравнение 12, таблица 6), однако из этой корреляции явно выпадают три соединения **14, 16, 19** с сильными донорными заместителями NH_2 , OMe и OH в *мета*-положении к диазониновой группе, заряды на C^1 которых оказываются аномально заниженными (либо, альтернативно, заряды N^2 аномально завышены). При этом диазоний-катионы с электроноакцепторными *мета*- NO_2 и *мета*- CF_3 заместителями **3, 7** хорошо ложатся на общую корреляционную прямую, т.е. причина обнаруженных отклонений не связана просто с *мета*-положением NH_2 , OMe , OH . Поскольку зависимость на рисунке 5 не показывает аномальных отклонений среди изменений зарядов N^1 и N^2 , отклонения трех указанных соединений **14, 16, 19** из зависимостей $qC^1 - qN^2$ по уравнению 12 (таблица 6) вызваны снижением зарядов qC^1 . Исключение этих трех соединений приводит к значительному повышению качества корреляции в зависимости $qC^1 - qN^2$ (уравнение 12а, таблица 6). Эти же заместители оказывают аномальное

влияние и на структуры diazonий-катионов **14**, **16**, **19** (см. выше относительно «*мета*-эффекта» и рисунок 4). Не вызывает сомнений общность причин, вызывающих *мета*-эффект, на структурные и зарядовые изменения ДК.

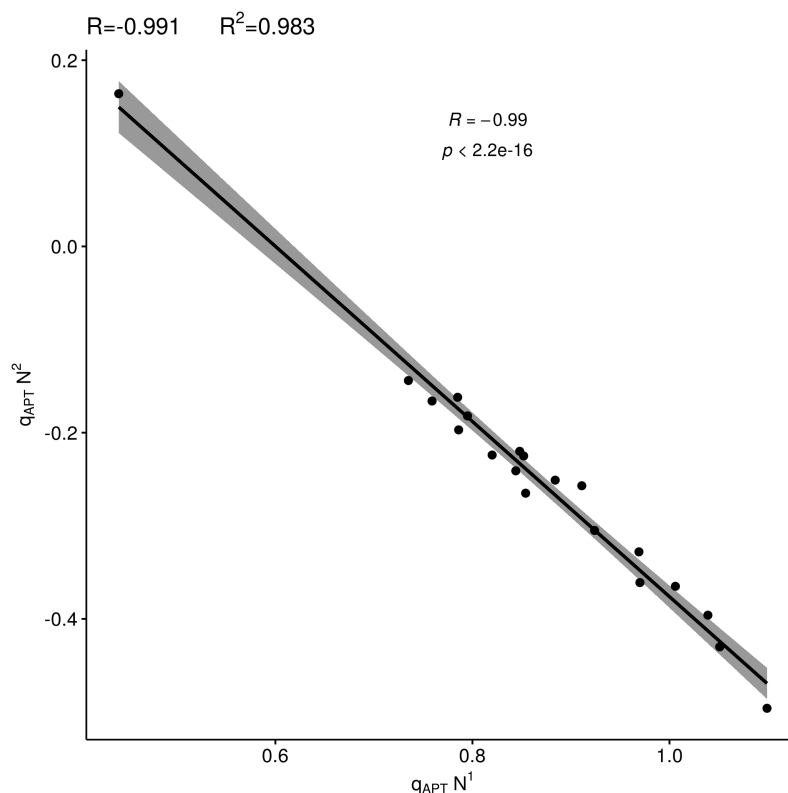


Рисунок 5 - Зависимости между зарядами АРТ на атомах N¹ и N² диазониевых катионов **1-27**

Мы вычислили изменения свободных энергий гетеролитической диссоциации diazonий-катионов **1-27** согласно схеме 3 в газовой фазе (ΔG) и воде ($\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}$) (таблица 9). Данные параметры являются мерой реакционной способности diazonий-катионов в реакциях дедиазонирования и принципиально важны для оценки реакционной способности diaзониевых солей в их ключевых реакциях. Полагают, что дедиазонирование протекает без энергетических барьеров [1]. Представляет теоретическую и практическую важность нахождение взаимосвязей строения ДК с вычисленными значениями их энергий диссоциации. Одна из проблем при этом состоит в определении электронного состояния образующихся в результате диссоциации бензол-катионов.

Предварительно были определены свободные энергии, образующихся в результате диссоциации арен-катионов. Вычисления показали, что в большинстве случаев наиболее термодинамически стабильными (на 63 – 126 кДж/моль) оказались синглетные формы катионов, что отмечалось и в ряде других квантово-химических исследований [145, 147, 154, 170-175]. Однако проведенные квантово-химические вычисления предсказывают, что для арен-катионов с сильными +R электронодонорными группами более термодинамически выгодными

на 6-42 кДж/моль являются триплетные состояния. К таким катионам относятся бензол-катионы, производные от *пара*-замещенных диазоний-катионов **13**, **16**, **18** с NH₂, OMe и OH заместителями. К тому же для таких арен-катионов синглетные формы оказываются не просто менее стабильными, для них вообще не удалось найти стационарные структуры без отрицательных ИК частот. Для *мета*-замещенных группами NH₂, OMe и OH арендиазоний катионов вычисленные энергии синглетных и триплетных форм оказались очень близки. Синглет 3-FC₆H₄⁺ оптимизируется с одной отрицательной ИК частотой — 117.0 см⁻¹, хотя и оказывается более термодинамически стабильным сравнительно с триплетом на 52.22 кДж/моль в газовой фазе, но в воде оптимизация дает стационарную синглетную структуру. На этих основаниях в качестве продуктов диссоциации мы выбирали наиболее термодинамически выгодные электронные состояния арен-катионов и обозначаем в таблице 9 соответствующие направления диссоциации как *s* или *t*. Если энергии синглетных и триплетных форм близки, мы приводим в таблице оба значения энергий диссоциации.

Известное экспериментальное значение энергии диссоциации бензолдиазониевого катиона **1** составляет 114.2 кДж/моль [126] и превышает вычисленную нами величину. Повышение базиса вычислений до aug-cc-pvtz еще более снижает вычисленную энергию диссоциации ДК **1** и **23** (таблица 9). Учет электронной корреляции в методе mp2/aug-cc-pvdz дал более высокое значение ΔG диссоциации бензолдиазоний катиона **1** 121.46 кДж/моль. При оценке расхождения вычисленных и экспериментального значений следует учитывать, что экспериментальный результат был получен для разложения диазониевой соли C₆H₅N₂⁺ BF₄⁻ и остается неизвестным, какой вклад в полученную величину вносит анион.

Важно отметить, что вычисленные значения энергий диссоциации диазоний-катионов **1-27** не зависят регулярным образом от электронных эффектов заместителей. Ранее неоднократно наблюдали, что реакционная способность диазониевых солей RC₆H₄N₂⁺ X⁻ не описывается обычными Гамметовскими зависимостями [1]. Вычисленные нами величины ΔG и ΔG_{H₂O} также не коррелируют ни с одним из параметров строения (длины связей C¹-N¹ и N¹-N², валентные углы C²-C¹-C⁶ и Δ(α_{DC}-α_{BC})), частотами поглощения ν NN и индексами Виберга (таблица 5), а также зарядовыми характеристиками (таблица 8).

В то же время, как оказалось, вычисленные нами величины ΔG находятся в приблизительном соответствии со скоростями дediaзонирования арендиазоний тетрафторборатов log k/k_H [176, 177] (уравнение 13, таблица 6, рисунок Б.4 приложение Б).

Таблица 9 - Вычисленные методом b3lyp/aug-cc-pvdz и CPCM изменения свободных энергий гетеролитической диссоциации диазоний-катионов в газовой фазе (ΔG) и воде (ΔG_{H_2O}), кДж/моль

Диазоний-катион	ΔG	ΔG_{H_2O}	Диазоний-катион	ΔG	ΔG_{H_2O}
$C_6H_5N_2^+$ 1	82.59 s 75.60 ^a s 121.46 ^b	75.10 s 70.37 ^a s	2-MeOC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 15	120.83 s	112.01 s
4-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 2	95.40 s	89.79 s	4-NH ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 16	84.27 t	69.50 t
3-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 3	91.29 s	94.52 s	3-NH ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 17	61.13 s 54.94 t	53.85 s
2-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 4	c	108.45 s	4-HOC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 18	115.44 s 121.29 t	105.94 s
4-N ₂ ⁺ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 5	149.75 s	104.73 s	3-HOC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 19	80.50 s	75.27 s
4-CF ₃ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 6	98.37 s	84.06 s	4-MeC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 20	90.88 s	83.26 s
3-CF ₃ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 7	89.58 s	88.66 s	3-MeC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 21	70.84 s	66.99 s
4-CHOC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 8	86.32 s	79.08 s	4-t-BuC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 22	85.48 s	80.63 s
4-CNC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 9	96.52 s	87.24 s	4-ClC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 23	103.34 s 97.86 ^a s	94.85 s
4-COONHC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 10	84.81 s	80.08 s	4-BrC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 24	100.88 s	92.80 s
2-COONHC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 11	100.04 s	87.61 s	4-FC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 25	109.50 s	100.58 s
4-MeCOC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 12	83.81 s	80.63 s	3-FC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 26	90.58 s	84.43
4-MeOC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 13	103.97 t	101.75 t	2-COOH-(4-Br)C ₆ H ₃ N ₂ ⁺ 27	116.23 s	105.52 s
3-MeOC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ 14	71.38 s	69.91 s			

^a b3lyp в базисе aug-cc-pvtz; ^b mp2/aug-cc-pvdz; ^c При оптимизации 2-NO₂C₆H₄⁺ в газовой фазе прогнозируется структура с раскрытием кольца;

Важно, что если учесть эффект сольватации, т.е. приблизиться к реальным условиям, то соответствие между ΔG_{H_2O} и $\log(k/k_H)$ оказывается существенно лучше (рисунок 6, уравнение 14, таблица 6).

Из приведенной на рисунке 6 зависимости с очевидностью выпадает точка диазоний-катиона **1**. Ранее неоднократно отмечалось, что бензодиазониевые соли $C_6H_5N_2^+ X^-$ отклоняются от общих закономерностей свойств аренидiazониевых солей $ArN_2^+ X^-$ [1]. Исключение катиона **1**, из общей зависимости приводит к существенному улучшению качества корреляции между ΔG_{H_2O} и $\log(k/k_H)$ (рисунок 7, уравнение 14а, таблица 6).

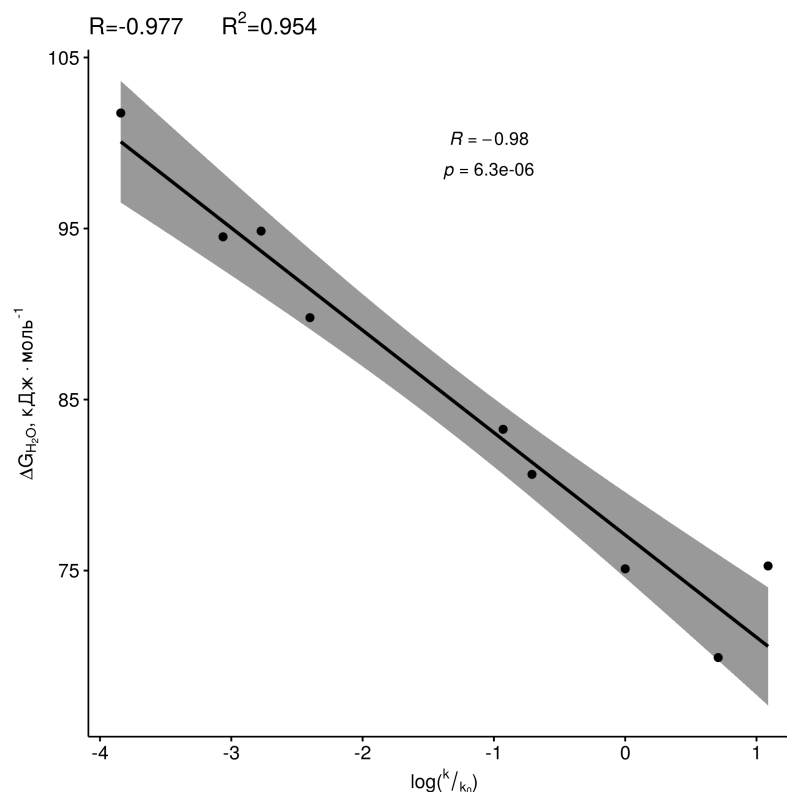


Рисунок 6 - Зависимость между вычисленными величинами ΔG_{H_2O} диссоциации диазоний-катионов $RC_6H_4N_2^+$ **1-3**, **12-14**, **19**, **20**, **22**, **23** и относительными скоростями дедиазонирования $\log(k/k_H)$ соответствующих арендиазоний хлоридов $RC_6H_4N_2^+ Cl^-$ [176, 177]

Таким образом, мы впервые нашли количественные соответствия между экспериментальными значениями реакционной способности диазоний-катионов и некоторыми вычисленными квантово-химическими параметрами, которые могут быть в дальнейшем полезны при теоретической оценке активности диазониеских соединений. Согласно Свейну [176, 177], причиной отсутствия корреляций между скоростями дедиазонирования диазониеских солей и σ константами Гаммета является разнонаправленность действия индукционных (полевых в терминологии Свейна) и резонансных констант заместителей на скорость этой реакции. При раздельном учете резонансного и индукционного эффектов заместителей найдены удовлетворительные корреляции скоростей дедиазонирования отдельно для серий *пара*- и *мета*-замещенных диазоний хлоридов, описываемые уравнениями: $\log(k/k_H)_{para} = -2.60 \cdot F + 5.08 \cdot R$ и $\log(k/k_H)_{meta} = -2.74 \cdot F + 3.18 \cdot R$, где F и R индукционные и резонансные эффекты заместителей [176, 177]. Достоинством найденных нами регрессионных уравнений 14, 14а (таблица 6) перед указанными уравнениями Свейна является то, что они описывают реакционную способность совместно *мета*- и *пара*-производных диазоний катионов и имеют соответственно более широкое прогностическое значение.

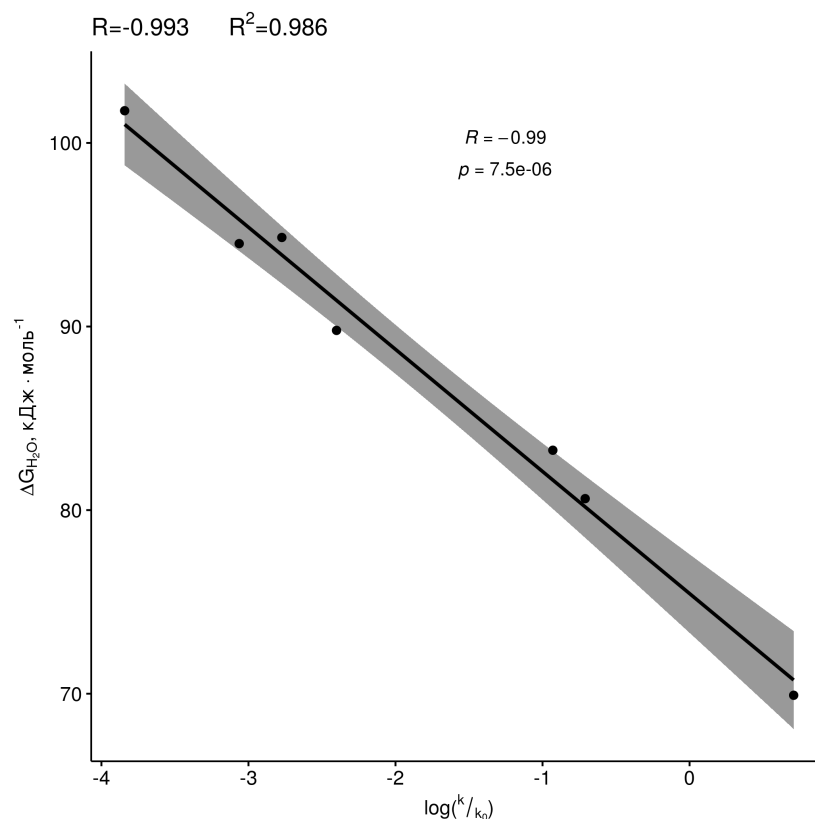


Рисунок 7 - Зависимость между вычисленными величинами ΔG_{H_2O} диссоциации диазоний-катионов $RC_6H_4N_2^+$ **2, 3, 12-14, 19, 20, 22, 23** и относительными скоростями дедиазонирования $\log(k/k_H)$ соответствующих арендиазоний хлоридов $RC_6H_4N_2^+ Cl^-$ [176, 177]

Важно отметить, что вычисленные значения энергий диссоциации диазоний-катионов ΔG и ΔG_{H_2O} 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 ν NN и индексами Виберга (таблица 5), а также зарядовыми характеристиками (таблица 6). Аналогично отсутствуют корреляции с σ и σ^+ константами Гаммета ($r < 0.5$). Однако наблюдаются удовлетворительная корреляция энергий диссоциации диазоний-катионов ΔG и ΔG_{H_2O} при раздельном учете резонансного и индукционного эффектов заместителей (рисунки 8 и 9). Корреляционные уравнения $\Delta G = fF + rR + c$; для газовой фазы $\Delta G = 30.75 \cdot F - 51.80 \cdot R + 82.59$ и водной среды $\Delta G_{H_2O} = 25.13 \cdot F - 54.47 \cdot R + 82.46$ показывают, что коэффициент при резонансной составляющей (R) противоположен по знаку и по абсолютному значению практически в два раза превосходит коэффициент перед индуктивной составляющей. Положительный коэффициент f показывает, что электроноакцепторные заместители увеличивают прочность диазониевых катионов. Отрицательный коэффициент r свидетельствует, что заместители с положительным резонансным эффектом уменьшают стабильность диазониевых катионов.

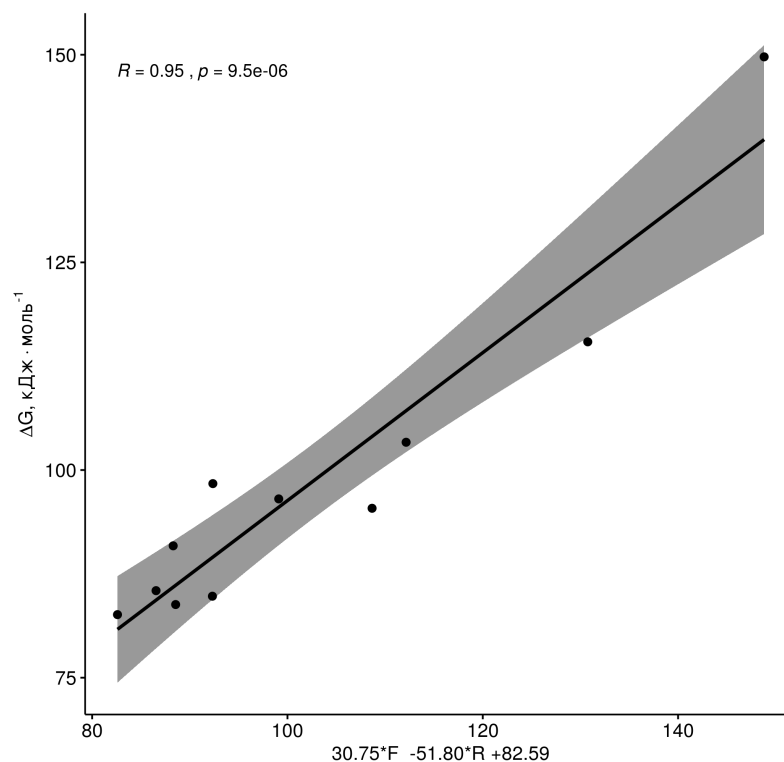


Рисунок 8 - Зависимость энергии Гиббса диссоциации диазониевых катионов в газовой фазе от индуктивной (F) и резонансной (R) констант заместителей

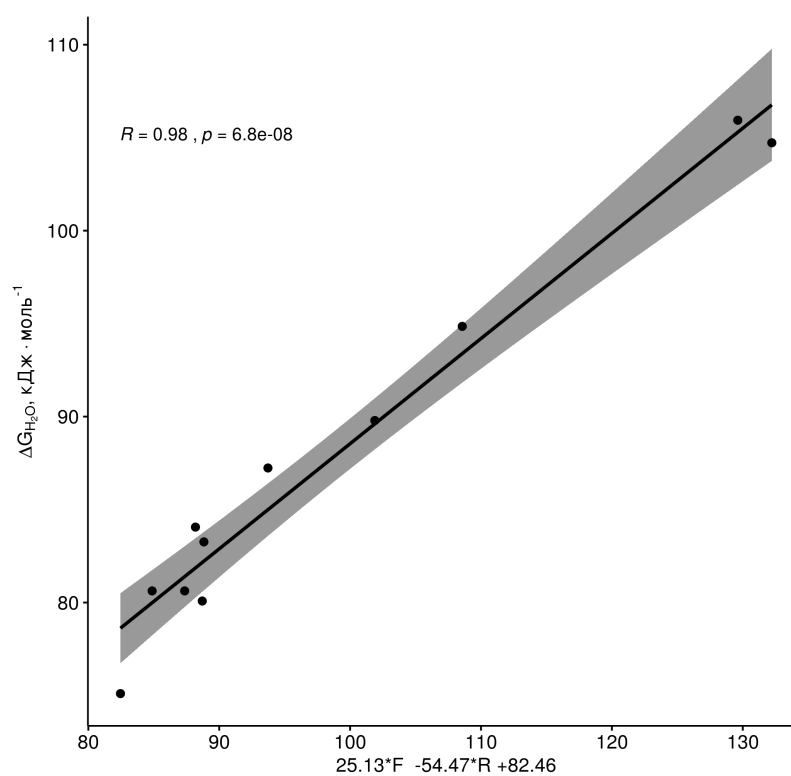


Рисунок 9 - Зависимость энергии Гиббса диссоциации диазониевых катионов в воде от индуктивной (F) и резонансной (R) констант заместителей

2.1.1.2 Квантовохимическое исследование электронного строения и свойств ДК при сканировании дистанции C-N

Важным дополнением к исследованию электронного строения и свойств молекул в стационарной точке (оптимизированной геометрии) является изучение изменения электронного строения в процессе отщепления молекулярного азота и образовании арильного катиона. При изучении свойств в процессе химического превращения, в нашем случае дедиазонирования, можно выявить внутренние закономерности и взаимосвязи, присущие данной квантовой системе (дiazониевому катиону). Если в случае варьирования заместителей мы получаем дискретные изменения свойств катионов, на которые влияет множество факторов и эффектов, то в случае изучения процесса дедиазонирования появляется возможность увидеть взаимосвязь параметров в динамике. Сравнение диаграмм зависимостей свойств для замещенных diaзониевых катионов позволяет выявить не только статистические корреляции, но и более детально увидеть влияние заместителей на внутренние закономерности строения и свойств diaзониевых катионов, выявить принципиальные различия или сходство. По причине высокой ресурсоемкости расчетов сканов мы выбрали для изучения этим методом незамещенный катион **1**, нитро-замещенные, как типичный представитель электроноакцепторных заместителей (катионы **2**, **3**, **4**) и метокси-производные в качестве электронодонорных заместителей (катионы **13**, **14**, **15**).

На рисунке 10 показаны зависимости энергии diaзониевых катионов при изменении дистанции C¹-N¹ в процессе отщепления азота. Для diaзониевого катиона **1** на рисунке Б.5 (приложение Б) показано, что энергия системы E₀ асимптотически приближается к сумме энергий свободного арильного катиона C₆H₅⁺ и молекулярного азота, на дистанции 4.9 Å разница в энергиях составляет 3.10 кДж/моль. В диапазоне дистанций C¹-N¹ 1.2-1.7 Å катионы с электроноакцепторным заместителем **2-4** и 3-метокси замещенное **14** имеют зависимости практически идентичные незамещенному бензолдiazоний катиону **1**, что согласуется с выше указанным "мета"-эффектом (раздел 2.1.1.1). При этом 2- и 4-MeO **15**, **13** имеют близкие зависимости между C¹-N¹ и E, кроме того они сдвинуты в область более коротких связей C¹-N¹ и имеют более крутую зависимость при дистанциях больших равновесной, что приводит к увеличению частоты колебаний связи C¹-N¹ и с учетом обратной взаимосвязи частот колебаний C¹-N¹ и N¹-N² (раздел 2.1.1.1) должно выражаться в уменьшении частот колебаний связи N¹-N² (для 2- и 4-MeO метокси замещенных катионов 2316.1 и 2297.3, для 3-MeO, 2-, 3-, 4-NO₂ и незамещенного катионов 2338.7, 2354.8, 2347.6, 2348.7 и 2337.2 см⁻¹ соответственно). Энергия

для 2-нитро производного возрастает значительно быстрее на дистанциях более 1.7 Å, что подтверждает меньшую стабильность 2-NO₂C₆H₄⁺ катиона по сравнению с *мета*- и *пара*-нитро замещенными арильными катионами.

Важно отметить, что монотонные изменения энергии ДК с возрастанием C¹-N¹, могут служить независимым и дополнительным подтверждением ранее неоднократно высказанного постулата, что процесс дediaзонирования (отщепления азота) от диазоний-катионов протекает без энергетических барьеров. Для оценки влияния среды мы также определили зависимость энергии *E* бензолдиазоний катиона **1** в воде и других растворителях (метод CPCM) от дистанции C¹-N¹. Оказалось (рисунок Б.6 приложение Б), что качественная картина этой зависимости остается той же, что и при расчетах изолированных молекул, т.е. полярность среды не предсказывает возникновения энергетического барьера при дediaзонировании.

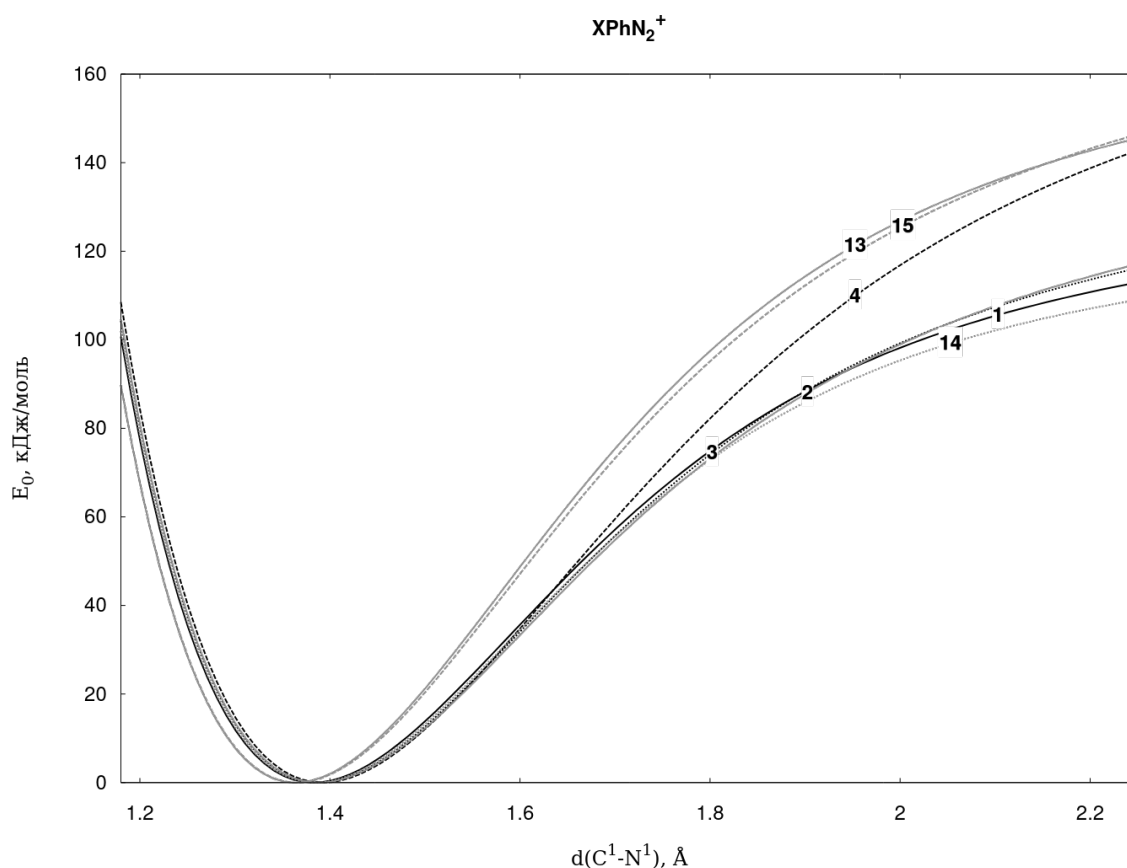


Рисунок 10 - Зависимость энергии диазониевых катионов **1-4**, **13-15** от дистанций C¹-N¹ рассчитанные методом DFT B3LYP в базисе aug-cc-pvdz

При изучении зависимости угла ∠C²-C¹-C⁶ от дистанции C¹-N¹ (рисунок 11) для всех систем мы видим однотипные закономерности, причем связь между этими параметрами на дистанциях до 2.5 Å имеет практически линейную зависимость, которая затем выходит на

насыщение 145-150° на дистанциях >3.5 Å. Интересно, что линейные зависимости не имеют экстремумов и точек перелома при равновесных дистанциях. Также важно, что все графики имеют один угол наклона, то есть природа и положение заместителей практически не влияют на эту взаимосвязь параметров ДК. Наибольшие значения углов характерны для 3-MeO **14** и 4-NO₂ **2** замещенных диазониевых катионов, наименьшее в случае 2-NO₂ производного **4**, очевидно по причине близкого соседства двух электроноакцепторных групп. Резкое падение угла $\angle C^2-C^1-C^6$ на дистанции C^1-N^1 около 3.5 Å для катиона **4** связано с особенностями реакции дедиазонирования этого катиона, что будет рассмотрено в разделе 2.2.2. Следует заметить, что в предыдущем разделе при изучении свойств ряда ДК линейная корреляция $\angle C^2-C^1-C^6$ от C^1-N^1 не обнаружена.

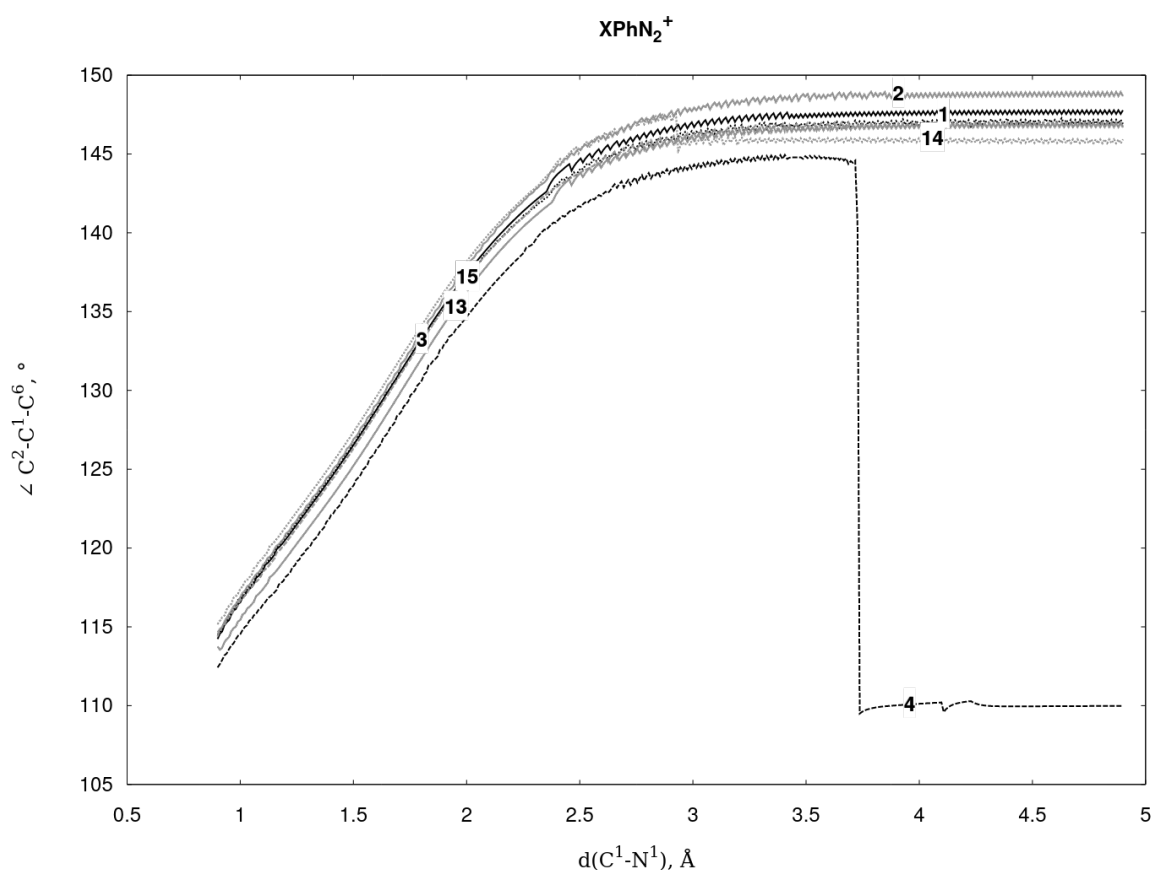


Рисунок 11 - Зависимость угла $\angle C^2-C^1-C^6$ диазониевых катионов **1-4**, **13-15** от дистанции C^1-N^1 рассчитанная методом DFT B3LYP в базисе aug-cc-pvdz

Обратно пропорциональная зависимость (рисунок Б.7 приложение Б) между длинами связей N^1-N^2 от дистанции C^1-N^1 наблюдается для всех изученных катионов до дистанций 1.7 Å. Однако эти зависимости имеют минимумы в области 1.8-2.1 Å с последующим асимптотическим приближением к длине связи молекулярного азота. Факт наличия минимума

требует более глубокого осмысления на уровне молекулярных орбиталей.

На рисунке 12 показана зависимость заряда атома C^1 от дистанции C^1-N^1 . Во всем интервале происходит возрастание заряда при отщеплении азота от диазониевого катиона, соответственно обратный процесс свидетельствует о том, что электроны азота компенсируют недостаток электронной плотности атома C^1 , причем эта закономерность сохраняется и на дистанциях, меньше равновесных. Зависимости для 3- и 4-MeO замещенных катионов практически идентичны незамещенному бензодиазоний катиону **1**, 3- и 4-NO₂ замещенные катионы обладают закономерно более высоким зарядом. Однако очень странно, что зависимости для 2-нитро- и 2-метокси-производных практически идентичны и имеют наивысшее значения заряда. Предельные значения заряда при увеличении дистанции C^1-N^1 , имеют тот же порядок, то есть в данном случае отличия определяются свойствами образующихся арильных катионов. Перегруппировка для 2-нитро-замещенного катиона сопровождается уменьшением заряда до величин, близких к равновесному значению этого ДК (стабилизация за счет перегруппировки, см. раздел 2.3.3). Зависимости заряда NBO C^1 от угла $\angle C^2-C^1-C^6$ также прямо пропорциональны и близки к линейным (рисунок Б.12 приложение Б).

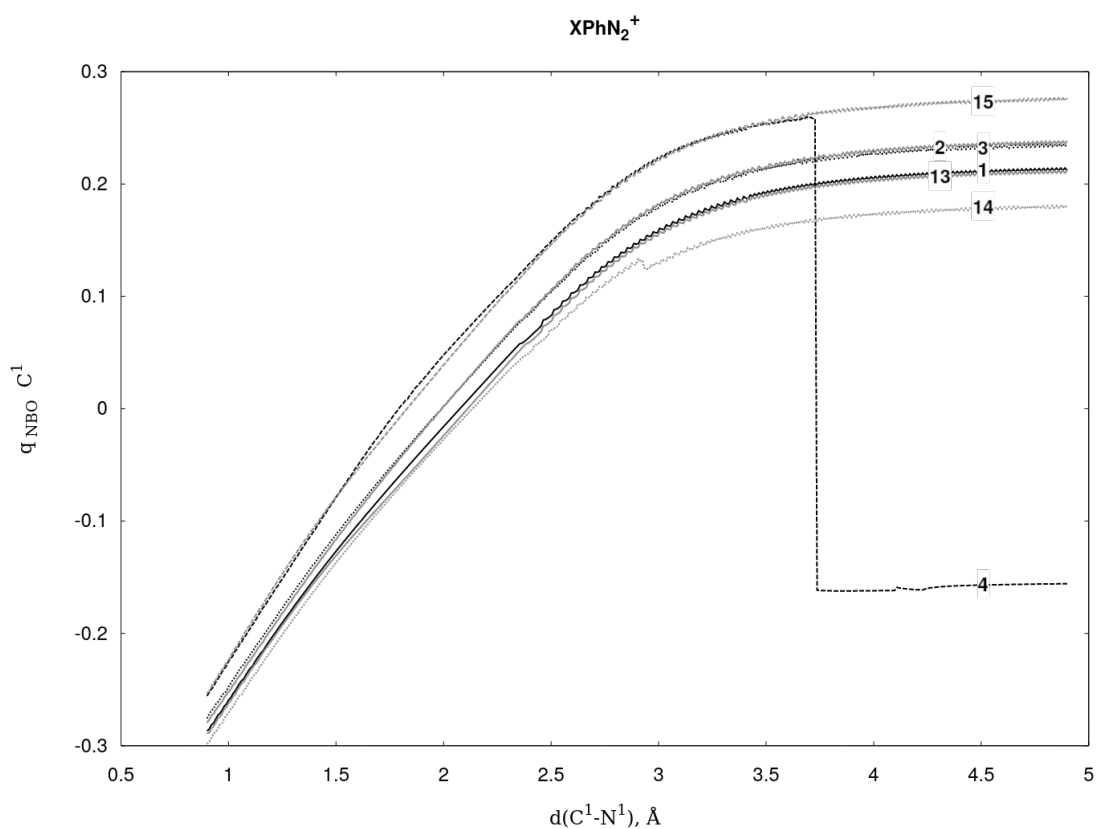


Рисунок 12 - Зависимость заряда NBO атома C^1 диазониевых катионов **1-4**, **13-15** от дистанции C^1-N^1 рассчитанная методом DFT B3LYP в базисе aug-cc-pvdz

Все катионы имеют практически идентичные зависимости заряда атома N^1 от дистанции C^1-N^1 (рисунок Б.8 приложение Б) с максимумом, лежащим в области 1.7-2.0. Предельные значения стремятся к 0, характерному для свободной молекулы азота. Следует также отметить что зависимости практически линейны и не имеют экстремумов и изломов при равновесных значениях длин связи.

Заряды на атоме N^2 плавно уменьшаются на всем интервале и асимптотически приближаются к 0, соответствующему заряду в молекулярном азоте (рисунок Б.10 приложение Б). Эти зависимости также не имеют экстремумов и изломов при равновесных значениях длин связи. Заряды N^2 закономерно ниже для 2- и 4-метокси-замещенных ДК, для всех нитро замещенных выше, для катиона **14** практически совпадаем с незамещенным.

Важно было изучить зависимости заряда на *орто*-протонах, которые как будет показано далее играют важную роль во взаимодействии с анионом в диазониевых солях и в процессах дediaзонирования в присутствии нуклеофилов, эти зависимости представлены на рисунке Б.11 приложение Б. Все графики имеют близкие по характеру зависимости с минимумом в области 1.5-1.7 Å. Однако, они отличаются по абсолютной величине в зависимости от природы и положения заместителей. Закономерно, что все нитро-замещенные катионы имеют более высокий заряд. 2- и 4-метокси близки к незамещенному ДК. Катион **14** отличается существенно более низким зарядом на *орто*-протоне, что свидетельствует о роли мезомерного эффекта и подтверждает "мета"-эффект (раздел 2.1.1.1)

Сложный характер и особенности наблюдаемых закономерностей очевидно требуют более глубокого изучения и анализа молекулярных орбиталей. Первым шагом было изучение зависимости энергии LUMO и HOMO орбиталей диазониевого катиона в динамике от дистанции C^1-N^1 (рисунок 13 и Б.13 в приложении Б). Для всех рассматриваемых катионов наблюдается максимум и излом в диапазоне 1.7-1.9 Å энергий высших незанятых орбиталей (LUMO) (рисунок 13). Было странно, что этот излом не сопровождался изменениями геометрии и энергии системы (рисунки 10, 11, 12, Б.10). Но вероятно, он связан с наблюдаемыми экстремумами свойств: дистанции N^1-N^2 , заряды на атоме N^1 и заряд на *орто*-протоне от дистанции C^1-N^1 (рисунки Б.7, Б.8, Б.11 приложение Б). Этот излом, как будет показано далее, связан не с резким изменением свойств самой орбитали LUMO, а со сменой орбитали в процессе изменения энергий при изменении геометрии. Точка излома является пересечением графиков энергий двух орбиталей, в самой точке они вырождены, то есть низшей не заполненной орбиталью становится орбиталь с другой локализацией и распределением на ядрах атомов. Интересно, что этот излом не отражается на энергетической диаграмме 10, так

как общая энергия является интегральной характеристикой всех орбиталей, каждая из которых не имеет точек излома. Однако смена орбиталей может влиять на энергетику взаимодействия с другими молекулярными системами, например с противоионами в ДС и на реакционную способность диазониевых катионов.

Диазониевые катионы с электронодонорным заместителем **13**, **14**, **15** закономерно повышают энергию LUMO уровня (уменьшают сродство к электрону, частично компенсируя недостаток электронов), напротив электроноакцепторный заместитель не зависимо от положения **2**, **3**, **4** понижает значения LUMO (увеличивая сродство к электрону), по сравнению с незамещенным ДК. Резкие изменения на больших дистанциях 3-4 Å для катионов **4** и **14** связаны с перегруппировкой и перестройкой геометрии, при большей детализации носят непрерывный характер.

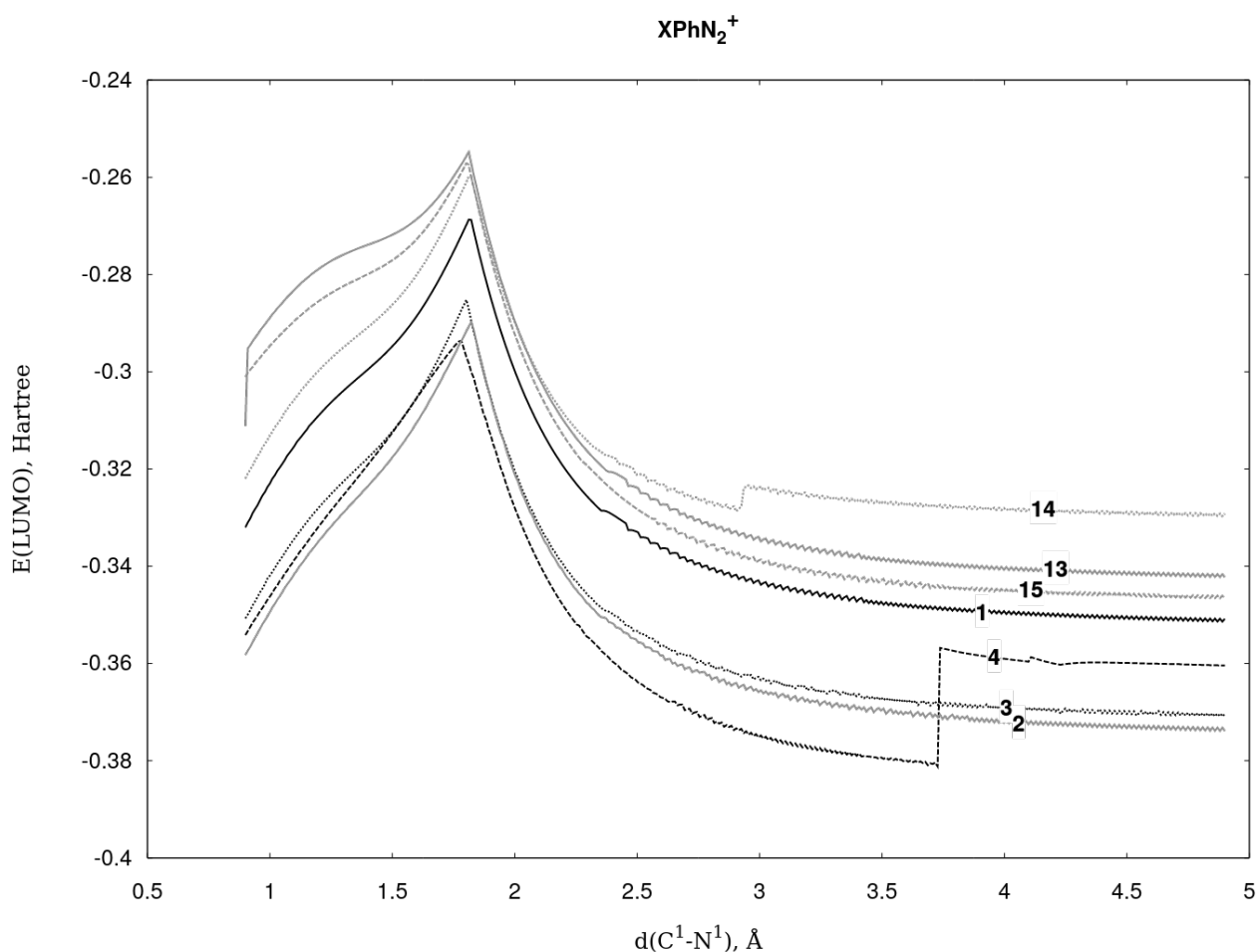


Рисунок 13 - Энергии LUMO орбиталей диазониевых катионов **1-4**, **13-15** в зависимости от дистанции C¹-N¹ рассчитанная методом DFT B3LYP в aug-cc-pvdz

2.1.1.3 Изучение электронного строения diaзониевых катионов методом трассировки молекулярных орбиталей (МТМО)

Для более глубокого анализа электронного строения нами был впервые разработан и применен метод трассировки молекулярных орбиталей (МТМО). В разделе 3.2 дано подробное описание метода. МТМО позволяет проследить эволюцию изменения МО при переходе от общей молекулярной системы к свободным фрагментам и определять вклад каждого фрагмента молекулярной системы (в нашем случае арильного катиона и молекулярного азота) в изменение общей энергии всех орбиталей, что в итоге позволяет построить диаграммы трансформации МО. Для исследования diaзониевых катионов мы выбрали незамещенный катион **1**, *пара*-нитрозамещенный катион **2** и *пара*-метокси замещенный катион **13** в качестве типичных представителей ДК с электроноакцепторными и электронодонорными заместителями.

После расчета скана поверхности ППЭ процесса дедиазонирования была выполнена процедура трассировки МО катионов **1**, **2** и **13**, результаты представлены на рисунке 14 и в приложении Б на рисунках Б.14, Б.15. Можно заметить, что зависимости энергии от дистанции носят непрерывный характер. При переходе от молекулярной орбитали ДК к орбиталям фрагментов (арильного катиона и молекулярного азота), непрерывно и плавно меняется энергия, локализация орбитали и пространственное распределение электронной плотности (наглядно трансформация молекулярных орбиталей представлена на ресурсах [178, 179]). В итоге в процессе дедиазонирования мы приходим к распределению электронной плотности и локализации орбиталей, характерной для каждого свободного фрагмента. Энергии орбиталей при этом так же асимптотически приближаются к энергиям МО свободных фрагментов - молекулярного азота и арильного катиона.

В таблицах 10, Б.1, Б.2 и диаграммах Б.16, Б.17 и Б.18 (приложение Б) показаны результаты анализа изменений энергии МО каждого фрагмента при дедиазонировании. 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 носит разнонаправленный характер и суммарно повышают свою энергию (от +5.62% до +23.31%). Этот факт можно объяснить тем, что при образовании diaзониевого катиона у электронов молекулярного азота появляется возможность дополнительной локализации на ядрах электронодефицитного арильного катиона, напротив молекулярный азот имеет компактное строение и полностью заполненные валентные оболочки, следовательно дополнительная локализация электронов арильного катиона на ядрах молекулярного азота энергетически

невыгодный процесс. В результате при образовании ДК происходит существенное снижение энергии всех электронов молекулярного азота (таблицы 10, Б.1, Б.2 и рисунки Б.16, Б.17 и Б.18 в приложении Б).

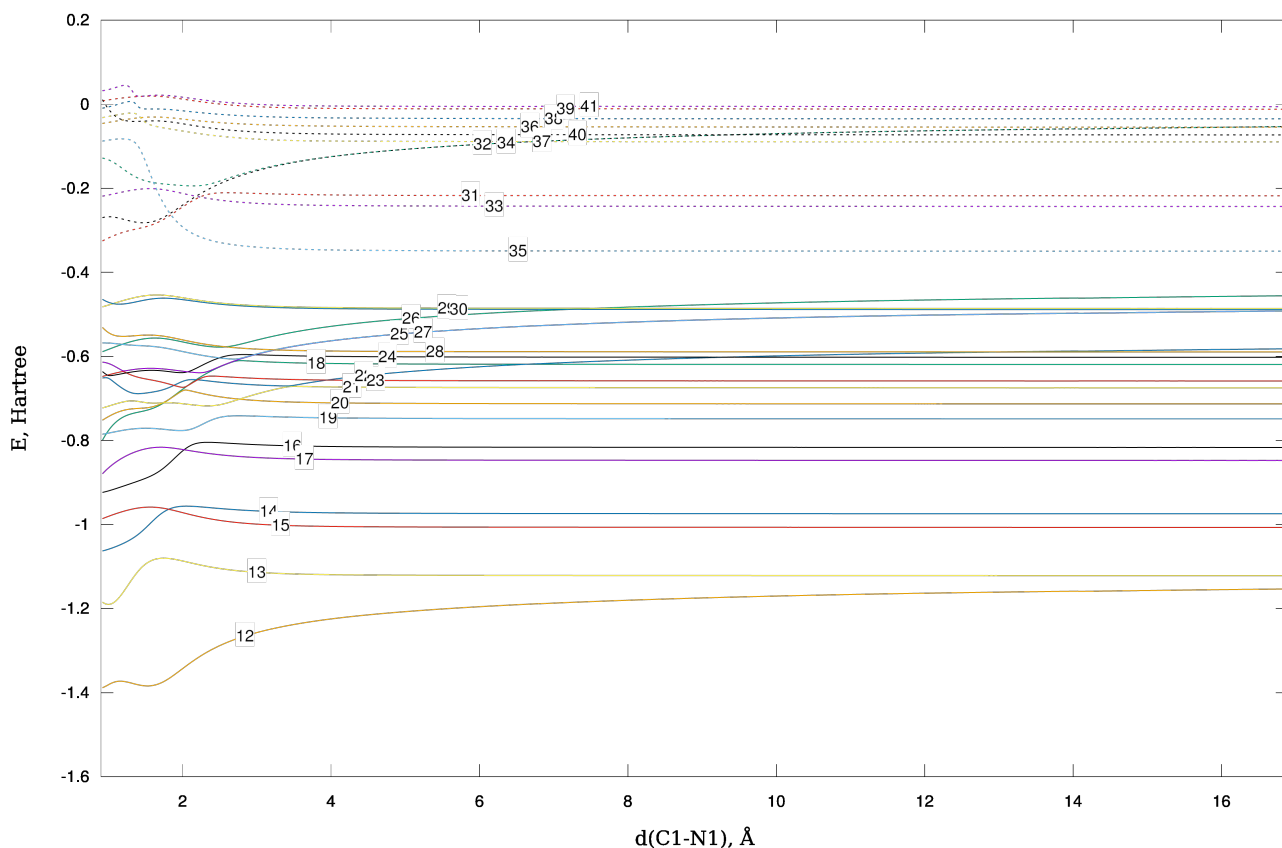


Рисунок 14 - Зависимость энергии орбиталей катиона $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+$ **1** от дистанции $\text{C}^1\text{-N}^1$, рассчитанная методом ТМО на основе сканирования ППЭ (DFT B3LYP/aug-cc-pvdz)

Таблица 10 - Изменение энергии занятых орбиталей N_2 и C_6H_5^+ при образовании катиона $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+$ **1** рассчитанные методом ТМО (DFT B3LYP/aug-cc-pvdz)

№ МО мин.	Е МО мин.	№ МО исх.	Е МО исх., Hartree	исходн.	ΔE , Hartree	ΔE , %
0	-14.73092	0	-14.441894	N_2	-0.289026	-21.9
1	-14.69579	1	-14.440486	N_2	-0.255304	-19.4
2	-10.47516	0	-10.521741	C_6H_5^+	0.046581	3.5
3	-10.4129	1	-10.446997	C_6H_5^+	0.034097	2.6
4	-10.41282	2	-10.446928	C_6H_5^+	0.034108	2.6
5	-10.39461	3	-10.433769	C_6H_5^+	0.039159	3.0
6	-10.38697	4	-10.433741	C_6H_5^+	0.046771	3.5
7	-10.38693	5	-10.406684	C_6H_5^+	0.019754	1.5
8	-1.38124	2	-1.123113	N_2	-0.258127	-19.6
9	-1.1114	6	-1.121774	C_6H_5^+	0.010374	0.8

Продолжение таблицы 10

№ МО мин.	Е МО мин.	№ МО исх.	Е МО исх., Hartree	исходн.	ΔE , Hartree	ΔE , %
10	-1.02373	7	-1.006976	$C_6H_5^+$	-0.016754	-1.3
11	-0.96079	8	-0.974515	$C_6H_5^+$	0.013725	1.0
12	-0.89664	9	-0.847607	$C_6H_5^+$	-0.049033	-3.7
13	-0.82487	10	-0.816774	$C_6H_5^+$	-0.008096	-0.6
15	-0.73279	11	-0.748681	$C_6H_5^+$	0.015891	1.2
14	-0.77154	12	-0.713119	$C_6H_5^+$	-0.058421	-4.4
16	-0.72377	13	-0.674879	$C_6H_5^+$	-0.048891	-3.7
17	-0.70713	14	-0.658624	$C_6H_5^+$	-0.048506	-3.7
18	-0.68869	3	-0.551624	N_2	-0.137066	-10.4
19	-0.64959	15	-0.619345	$C_6H_5^+$	-0.030245	-2.3
20	-0.63507	16	-0.602197	$C_6H_5^+$	-0.032873	-2.5
21	-0.62989	4	-0.461595	N_2	-0.168295	-12.8
23	-0.56077	5	-0.461584	N_2	-0.099186	-7.5
22	-0.57412	6	-0.425409	N_2	-0.148711	-11.3
24	-0.55021	17	-0.589515	$C_6H_5^+$	0.039305	3.0
26	-0.45837	18	-0.488601	$C_6H_5^+$	0.030231	2.3
$\Sigma \Delta E$				N_2	-1.355715	-102.8
$\Sigma \Delta E$				$C_6H_5^+$	0.037177	2.8
$\Sigma \Delta E$	-105.77671		-104.458172		-1.318538	-100.0

№ МО мин., Е МО мин. – номер и энергия орбитали в минимуме энергии; № МО исх., Е МО исх. – номер и энергия орбиталей исходных N_2 или $C_6H_5^+$; исходн. – исходная частица, к которой относится молекулярная орбиталь; ΔE , – изменение энергии при образовании катиона $C_6H_5N_2^+$.

Исходя из результатов анализа трансформации орбиталей мы отдельно составили таблицу 11 для анализа влияния заместителей на изменение энергии орбиталей азота и суммарное изменение энергий орбиталей арильных катионов. Абсолютные значения энергий МО диазониевых катионов, образованных при трансформации орбиталей азота 0, 1, 2, 6 и суммарная энергия возрастают в ряду ДК **2-1-13** (от электроноакцепторных к донорным заместителям). Это закономерно, так как дополнительные электроны донорных заместителей уменьшают энергетический эффект от делокализации электронов азота, и наоборот в случае электроноакцепторных заместителей такой процесс будет более энергетически выгодным. Однако для орбиталей 3, 4, 5 из этой закономерности выпадает незамещенный катион, что вероятно является причиной его отклонения от общих регрессионной зависимости (уравнение 14, таблица 6). Возможным объяснением этому может быть то, что в случае замещенных

катионов электроны азота способны делокализоваться кроме бензольного кольца еще на ядрах атомов заместителя, даже если он в целом обладает положительным индуктивным эффектом. Влияние заместителей на суммарное изменение энергии орбиталей арильных катионов при дediaзонировании противоположно. От электроноакцепторных к электронодонорным заместителям уменьшается как абсолютные величины, так и относительный вклад этих орбиталей в энергию образования ДК (таблица 11).

Таблица 11 - Сравнительный анализ изменения орбитальных энергий молекулярного азота при образовании диазониевых катионов

	4-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺		C ₆ H ₅ N ₂ ⁺		4-MeOC ₆ H ₄ N ₂ ⁺	
№ МО	E, Ha	ΔE, Ha	E, Ha	ΔE, Ha	E, Ha	ΔE, Ha
0	-14.74959	-0.307696	-14.73092	-0.289026	-14.70375	-0.261856
1	-14.71653	-0.276044	-14.69579	-0.255304	-14.66349	-0.223004
2	-1.40096	-0.277847	-1.38124	-0.258127	-1.35080	-0.227687
3	-0.66482	-0.113196	-0.68869	-0.137066	-0.70694	-0.155316
4	-0.62348	-0.161885	-0.62989	-0.168295	-0.59735	-0.135755
5	-0.64798	-0.186396	-0.56077	-0.099186	-0.58095	-0.119366
6	-0.59388	-0.168471	-0.57412	-0.148711	-0.54593	-0.120521
ΣΔE N ₂ , Ha		-1.491535		-1.355715		-1.243505
ΣΔE N ₂ , %		-123.31		-102.82		-105.62
ΣΔE XC ₆ H ₄ ⁺ , Ha		0.281931		0.037177		0.066199
ΣΔE XC ₆ H ₄ ⁺ , %		23.31		2.82		5.62

ΣΔE N₂ – сумма изменение энергий всех орбиталей азота; ΣΔE XC₆H₄⁺ – сумма изменение энергий всех орбиталей арильного катиона.

Метод ТМО был также впервые применен для определения электронной структуры и электрофильной аминирующей способности протонированной формы азидоводородной кислоты (аминодиазоний катион H₂N–N≡N⁺). По результатам исследования процесса отщепления азота от исходного катиона был построен график зависимости энергии индивидуальных МО от межъядерной дистанции NH₂N₂⁺, фрагмент этой зависимости в области близкой к LUMO и НОМО орбиталям приведен рисунке Б.19 в приложении Б. Фрагмент энергетической диаграммы образования катиона NH₂N₂⁺ из исходных частиц NH₂⁺ и N₂ представлен на рисунке 15.

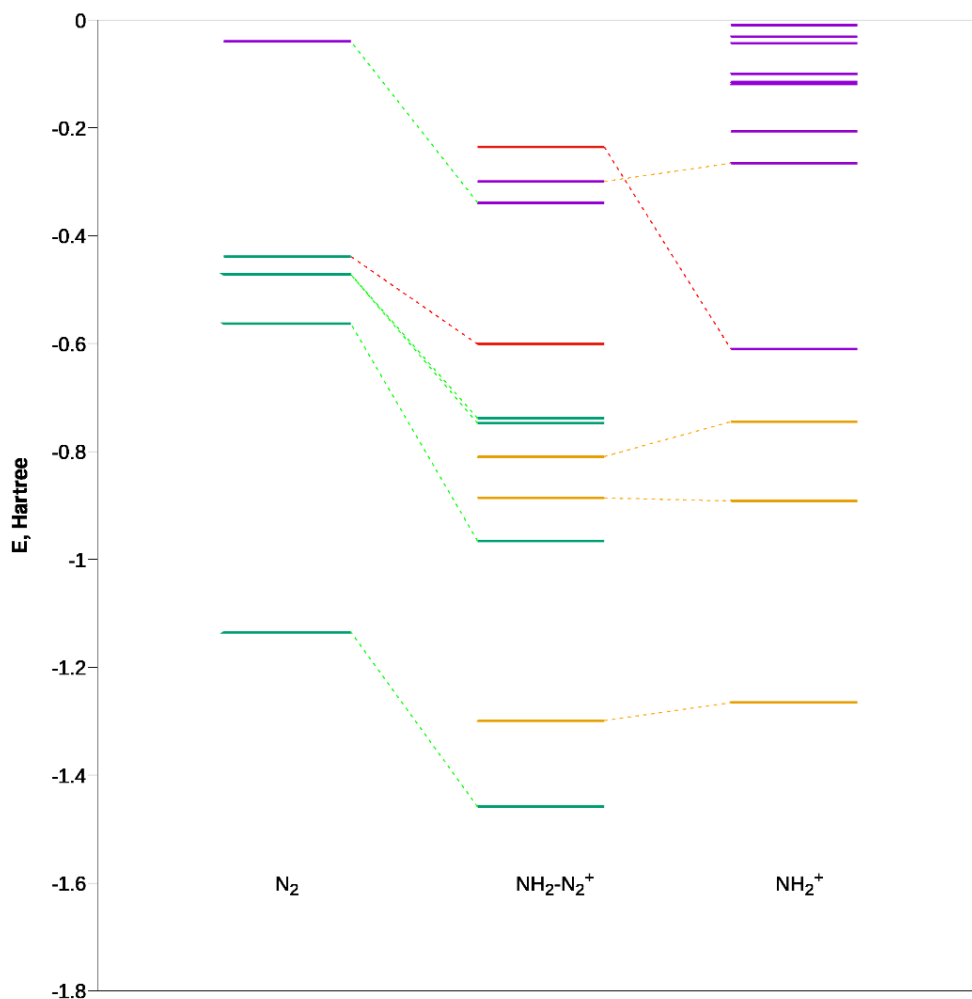


Рисунок 15 - Фрагмент энергетической диаграммы трансформации молекулярных орбиталей при взаимодействии N_2 и NH_2^+ с образованием $NH_2N_2^+$ рассчитанная методом DFT B3LYP/aug-cc-pvdz

При сканировании энергии, с учетом пространственного подобия МО выявлено, что заполненные орбитали молекулярного азота трансформируются в орбитали №0, 2, 3, 5, 8, 9, 10 катиона $NH_2N_2^+$, а молекулярные орбитали катиона NH_2^+ становятся молекулярными орбиталями №1, 4, 6, 7 аминодиазоний катиона. Оставшиеся вакантные молекулярные орбитали также представляют собой результат трансформации МО $NH_2N_2^+$ в МО молекулярного азота и катиона NH_2^+ , наиболее интересны ближайшие орбитали №11 (из МО N_2) и №12, 13 (из МО NH_2^+). Занятая орбиталь №10 - результат трансформации НОМО молекулярного азота. Свободная орбиталь №13 образуется при трансформации LUMO катиона NH_2^+ . Особенностью образования катиона $NH_2N_2^+$ является то, что энергия НОМО азота (-0.438559 Eh) выше чем энергия LUMO NH_2^+ (-0.610093 Eh), что обуславливает очень

высокую энергетику взаимодействия этих орбиталей. Высокая энергия взаимодействия приводит к тому, что в процессе увеличения дистанции процесс разделения орбиталей происходит очень медленно и осуществляется вплоть до дистанции 50 Å, на меньших дистанциях наблюдается только тенденция к разделению, при $d(\text{NH}_2^+-\text{N}_2)=11.91 \text{ Å}$ становится заметно, что МО10 стремится к локализации на атоме азота и по пространственному распределению соответствует орбитали №6 (HOMO) N_2 , и напротив орбиталь №13 имеет тенденцию к трансформации в орбиталь №5 (LUMO) катиона NH_2^+ (рисунок Б.20 приложение Б). Все остальные орбитали локализируются на фрагментах N_2 , NH_2^+ уже на дистанциях менее 6 Å. Для визуального контроля были получены видео файлы трансформации всех МО, которые доступны на сайте [179].

При анализе мы также учитывали возможность иного распределения заряда между фрагментами катиона NH_2N_2^+ с образованием частиц N_2^+ и NH_2 . Однако образование N_2^+ и NH_2 значительно менее выгодно ($\Delta G_{298}=603.9 \text{ кДж/моль}$), чем путь распада до молекулярного азота ($\Delta G_{298}=310.5 \text{ кДж/моль}$). Дополнительные данные по структурным параметрам и термодинамике распада приведены в приложении Б в таблицах Б.3, Б.4.

После применения МТМО для процесса дедиазонирования аминодиазоний катиона мы можем определить, какие МО катиона NH_2N_2^+ переходят в соответствующие МО молекулярного азота и катиона NH_2^+ , что в свою очередь позволяет рассчитать изменения энергии каждой орбитали при образовании совместной электронной системы (таблица 12).

По результатам энергетического расчета, представленными в таблице 12, основной вклад в уменьшение суммарной энергии всех занятых орбиталей вносят МО, образующиеся в результате трансформации орбиталей азота, они все значительно уменьшают свою энергию (102.5% от изменения общего изменения энергии занятых МО). Напротив, орбитали, образующиеся при трансформации МО катиона, изменяют свою энергию в меньшей степени и разнонаправленно, в сумме незначительно увеличивая энергию (-2.5%). Интересным и требующим дальнейшего анализа является факт, что все орбитали азота уменьшают свою энергию в сопоставимой степени, включая очень глубокие по энергии. При сравнении данных МТМО анализа аминодиазоний катиона (таблица 12) с арендидиазоний катионами (таблицы 10, 11, Б.1, Б.2 приложение Б) можно отметить значительно более сильное уменьшение энергии орбиталей азота при образовании аминодиазоний катиона, по сравнению с аналогичными значениями при образовании арендидиазоний катионов **1, 2, 13**.

Таблица 12 - Изменение энергии орбиталей N_2 или NH_2^+ при образовании катиона $NH_2N_2^+$ рассчитанные методом ТМО (DFT B3LYP/aug-cc-pvdz)

№ МО мин.	Е МО мин.	№ МО исх.	Е МО исх., Hartree	исходн.	ΔE , Hartree	ΔE , %
заполненные орбитали						
0	-14.81381	0	-14.45012	N_2	-0.36369	-18.1
1	-14.74783	0	-14.88939	NH_2^+	0.141562	7.0
2	-14.71973	1	-14.44860	N_2^+	-0.27113	-13.4
3	-1.45867	2	-1.13499	N_2^+	-0.32368	-16.1
4	-1.29867	1	-1.26557	NH_2^+	-0.03310	1.6
5	-0.96586	3	-0.56586	N_2	-0.40000	-19.9
6	-0.88605	2	-0.89182	NH_2^+	0.00577	0.3
7	-0.80929	3	-0.74474	NH_2^+	-0.06456	-3.2
8	-0.74771	4	-0.47191	N_2	-0.27580	-13.3
9	-0.73825	5	-0.47193	N_2	-0.26633	-13.2
10 ^a	-0.60094	6	-0.43856	N_2	-0.16238	-8.1
$\Sigma \Delta E$				N_2	-2.06301	-102.5
$\Sigma \Delta E$				NH_2^+	0.04967	2.5
$\Sigma \Delta E$	-51.78680		-49.77346		-2.01333	-100.0
вакантные орбитали						
11	-0.33854	7	-0.03974	N_2	-0.29879	
12	-0.19931	4	-0.26574	NH_2^+	-0.03356	
13 ^a	-0.23537	5	-0.61009	NH_2^+	0.37472	

№ МО мин., Е МО мин. – номер и энергия орбитали в минимуме энергии;

$\Sigma \Delta E$ – суммарная энергия всех занятых орбиталей.

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

азота и водорода электронодефицитного катиона NH_2^+ с существенным уменьшением энергии всех орбиталей азота. Существенным отличием аминодиазоний катиона от арендидазоний катионов является тот факт, что для NH_2N_2^+ энергия LUMO орбитали катиона NH_2^+ ниже, чем энергия занятой орбитали азота, что приводит к более сильному взаимодействию орбиталей и в конечном итоге обуславливает значительно более высокую прочность и энергию дедиазонирования аминодиазоний катиона по сравнению с арендидазоний катионами.

Данный метод трассировки молекулярных орбиталей впервые позволил рассмотреть образование диазониевых катионов с точки зрения трансформации исходных орбиталей арильных катионов и молекулярного азота в молекулярные орбитали общей электронной системы. По сравнению с представлением взаимодействия занятых и вакантных орбиталей описанной в статье [135] (рисунок 1), данный подход предлагает иную парадигму и описывает образование связи в диазониевых катионах не как взаимодействие МО исходных частиц, а как трансформацию, плавный переход МО фрагментов к молекулярным орбиталам более сложной электронной системы. Для химии диазониевых катионов данный метод показал, что прочность связи обеспечивается за счет понижения энергии всех без исключения (в том числе и глубоких по энергии) электронов молекулярного азота, за счет их делокализации на электронодефицитных катионах (Ar^+ , NH_2^+). Сильное орбитальное взаимодействие мы наблюдали только для аминодиазоний катиона (по причинам указанным в предыдущем параграфе). Данный метод впервые позволил количественно вычислить вклад орбиталей молекулярного азота и электронодефицитной частицы в образование диазониевого катиона. Результаты, полученные методом ТМО, позволяют предложить еще один взгляд на природу диазониевого катиона, где он является частично стабилизированной формой высоко реакционно способных арильных катионов Ar^+ (либо NH_2^+). В процессе дедиазонирования ДК происходит высвобождение арильных катионов, за счет чего частично обеспечивается реакционный потенциал ДС. Стабилизирующую роль, кроме электронной системы азота, могут выполнять и инертные газы, способные образовывать аналоги диазониевых солей $\text{ArXe}^+ \text{BF}_4^-$ [180, 181], $\text{ArXe}^+ \text{TfO}^-$ [182, 183].

2.1.2 Квантово-химическое исследование взаимодействия диазониевых катионов с анионами

2.1.2.1 Строение диазониевых солей

Мы впервые провели квантово-химическое исследование диазониевых солей (ДС) $\text{ArN}_2^+ \text{X}^-$ для определения влияний природы противоионов на их строение и реакционную способность. Выходные файлы и результаты доступны на ресурсе [166]. В таблице 13 приведены вычисленные методом $\text{rb3lyp/aug-cc-pvdz}$ геометрические и спектральные характеристики ДС в газовой фазе и воде. Из полученных результатов прежде всего обращает на себя внимание, что расчеты для всех диазоний-хлоридов **1**, **2**, **9**, **13**, **16**, **17**, **20**, **23** показывают сильные отклонения углов $\text{C}^1\text{-N-N}$ от 180° . (рисунок Б.21а приложение Б). Наибольшие отклонения предсказываются для хлоридов с акцепторными 4-NO_2 и 4-CN заместителями **2-Cl** и **9-Cl** 142.1° и 142.2° , а наименьшие - для производных с донорными заместителями **13-Cl**, **16-Cl**, **17-Cl**.

Частоты поглощения в спектрах ИК ν_{NN} диазоний-хлоридов резко снижены сравнительно с соответствующими диазоний-катионами (таблица 5), приближаясь к значениям, характерным для соединений с аза-группами N=N . Полученные расчетные результаты находятся в резком контрасте с известными РСА данными, которые показывают практически линейное строение диазоний-хлоридов (угол $\text{C}^1\text{-N}^1\text{-N}^2$ близок к 180°) [1, 11, 14, 15, 30, 31, 40, 41].

Казалось бы, это обстоятельство указывает на некорректность наших расчетных результатов, их неприменимость для описания строения диазониевых солей. Однако, расчеты в полярной водной среде предсказывают для диазоний-хлоридов вполне характерное для диазониевых солей строение (таблица 13) – приближение углов $\text{C}^1\text{-N}^1\text{-N}^2$ к 180° , короткие NN контакты и индексы Виберга, указывающие на близкие к тройным связи NN. Вычисленное строение всех других ДС с BF_4^- , HSO_4^- , TfO^- и TsO^- противоионами показывает вполне диазониевый характер и в неполярной среде, и в водных растворах (таблица 13, рисунки Б.22-27 приложение Б). Следует также учитывать, что экспериментальные данные о строении диазоний хлоридов получены для растворов и кристаллических форм, а их строение в неполярной среде (газовой фазе) неизвестно. Совокупность этих аргументов, дает основания полагать, что проблема не в методе расчета, и существование арендиазоний хлоридов может быть более энергетически выгодным в газовой фазе в форме (Е)-1-хлор-2-арилдиазенов

Ar-N=N-Cl. Эти диазенилхлориды, конечно, менее полярны, чем истинные диазониевые соли, которые должны сильней сольватироваться в воде. Видимо, выигрыш в энергиях сольватации (см. ниже) и является той движущей силой, что обеспечивает переход от ковалентных и неполярных диазенилхлоридов в неполярных средах к высокополярным диазоний хлоридам в водных растворах. Однако, в любом случае это лишь предварительное заключение, требующее в будущем прямых экспериментальных доказательств. В связи с оценкой применимости различных вычислительных методов для определения строения диазониевых солей интересно отметить, что расчеты бензолдиазоний хлорида **1-Cl** по Хартри-Фоку приводят к диазониевой структуре с углом C¹-N¹-N² равным почти 180°, однако этот метод дает сильно завышенные значения длины связи C¹-N¹ и нереалистично высокую частоту поглощения ν_{NN} .

Приведенные на рисунках Б.22-27 (приложение Б) и в таблице 14 расстояния между бензолдиазоний катионом и анионами достаточно близки к известным экспериментальным данным РСА, что подтверждает адекватность результатов вычислений.

Таблица 13 - Вычисленные методом gb3lyp/aug-cc-pvdz в газовой фазе и воде (метод CPCM) структурные и спектральные характеристики диазониевых солей

Диазониевая соль	L(C ¹ -N), Å	L(N≡N), Å	Угол C ¹ -N-N	Угол C ² -C ¹ -C ⁶	Index Wiberga C-N	Index Wiberga N-N	ν_{NN} , см ⁻¹
C ₆ H ₅ N ₂ ⁺ Cl ⁻ 1-Cl	1.412 1.385 ^a 1.421 ^b 1.385- 1.410 ^c	1.167 1.115 ^a 1.069 ^b 1.093- 1.097 ^c	143.6 169.6 ^a 178.9 ^b 180 ^c	122.0 124.4 ^a 125.2 ^b 124.8 ^c	1.043 1.053 ^a	2.314 2.650 ^a	1925.0 2302.5 ^a 2744.6 ^b
C ₆ H ₅ N ₂ ⁺ Br ⁻ 1-Br	1.414 1.386 ^a	1.168 1.119 ^a	143.8 167.4 ^a	122.1 124.2 ^a	1.031 1.050 ^a	2.267 2.618 ^a	1915.4 2264.7 ^a
C ₆ H ₅ N ₂ ⁺ F ⁻ 1-F	1.413 1.397 ^a	1.179 1.135 ^a	137.7 152.3 ^a	121.2 123.5 ^a	1.048 1.043 ^a	2.202 2.488 ^a	1867.9 2136.6 ^a
C ₆ H ₅ N ₂ ⁺ BF ₄ ⁻ 1-BF4	1.394 1.383 ^a 1.424 ^b 1.415 ^c	1.111 1.110 ^a 1.068 ^b 1.083 ^c	174.2 179.7 ^a 176.2 ^b 179.5 ^c	124.3 124.5 ^a 125.1 ^b 126.0 ^c	1.034 1.057 ^a	2.705 2.705 ^a	23614.9 2366.0 ^a 2757.8 ^b
C ₆ H ₅ N ₂ ⁺ HSO ₄ ⁻ 1-HSO4	1.393 1.384 ^a	1.109 1.111 ^a	174.0 180.0 ^a	124.3 124.6 ^a	1.038 1.054 ^a	2.714 2.701 ^a	2375.2 2360.2 ^a
C ₆ H ₅ N ₂ ⁺ TfO ⁻ 1-TfO	1.391 1.383 ^a	1.109 1.110 ^a	175.2 179.8 ^a	124.4 124.6 ^a	1.041 1.057 ^a	2.715 2.702 ^a	2377.8 2361.9 ^a
C ₆ H ₅ N ₂ ⁺ TsO ⁻ 1-TsO	1.408 1.385 ^a	1.158 1.110 ^a	144.3 178.8 ^a	122.2 124.6 ^a	1.034 1.055 ^a	2.335 2.704 ^a	1993.7 2362.7 ^a
C ₆ H ₅ N ₂ ⁺ CF ₃ COO ⁻ 1-CF3COO	1.423 1.384 ^a	1.120 1.110 ^a	151.7 179.7 ^a	124.1 124.7 ^a	0.988 1.055 ^a	2.620 2.703 ^a	2261.3 2364.2 ^a

Продолжение таблицы 13

Диазониевая соль	L(C ¹ -N), Å	L(N≡N), Å	Угол C ¹ -N-N	Угол C ² -C ¹ -C ⁶	Index Wiberga C-N	Index Wiberga N-N	ν NN, см ⁻¹
C ₆ H ₅ N ₂ ⁺ NO ₃ ⁻ 1-NO3	1.409 1.384 ^a	1.123 1.110 ^a	155.8 177.7 ^a	123.3 124.6 ^a	1.010 1.056 ^a	2.572 2.702 ^a	2243.7 2359.5 ^a
C ₆ H ₅ N ₂ ⁺ CHO ₂ ⁻ 1-CHO2	1.435 1.387 ^a	1.128 1.114 ^a	144.3 174.4 ^a	123.7 124.7 ^a	0.968 1.050 ^a	2.551 2.663 ^a	2198.5 2319.5 ^a
C ₆ H ₅ N ₂ ⁺ AcO ⁻ 1-AcO	1.437 1.388 ^a	1.130 1.115 ^a	143.0 173.7 ^a	123.6 124.7 ^a	0.964 1.048 ^a	2.535 2.651 ^a	2185.3 2306.8 ^a
C ₆ H ₅ N ₂ ⁺ OH ⁻ 1-OH	1.422 1.423 ^a	1.225 1.230 ^a	130.2 129.8 ^a	119.3 119.2 ^a	1.074 1.076 ^a	1.915 1.897 ^a	1703.9 1683.6 ^a
4-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ Cl ⁻ 2-Cl	1.415 1.397 ^a	1.172 1.124 ^a	142.1 160.1 ^a	122.0 124.4 ^a	1.030 1.027 ^a	2.245 2.581 ^a	1898.6 2213.7 ^a
4-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ BF ₄ ⁻ 2-BF4	1.400 1.392 ^a	1.110 1.107 ^a	174.1 179.5 ^a	124.6 124.9 ^a	1.020 1.032 ^a	2.718 2.737 ^a	2374.2 2392.7 ^a
4-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ HSO ₄ ⁻ 2-HSO4	1.401 1.392 ^a	1.109 1.108 ^a	171.5 179.3 ^a	124.6 125.1 ^a	1.021 1.033 ^a	2.721 2.733 ^a	2373.8 2388.4 ^a
4-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ TfO ⁻ 2-TfO	1.400 1.393 ^a	1.109 1.108 ^a	170.4 179.6 ^a	124.7 125.1 ^a	1.021 1.033 ^a	2.720 2.735 ^a	2368.4 2388.7 ^a
3-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ BF ₄ ⁻ 3-BF4	1.398 1.388 ^a	1.110 1.108 ^a	174.6 179.9 ^a	124.4 124.7 ^a	1.023 1.043 ^a	2.715 2.728 ^a	2373.3 2387.6 ^a
4-CF ₃ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ BF ₄ ⁻ 6-BF4	1.398 1.389 ^a	1.110 1.108 ^a	174.0 179.7 ^a	124.3 124.6 ^a	1.024 1.042 ^a	2.713 2.727 ^a	2370.7 2384.8 ^a
4-CF ₃ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ HSO ₄ ⁻ 6-HSO4	1.404 1.390 ^a	1.113 1.108 ^a	164.6 179.5 ^a	124.1 124.7 ^a	1.021 1.040 ^a	2.683 2.725 ^a	2330.0 2380.7 ^a
4-CF ₃ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ TfO ⁻ 6-TfO	1.396 1.390 ^a	1.108 1.108 ^a	173.9 179.7 ^a	124.4 124.8 ^a	1.031 1.041 ^a	2.723 2.725 ^a	2381.8 2381.7 ^a
3-CF ₃ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ TfO ⁻ 7-TfO	1.394 1.394 ^a	1.109 1.109 ^a	174.8 174.8 ^a	124.5 124.5 ^a	1.035 1.039 ^a	2.721 2.727 ^a	2381.9 2377.9 ^a
4-CNC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ Cl ⁻ 9-Cl	1.414 1.394 ^a	1.172 1.122 ^a	142.2 162.3 ^a	121.8 124.3 ^a	1.034 1.034 ^a	2.245 2.596 ^a	1897.7 2237.0 ^a
4-CNC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ BF ₄ ⁻ 9-BF4	1.397 1.389 ^a	1.110 1.108 ^a	174.3 179.7 ^a	124.3 124.7 ^a	1.026 1.042 ^a	2.709 2.726 ^a	2367.1 2382.7 ^a
4-CNC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ HSO ₄ ⁻ 9-HSO4	1.397 1.390 ^a	1.109 1.108 ^a	172.6 178.6 ^a	124.3 124.8 ^a	1.029 1.039 ^a	2.715 2.725 ^a	2371.5 2379.7 ^a
4-COOHC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ BF ₄ ⁻ 10-BF4	1.392 1.388 ^a	1.108 1.108 ^a	176.0 179.7 ^a	124.5 124.6 ^a	1.036 1.045 ^a	2.725 2.723 ^a	2385.9 2380.2 ^a
4-MeOC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ Cl ⁻ 13-Cl	1.401 1.365 ^a	1.167 1.115 ^a	144.3 177.8 ^a	121.0 123.2 ^a	1.057 1.102 ^a	2.259 2.638 ^a	1920.0 2311.3 ^a
4-MeOC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ BF ₄ ⁻ 13-BF4	1.379 1.365 ^a	1.114 1.115 ^a	175.2 179.8 ^a	123.0 123.1 ^a	1.067 1.103 ^a	2.665 2.641 ^a	2338.4 2316.3 ^a
4-MeOC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ HSO ₄ ⁻ 13-HSO4	1.376 1.366 ^a	1.112 1.115 ^a	176.5 179.1 ^a	123.0 123.1 ^a	1.075 1.085 ^a	2.673 2.665 ^a	2351.4 2318.5 ^a

Продолжение таблицы 13

Диазониевая соль	L(C ¹ -N), Å	L(N≡N), Å	Угол C ¹ -N-N	Угол C ² -C ¹ -C ⁶	Index Wiberga C-N	Index Wiberga N-N	ν NN, см ⁻¹
4-MeOC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ TfO ⁻ 13-TfO	1.374 1.365 ^a	1.113 1.115 ^a	177.3 179.6 ^a	123.0 123.1 ^a	1.080 1.104 ^a	2.669 2.640 ^a	2349.2 2316.1 ^a
4-NH ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ Cl ⁻ 16-Cl	1.394 1.352 ^a	1.166 1.121 ^a	145.1 179.5 ^a	120.7 122.4 ^a	1.078 1.142 ^a	2.260 2.583 ^a	1925.5 2271.5 ^a
4-NH ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ BF ₄ ⁻ 16-BF4	1.371 1.353 ^a	1.116 1.120 ^a	175.7 179.6 ^a	122.5 122.3 ^a	1.089 1.141 ^a	2.638 2.585 ^a	2320.2 2276.1 ^a
4-NH ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ HSO ₄ ⁻ 16-HSO4	1.367 1.353 ^a	1.115 1.120 ^a	178.1 179.4 ^a	122.5 122.3 ^a	1.098 1.121 ^a	2.643 2.608 ^a	2332.6 2276.7 ^a
4-NH ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ TfO ⁻ 16-TfO	1.365 1.353 ^a	1.115 1.120 ^a	178.2 179.8 ^a	122.5 122.2 ^a	1.118 1.141 ^a	2.617 2.585 ^a	2329.8 2274.6 ^a
3-NH ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ Cl ⁻ 17-Cl	1.413 1.385 ^a	1.166 1.114 ^a	143.9 171.5 ^a	122.9 125.5 ^a	1.032 1.052 ^a	2.279 2.663 ^a	1928.9 2315.5 ^a
3-NH ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ BF ₄ ⁻ 17-BF4	1.395 1.383 ^a	1.111 1.110 ^a	174.1 179.9 ^a	125.2 125.6 ^a	1.044 1.057 ^a	2.703 2.701 ^a	2360.8 2357.6 ^a
4-MeC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ Cl ⁻ 20-Cl	1.408 1.378 ^a	1.166 1.115 ^a	144.0 172.0 ^a	121.4 123.7 ^a	1.042 1.069 ^a	2.273 2.646 ^a	1927.0 2306.9 ^a
4-MeC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ BF ₄ ⁻ 20-BF4	1.388 1.376 ^a	1.112 1.112 ^a	174.8 179.6 ^a	123.6 123.8 ^a	1.047 1.075 ^a	2.691 2.680 ^a	2354.5 2344.7 ^a
4-MeC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ HSO ₄ ⁻ 20-HSO4	1.385 1.174 ^a	1.110 1.113 ^a	175.8 179.9 ^a	123.6 123.5 ^a	1.053 1.079 ^a	2.700 2.676 ^a	2367.2 2335.9 ^a
4-ClC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ Cl ⁻ 23-Cl	1.408 1.382 ^a 1.403 ^c	1.169 1.118 ^a 1.156 ^c	143.2 167.4 ^a 144.4 ^c	121.6 123.9 ^a 121.5 ^c	1.042 1.057 ^a 1.047 ^c	2.257 2.622 ^a 2.273 ^c	1913.1 2272.2 ^a 1922.8 ^c
4-ClC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ BF ₄ ⁻ 23-BF4	1.390 1.379 ^a	1.112 1.111 ^a	174.5 179.7 ^a	123.8 124.0 ^a	1.043 1.065 ^a	2.692 2.696 ^a	2355.9 2360.0 ^a
4-FC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ Cl ⁻ 25-Cl	1.408 1.381 ^a	1.169 1.117 ^a	143.3 167.9 ^a	121.7 124.0 ^a	1.044 1.060 ^a	2.257 2.626 ^a	1913.2 2283.3 ^a
4-FC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ BF ₄ ⁻ 25-BF4	1.389 1.378 ^a	1.111 1.111 ^a	174.8 179.6 ^a	124.0 124.3 ^a	1.045 1.068 ^a	2.691 2.692 ^a	2356.6 2357.4 ^a
4-FC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ HSO ₄ ⁻ 25-HSO4	1.386 1.378 ^a	1.110 1.111 ^a	175.0 179.6 ^a	124.0 124.3 ^a	1.051 1.067 ^a	2.702 2.690 ^a	2369.9 2356.9 ^a
4-FC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ TfO ⁻ 25-TfO	1.385 1.378 ^a	1.110 1.111 ^a	175.8 179.8 ^a	124.0 124.2 ^a	1.053 1.067 ^a	2.701 2.691 ^a	2371.2 2355.8 ^a

^a водный раствор (CPCM), ^b метод RHF/6-311G*, ^c экспериментальные данные [1].

Расчеты показывают, что межатомные расстояния между анионами и диазониевым катионом в полярной водной среде с высокой диэлектрической проницаемостью закономерно возрастают сравнительно с теми же расстояниями в приближении изолированных молекул. Отметим также, что, как следует из рисунков Б.22-27 (приложение Б), в диазониевых солях многоатомных анионов (BF₄⁻, HSO₄⁻, TfO⁻, NO₃⁻, CF₃CO₂⁻) у атомов F и O с наиболее близкими контактами к диазониевым атомам наблюдается удлинение связей с центральными атомами

лигандов В, S, C сравнительно с атомами, не участвующими в координации. Эта тенденция особенно выражена для диазониевых солей в газовой фазе и несколько нивелируется в водной среде.

Таблица 14 - Межатомные расстояния между диазониевым катионом и противоионами в бензодиазониевых солях $C_6H_5N_2^+ X^-$, вычисленные методом *rb3lyp/aug-cc-pvdz* в газовой фазе и воде (метод CPCM)

Диазониевая соль	Межатомные расстояния, Å
$C_6H_5N_2^+ Cl^-$ 1-Cl	N ¹ ----Cl 3.289 ^a , N ² ----Cl 2.869 ^a
$C_6H_5N_2^+ BF_4^-$ 1-BF4	N ¹ ----F 2.676, 2.873, N ² ----F 2.551, 3.000 N ¹ ----F 3.012, N ² ----F 2.975, 3.071 ^a
$C_6H_5N_2^+ HSO_4^-$ 1-HSO4	N ¹ ----O 2.658, 2.757, N ² ----O 2.915, 3.000 N ¹ ----O 3.213, 3.371, N ² ----O 2.897 ^a
$C_6H_5N_2^+ TsO^-$ 1-TsO	N ¹ ----O 2.900, 2.967, 3.674; N ² ----O 2.344, 3.086, 3.814,
$C_6H_5N_2^+ TfO^-$ 1-TfO	N ¹ ----O 2.933, N ² ----O 2.724 N ¹ ----O 3.032, N ² ----O 2.862 ^a
$C_6H_5N_2^+ NO_3^-$ 1-NO3	N ¹ ----O 2.349, N ² ----O 2.440 N ² ----O 2.830, 2.897 ^a
$C_6H_5N_2^+ CF_3COO^-$ 1-CF3COO	N ¹ ----O 2.196, N ² ----O 2.779 N ¹ ----O 2.976, N ² ----O 2.856 ^a

^a водный раствор (CPCM)

Очень важно, что помимо координации анионов с диазониевой группой, наблюдается и дополнительный центр связывания с *орто*-протонами бензольного ядра. Межатомные расстояния анион-*орто*-протоны составляют 2.0-2.26 Å для ДС в газовой фазе и 2.14-2.98 Å в водной среде, что очень близко к длинам водородных связей (рисунки Б.22-27 приложение Б). Образование таких водородных связей в диазониевых солях зафиксировано в некоторых РСА экспериментах (см. литературный обзор) и хорошо объясняется экстремально высокой электроноакцепторностью N_2^+ группы, повышающей кислотность и электрофильность соседних *орто*-протонов. Этот тип связывания в диазониевых солях является дополнительным фактором стабильности последних.

Отличия в строении диазоний хлоридов от остальных ДС состоят в том, что хлорид в качестве противоиона связан только с одним атомом азота диазониевой (диазенильной) группы, в то время как BF_4^- , HSO_4^- , TfO^- , TsO^- , NO_3^- , $CF_3CO_2^-$ анионы показывают сравнительно близкие контакты с обоими атомами азота диазониевых групп и парами атомов F и O (таблица 14), т.е. относятся к полидентатным лигандам. Столь разительные отличия диазоний хлоридов

от тетрафторборатов и сульфонов при расчетах в неполярной среде заставляют исследовать и диазониевые соли с другими анионами. Мы впервые провели расчеты бензолдiazониевых солей с такими анионами, как CF_3COO^- , NO_3^- , AcO^- , CHO_2^- , F^- и OH^- , сильно различающимися своей основностью и нуклеофильностью. Полученные результаты приведены в (таблица 13), из которых следует, что diaзониевые соли **1-OH**, **1-F**, **1-CHO2**, **1-AcO**, **1-TsO** вместе с **1-Cl** по своему строению относятся к классу (E)-1-X-2-фенилдиазенов Ph-N=N-X , у которых противоионы ковалентно связаны с diaзенильной группой (класс «диазенов»). К структурным критериям, характеризующим эти соединения, относятся: валентные углы $\text{C}^2\text{-N-N}$ меньше 150° , частоты поглощения ИК ν_{NN} ниже 2200 см^{-1} , индексы Виберга связей NN меньше 2.6. В свою очередь, класс «диазенов» разделяется на две группы. К первой из них относятся diaзенилы **1-TsO**, **1-CHO2**, **1-AcO** и **1-Cl**, которые в полярной среде должны согласно расчетам существовать преимущественно в форме истинных diaзониевых солей по таким критериям, как длины связей C-N и NN, валентные углы $\text{C}^1\text{-N-N}$, IWB связей NN и частоты поглощения в ИК спектрах (таблица 13). Вторую группу представляют **1-F** и особенно **1-OH**, которым по тем же критериям энергетически выгодней существовать в diaзенильных формах даже в воде. Однако, между двумя diaзенилами и diaзониевыми солями по полученным данным нельзя провести четкую границу, такие соединения, как **1-NO3** и **1-CF3COO**, в неполярной среде лежат в промежуточной области, поскольку их структурные и спектральные параметры близки, как типичным diaзенилами, так и diaзониевым солям.

Таким образом, расчеты предсказывают, что истинные diaзониевые соли в полярной среде обеспечивают такие противоионы, как BF_4^- , TfO^- , HSO_4^- , NO_3^- , TsO^- , CF_3CO_2^- , CHO_2^- , AcO^- , Cl^- . Это заключение согласуется с тем, что арендиазоний тетрафторбораты, -тозилаты, -трифлаты, -сульфаты, -нитраты, -трифторацетаты, -ацетаты, -хлориды известны [1, 40, 41, 71, 184, 185]. В то же время, арендиазоний фториды до сих пор достоверно не выделены и не идентифицированы (хотя упоминаются в нескольких патентах), а для гидрокси-производных давно доказано их ковалентное строение в форме diaзогидратов ArN=NOH [1]. Проведенные расчеты показывают, что важным (но не единственным) фактором, обеспечивающим существование diaзониевых соединений в ионном diaзониевом или ковалентном diaзенильном состояниях является основность анионов. Так, согласно расчетам и известным экспериментальными фактами типичные diaзониевые структуры в полярной среде характерны для анионов сильных или умеренно сильных кислот (TfOH , H_2SO_4 , HNO_3 , TsOH , CF_3COOH , HCl , HBr), но не AcOH , CHO_2H , HF , т.е. проявляется фактор основности соответствующих анионов.

Принципиально важным представляется вопрос о том, какие структурные влияния оказывают противоионы X^- на diaзоний катионы, поскольку это прямым образом должно отражаться на реакционной способности diaзониевых солей. В литературе этот вопрос до сих пор специально не исследовался. Из сопоставления данных таблиц 5 и 13 можно сделать следующие заключения.

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 ν 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 BF_4^- , HSO_4^- , TfO^- и TsO^- diaзониевых солей в реакциях дediaзонирования сравнительно с diaзоний катионами, если, конечно, эти реакции идут без предварительной диссоциации (см. ниже). Заместители в бензольном ядре действуют на длины связей C-N и N-N, индексы Виберга этих связей и частоты колебаний ν NN в спектрах ИК в том же направлении, как и в diaзоний-катионах. Так, наблюдаются хорошие линейные соотношения между ν NN ArN_2^+ и соответствующих ν NN $ArN_2^+ BF_4^-$ и $ArN_2^+ TfO^-$ с теми же заместителями (уравнения 15 и 16, таблица 6). При этом чувствительность значений ν NN diaзониевых солей к влиянию заместителей оказывается слабее, чем у diaзоний-катионов (наклон корреляционных прямых в уравнениях 15, 16 равен 0.75-0.76 (таблица 6)), что хорошо объясняется большей длиной связей C-N diaзониевых солей, т.е. удалением заместителя от diaзониевой группы. Подобные же соответствия, в целом, имеют место и в ряду аренediaзоний сульфатов, но в этом случае явно выпадает из указанной зависимости 4- CF_3 производное **6- HSO_4** , у которого оказывается аномально низкая величина ν NN. Причины этого нам непонятны.

Можно дать следующие модели для качественного объяснения установленного ослабления связи diaзониевой группы с бензольным ядром в diaзониевых солях. По одной из них анион, отдавая избыточный заряд diaзониевой группе, выступает своего рода конкурентом с бензольным ядром за связывание с N_2 . Согласно другой модели, имеют место электронные переходы с ВЗМО аниона X^- на НВМО diaзониевой группы и с ВЗМО diaзониевой группы на НВМО бензольного ядра diaзониевого катиона (или бензол катиона). В результате, формируются ковалентные связи N-X и тройная связь NN приближается к двойной $N=N$, что и показывают результаты наших расчетов. Таким образом, эта модель описывает образование diaзенильных соединений, а первая модель – образование diaзониевых солей. Конечно, это

лишь качественные рассмотрения. Для более детального изучения данного вопроса необходимо рассмотреть орбитальные взаимодействия в диазониевых солях, аналогично орбитальному анализу в диазониевых катионах (раздел 2.1.1.3). Однако, в виду высокой сложности превращений при дediaзонировании в ДС (как будет показано далее в разделе 2.1.2.2) и сложных орбитальных взаимодействий в ДС, этот анализ требует отдельного масштабного исследования.

Изменение природы противоионов в ряду BF_4^- , HSO_4^- , TfO^- и TsO^- очень мало и нерегулярным образом отражается на структурных параметрах диазониевых солей с одинаковыми арильными радикалами. При этом различные вычисленные параметры показывают разные зависимости влияний указанных противоионов. Так, для бензодиазониевых солей **1** длины связей NN возрастают в ряду $\text{HSO}_4^- \approx \text{TfO}^- < \text{BF}_4^- < \text{TsO}^-$, примерно в той же последовательности падают и частоты ν NN и изменяются индексы Виберга I_{WBI} NN. Однако, длины связей C-N **1-BF4**, **1-HSO4**, **1-TfO** не коррелируют с индексами Виберга I_{WBI} CN. Важно, что для всех диазониевых солей с сульфонатными противоионами независимо от заместителя в бензольном ядре частоты поглощения ν NN оказываются выше, чем для аренидазоний тетрафторборатов (необъяснимым исключением, как уже сказано выше, является сульфат **6-HSO4**), что может указывать на большую реакционную способность сульфонатов в реакциях дediaзонирования.

У диазоний хлоридов также наблюдается сильное удлинение C-N связей сравнительно с диазоний-катионами, но одновременно возрастают расстояния NN и падают частоты поглощения ν NN в спектрах ИК. При этом влияние заместителей в кольце на вычисленные параметры оказывается совсем иным, чем для остальных диазониевых солей. Например, как уже говорилось, в случае диазоний-катионов и диазониевых солей с BF_4^- и RSO_3^- анионами, акцепторные заместители удлиняют связи C-N и сдвигают частоты ν NN в коротковолновую область (электронодонорные заместители вызывают обратные эффекты), но у диазоний-хлоридов подобной регулярности не наблюдается. Напротив, у 4- NO_2 производного **2-Cl** оказываются наиболее низкие частоты поглощения ν NN (таблица 13). Данное несоответствие во влиянии строения на структурные и спектральные параметры диазониевых соединений двух классов (диазониевые соли и диазенилы) указывает на различную природу связи N-N с бензольным ядром.

Еще одним немаловажным критерием «диазониевого» или «диазенильного» строения исследованных соединений являются валентные углы $\text{C}^2\text{-C}^1\text{-C}^6$. Как видно из сравнения таблиц

5 и 13, эти валентные углы для типичных бензолдiazониевых солей **1-BF₄**, **1-HSO₄**, **1-TfO**, **1-TsO** практически одинаковы 124.0-124.3° и не отличаются от значений для бензолдiazоний катиона **1**. Это указывает на то, что противоионы не изменяют электронную природу бензольного ядра исходного ДК. Для diaзенильных фенилпроизводных **1-Cl**, **1-Br**, **1-F**, **1-OH** углы C²-C¹-C⁶ уменьшены до 119.3-122.1° и приближаются к валентному углу C²-C¹-C⁶ у анилина (118.7° по данным расчета b3lyp/aug-cc-pvdz), что еще раз подчеркивает различную электронную природу связей diaзониевой и diaзенильной групп с бензольным ядром.

Другим важным фактором, характеризующим электронное строение diaзониевых солей, является распределение в них электронной плотности в сравнении с diaзоний-катионами. Для оценки этого фактора мы вычислили методом b3lyp/aug-cc-pvdz NBO заряды на атомах C¹, N¹, N² для типичных бензолдiazониевых солей **1-BF₄**, **1-HSO₄**, **1-TfO**, их производных с электроноакцепторной нитро-группой (**2-BF₄**, **2-HSO₄**, **2-TfO**) и электронодонорной метокси-группой (**13-BF₄**, **13-HSO₄**, **13-TfO**), соединений diaзенильной природы **1-Cl**, **1-Br**, **1-F** и промежуточных между diaзенилами и diaзониевыми солями соединений **1-NO₃** и **1-CF₃COO**. В таблице 15 приведены заряды по Малликену, ESP, APT, NBO для этих соединений и бензолдiazоний катиона **1**.

Кроме того, обращает на себя внимание существенные различия зарядов на *орто*-протонах diaзоний-катионов. *Орто*-протоны H², находящиеся в близких контактах к анионам (см. рис. Б.22-27 приложение Б), имеют меньшую электронную плотность в сравнении с *орто*-протонами H⁶. Аналогичная закономерность наблюдается и для зарядов на атомах углерода C², C⁶, связанных с указанными *орто*-протонами. Значения зарядов NBO приведены в таблице 16.

Таблица 15 - Распределение зарядов по Малликену, APT, NBO и ESP на атомах C¹, N¹, N² diaзенилгалогенидов и diaзониевых солей, вычисленные методами b3lyp/aug-cc-pvdz NBO

Соединение	Mulliken C ¹	APT C ¹	NBO C ¹	ESP C ¹	Mulliken N ¹	APT N ¹	NBO N ¹	ESP N ¹	Mulliken N ²	APT N ²	NBO N ²	ESP N ²
1-Cl	0.333 1.207 ^a	0.137 -0.168 ^a	0.042 0.021 ^a	0.561 0.055 ^a	0.091 0.433 ^a	-0.409 0.445 ^a	0.001 0.136 ^a	-0.034 0.470 ^a	-0.480 -0.695 ^a	0.702 0.248 ^a	0.101 0.276 ^a	-0.022 -0.030 ^a
1-Br	0.277 1.093 ^a	0.162 -0.095 ^a	0.049 0.023 ^a	0.383 0.086 ^a	0.060 0.409 ^a	-0.505 0.150 ^a	-0.042 0.123 ^a	0.021 0.422 ^a	-0.487 -0.678 ^a	0.742 0.521 ^a	0.087 0.250 ^a	-0.053 -0.022 ^a
1-F	0.543 0.666 ^a	0.070 0.016 ^a	0.054 0.033 ^a	0.689 0.382 ^a	0.242 0.426 ^a	-0.172 -0.009 ^a	-0.102 0.048 ^a	-0.179 0.171 ^a	-0.406 -0.623 ^a	0.543 0.638 ^a	0.251 0.256 ^a	0.024 0.004 ^a
1-BF₄	1.424 1.441 ^a	-0.153 -0.326 ^a	0.027 0.021 ^a	0.137 0.031 ^a	0.397 0.487 ^a	0.620 1.042 ^a	0.144 0.167 ^a	0.338 0.512 ^a	-0.650 -0.719 ^a	0.014 -0.319 ^a	0.323 0.290 ^a	0.033 -0.032 ^a
2-BF₄	0.702 0.792 ^a	-0.080 -0.191 ^a	0.049 0.048 ^a	0.044 -0.034 ^a	0.445 0.610	0.570 0.950 ^a	0.142 0.171 ^a	0.378 0.548 ^a	-0.657 -0.754 ^a	0.090 -0.211 ^a	0.344 0.328 ^a	0.039 -0.007
13-BF₄	0.732 0.467	-0.393 -0.689 ^a	0.004 0.000 ^a	-0.004 -0.059 ^a	0.408 0.533 ^a	0.852 1.463 ^a	0.136 0.150 ^a	0.405 0.524 ^a	-0.686 -0.771 ^a	-0.159 -0.665	0.296 0.243 ^a	-0.016 -0.079 ^a

Продолжение таблицы 15

Соединение	Mulliken C ¹	APT C ¹	NBO C ¹	ESP C ¹	Mulliken N ¹	APT N ¹	NBO N ¹	ESP N ¹	Mulliken N ²	APT N ²	NBO N ²	ESP N ²
1-HSO₄	1.501	-0.149	0.031	0.025	0.484	0.782	0.166	0.427	-0.695	-0.157	0.301	-0.011
	1.401 ^a	-0.308 ^a	0.021 ^a	0.084 ^a	0.473 ^a	0.983 ^a	0.160 ^a	0.447 ^a	-0.711 ^a	-0.245 ^a	0.292 ^a	-0.001 ^a
2-HSO₄	0.869	-0.023	0.055	-0.096	0.502	0.765	0.163	0.496	-0.681	-0.127	0.311	-0.020
	0.372 ^a	-0.183 ^a	0.047 ^a	-0.017 ^a	0.611 ^a	0.896	0.168 ^a	0.554 ^a	-0.717 ^a	-0.161 ^a	0.327 ^a	-0.012 ^a
13-HSO₄	1.017	-0.405	0.006	-0.289	0.499	0.971	0.156	0.555	-0.761	-0.304	0.278	-0.067
	0.234 ^a	-0.683 ^a	-0.001 ^a	-0.221 ^a	0.533 ^a	1.460 ^a	0.151 ^a	0.613 ^a	-0.750 ^a	-0.647 ^a	0.244 ^a	-0.104 ^a
1-TfO	1.464	-0.174	0.025	0.042	0.484	0.774	0.163	0.429	-0.697	-0.153	0.307	-0.015
	0.995 ^a	-0.325 ^a	0.021 ^a	-0.008 ^a	0.519 ^a	1.031 ^a	0.164 ^a	0.519 ^a	-0.687 ^a	-0.305 ^a	0.290	-0.033 ^a
2-TfO	0.856	-0.078	0.048	0.009	0.505	0.798	0.163	0.446	-0.690	-0.133	0.320	-0.004
	0.344 ^a	-0.185 ^a	0.047 ^a	-0.078 ^a	0.612 ^a	0.918 ^a	0.168 ^a	0.570 ^a	-0.716 ^a	-0.180 ^a	0.327 ^a	0.001 ^a
13-TfO	0.954	-0.424	0.000	-0.099	0.494	0.981	0.152	0.477	-0.749	-0.322	0.278	-0.054
	0.715 ^a	-0.688 ^a	-0.004 ^a	-0.081 ^a	0.494 ^a	1.455 ^a	0.150 ^a	0.548 ^a	-0.754 ^a	-0.651 ^a	0.244 ^a	-0.088 ^a
1-TsO	0.453	0.189	0.048	0.499	0.182	-0.602	-0.032	-0.107	-0.348	1.022	0.239	0.120
	0.799 ^a	0.321 ^a	0.020 ^a	-0.004 ^a	0.536 ^a	1.056 ^a	0.166 ^a	0.520 ^a	-0.680 ^a	-0.313 ^a	0.288 ^a	-0.038 ^a
1-NO₃	0.892	-0.086	0.047	0.013	0.475	0.567	0.093	0.417	-0.662	0.028	0.236	-0.080
	1.185 ^a	-0.331	0.020	0.141	0.486	1.092	0.166	0.414	-0.713	-0.339	0.283	-0.006
1-CF₃COO	1.027	-0.119	0.060	-0.071	0.478	1.040	0.129	0.590	-0.740	-0.362	0.211	-0.155
	1.141 ^a	-0.319 ^a	0.015 ^a	0.056 ^a	0.522 ^a	1.022 ^a	0.166 ^a	0.512 ^a	-0.714 ^a	-0.299 ^a	0.290 ^a	-0.033 ^a
1	1.341	-0.259	0.013	0.115	0.411	0.786	0.133	0.378	-0.660	-0.197	0.298	0.038
	1.392 ^a	-0.350 ^a	0.022 ^a	0.118 ^a	0.478 ^a	1.084 ^a	0.162 ^a	0.453 ^a	-0.725	-0.367 ^a	0.286 ^a	-0.002 ^a

^a водный раствор (CPCM)Таблица 16 - Эффективные заряды NBO *орто*-атомов углерода C², C⁶ и связанных с ними протонов H² и H⁶ рассчитанные методами DFT B3LYP/G в базисах aug-cc-pVDZ и 6-31G(d,p)

ДС	q C ²	q C ⁶	q H ²	q H ⁶
1-Cl	-0.184	-0.171	0.372	0.262
	-0.194 ^a	-0.195 ^a	0.288 ^a	0.263 ^a
	-0.153 ^b	-0.171 ^b	0.286 ^b	0.276 ^b
1-BF₄	-0.125	-0.172	0.314	0.257
	-0.143 ^a	-0.189 ^a	0.322 ^a	0.269 ^a
	-0.145 ^b	-0.147 ^b	0.284 ^b	0.278 ^b
1-HSO₄	-0.144	-0.165	0.303	0.258
	-0.157 ^a	-0.205 ^a	0.322 ^a	0.269 ^a
	-0.149 ^b	-0.149 ^b	0.287 ^b	0.277 ^b
1-TfO	-0.145	-0.164	0.303	0.259
	-0.145 ^a	-0.184 ^a	0.315 ^a	0.270 ^a
	-0.149 ^b	-0.148 ^b	0.286 ^b	0.277 ^b
1-TsO	-0.175	-0.180	0.285	0.285
	-0.160 ^a	-0.202 ^a	0.311 ^a	0.264 ^a

^a - в базисе 6-31G(d,p); ^b - в водной среде (CPCM); атом H⁶ взаимодействует с анионом X⁻.Взаимодействия *орто*-протонов H² с противоионами, хорошо объясняется близкими

контактами анионов с протонами H^2 (рисунки Б.22-27 в приложении Б, таблица 14). При этом, различия в зарядовой плотности протонов H^2 и H^6 нивелируются в водной среде сравнительно с газовой фазой, что вполне объяснимо, поскольку в водной среде дистанции H^2 ----анион становятся больше, что видно из рисунков Б.22-27 (приложение Б). Можно отметить, что снижение зарядовой плотности на атоме H^2 характерно и для хлоридной соли **1-Cl**, хотя последняя существует в газовой фазе в диазенильной, но не diaзониновой форме, как показано выше.

Важно, что описанные зарядовые и пространственные взаимодействия анионов с протонами H^2 могут обеспечивать перенос избыточной электронной плотности аниона на diaзоний-катион через протон H^2 , что является дополнительным фактором стабилизации diaзониновых солей.

Для определения влияния diaзониновой составляющей на распределение электронной плотности в анионах мы вычислили заряды для изолированных анионов и тех же анионов, связанных с бензодиазоний катионом (таблица 17). Из таблицы 15 следует, что конъюгация анионов с бензодиазоний катионом сильно возмущает зарядовую плотность на атомах C^1 , N^1 , N^2 в сравнении с diaзоний-катионом **1** у diaзенильных производных **1-Cl**, **1-Br**, **1-F** и – относительно слабо у diaзониновых солей **1-BF4**, **1-HSO4**, **1-TfO** согласно всем четырем типам вычисленных зарядов. Эта закономерность вполне ожидаема, поскольку в **1-Cl**, **1-Br**, **1-F** анионы связаны с атомом азота ковалентно и приводят к сильным искажениям в строении diaзониновой группы (таблица 13, рисунок Б.21а приложение Б), а в солях **1-BF4**, **1-HSO4**, **1-TfO** реализуются более слабые ионные взаимодействия с diaзониновым катионом и сохраняются ключевые признаки строения diaзониновой группы (таблица 13, рисунки Б.22-27 приложение Б). При этом есть различия в направлении изменения электронной плотности для разных типов зарядов. Так, в сравнении с diaзоний-катионом электронное распределение в молекулах diaзенилов **1-Cl**, **1-Br**, **1-F** на атомах C^1 , N^1 , N^2 меняется следующим образом.

C^1 : электронная плотность повышается по Малликену и ESP, но падает по APT и NBO.

N^1 : вычисления предсказывают сильный рост электронной плотности по Малликену, ESP, APT, NBO.

N^2 : падение электронной плотности по Малликену, APT, ESP и слабое возрастание по NBO.

Для diaзониновых солей **1-BF4**, **1-HSO4**, **1-TfO** наблюдаются следующие закономерности в изменениях зарядов на атомах C^1 , N^1 , N^2 .

C^1 : падение электронной плотности по Малликену, APT, NBO и ESP для **1-BF4**, кроме сульфонатных солей **1-HSO4**, **TfO**, у которых заряды ESP, напротив, слегка возрастают.

N^1 : заряды падают для **1-HSO₄**, **1-TfO** по Малликену, ESP, NBO, но возрастают по APT. В случае **1-BF₄** наблюдается рост электронной плотности по Малликену, APT, и ESP, но падение по NBO зарядам. Из этого следует, что только заряды APT однотипным образом отражают изменения электронной плотности во всем ряду диазониевых солей **1-BF₄**, **1-HSO₄**, **1-TfO**.

N^2 : возрастание электронной плотности у **1-HSO₄**, **1-TfO** по Малликену, APT и ESP, но ее падение по NBO. Для **1-BF₄** электронная плотность возрастает только по ESP, и падает по другим типам зарядов. В этом случае мы видим совпадение направленности изменений зарядов в диазониевых солях лишь по ESP. Следует при этом оговориться, что в целом для диазониевых солей изменения зарядов сравнительно с изолированным диазоний-катионом очень малы. Тем не менее, нельзя не обратить внимание на то, что по всем типам вычисленных зарядов электронная плотность на атоме N^1 у сульфонатных солей **1-HSO₄**, **1-TfO** оказывается ниже, чем у **1-BF₄**, а для атома N^2 , напротив, выше.

В целом, изменения зарядов в бензолдиазониевом катионе при контакте с анионами не могут быть однозначно интерпретированы, т.к. ни один из типов зарядов не отражает в явной форме перенос заряда с аниона на бензолдиазоний-катион и отсутствует их связь с другими вычисленными параметрами (таблица 13). Также довольно неопределенны закономерности по влиянию заместителей NO_2 и MeO в бензольном ядре на рассматриваемые заряды. Так, донорный заместитель в **13-BF₄**, **13-HSO₄**, **13-TfO** повышает электронную плотность на атомах C^1 и N^2 относительно **1-BF₄**, **1-HSO₄**, **1-TfO** по всем типам зарядов, как и в изолированном 4-метоксибензолкатионе (таблица 8). В то же время акцепторный заместитель NO_2 в **2-BF₄** влияет на заряды атомов C^1 , N^1 , N^2 качественно таким же образом, как в диазониевом катионе **2** (таблица 8), предсказывая повышение или снижение электронной плотности на атомах в зависимости от типа вычисляемого заряда (таблица 8). Изменение зарядов 4-нитробензолдиазоний сульфонатов **2-HSO₄**, **2-TfO** относительно **1-HSO₄**, **1-TfO** в меньшей мере повторяют изменения зарядов в диазоний-катионе **2** сравнительно с незамещенным катионом **1** (таблица 8).

Приведенные результаты и заключения носят лишь некий феноменологический характер и не дают новой информации о структуре диазониевых солей, в отличие от других вычисленных квантово-химических параметров (таблица 13). Причина этого состоит во влиянии на зарядовую плотность многих факторов, часть из которых действует разнонаправленно. Например, координация диазоний-катионов с анионами вызывает, по крайней мере, два эффекта, противоположным образом действующих на изменения зарядов атомов N^1 и N^2 . Действительно, анион выступает по отношению к диазониевой группе

донором, повышающим электронную плотность на атомах азота, но параллельно ослабляется донорный же эффект бензольного ядра. Это, конечно, упрощенная модель, но она позволяет рационально объяснить нерегулярные изменения зарядов как под влиянием анионов, так и заместителей в бензольном ядре диазониевых солей. К этому следует добавить, что используемые типы зарядов основаны на различных квантово-химических принципах и физических моделях.

Более однозначная и важная для понимания электронного строения диазониевых солей информация получена из сравнений зарядов на атомах свободных анионов Br^- , Cl^- , F^- , NO_3^- , CF_3CO_2^- , BF_4^- , HSO_4^- , TfO^- , TsO^- и тех же анионов, связанных с диазоний катионами, в газовой фазе и в воде (таблица 17). Анализ полученных значений зарядов приводит к нескольким важным заключениям относительно степени переноса заряда с аниона на диазоний-катион.

Таблица 17 - Заряды e по Малликену, APT, NBO и ESP на атомах свободных анионов и анионов, связанных с диазоний катионами и степени переноса заряда с анионов на диазоний-катионы Δe

Анион и связанный анион	Mulliken	APT	NBO	ESP
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+ \text{F}^-$ 1-F	-0.450, $\Delta e=55.0\%$ -0.703, $\Delta e=29.7\%$ ^a	-0.660, $\Delta e=44\%$ -1.079, $\Delta e=-0.79\%$ ^a	-0.445, $\Delta e=55.5\%$ -0.720, $\Delta e=28\%$ ^a	-0.324, $\Delta e=67.6\%$ -0.677, $\Delta e=32.3\%$ ^a
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+ \text{Cl}^-$ 1-Cl	-0.281, $\Delta e=71.9\%$ -0.885, $\Delta e=11.5\%$ ^a	-0.669, $\Delta e=33.1\%$ -1.097, $\Delta e=-9.7\%$ ^a	-0.381, $\Delta e=61.9\%$ -0.911, $\Delta e=8.9\%$ ^a	-0.360, $\Delta e=64\%$ -0.896, $\Delta e=10.4\%$ ^a
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+ \text{Br}^-$ 1-Br	-0.253, $\Delta e=74.7\%$ -0.839, $\Delta e=16.1\%$ ^a	-0.628, $\Delta e=37.2\%$ -1.112, $\Delta e=-11.2\%$ ^a	-0.342, $\Delta e=65.8\%$ -0.868, $\Delta e=13.2\%$ ^a	-0.334, $\Delta e=66.6\%$ -0.868, $\Delta e=13.2\%$ ^a
BF_4^-	B 0.179; F -0.295(4) B 1.120; F - 0.530(4) ^a	B 1.683; F -0.671(4) B 2.217; F -0.804 ^a	B 1.412; F -0.603(4) B 1.489; F 0.622 ^a	B 0.731; F -0.433(4) B 1.021; F - 0.505(4) ^a
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+ \text{BF}_4^-$ 1-BF4	B 1.501; F -0.647, -0.610, -0.569, - 0.538, $\Delta e=13.7\%$ B 1.396; F -0.613, -0.592(2), -0.571, $\Delta e=2.8\%$ ^a	B 1.753; F -0.704, -0.694, -0.690, - 0.679, $\Delta e=-1.4\%$ B 2.235; F -0.852, -0.821, -0.814, - 0.799, $\Delta e=-5.1\%$ ^a	B 1.496; F -0.630, -0.629, -0.595, - 0.580, $\Delta e=6.2\%$ B 1.493; F -0.625, -0.624, -0.616, - 0.615, $\Delta e=1.3\%$ ^a	B 0.905; F -0.453, -0.434, -0.423, - 0.420, $\Delta e=17.5\%$ B 0.951; F -0.483, -0.481, -0.479, - 0.472, $\Delta e=3.6\%$ ^a
4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+$ BF_4^- 2-BF4	B 1.499; F -0.659, -0.609, -0.564, - 0.531, $\Delta e=13.6\%$ B 1.422; F -0.648, -0.61, -0.584, -0.575 $\Delta e=0.5\%$ ^a	B 1.747; F -0.705, -0.701, -0.69, -0.675, $\Delta e=-2.4\%$ B 2.231, F -0.855, -0.828, -0.813, - 0.795, $\Delta e=-6.0\%$ ^a	B 1.496; F -0.629, -0.627, -0.59, -0.576, $\Delta e=7.4\%$ B 1.494; F -0.627, -0.626, -0.615, - 0.614, $\Delta e=1.2\%$ ^a	B 0.881; F -0.445, -0.424, -0.409, - 0.405, $\Delta e=19.8\%$ B 0.910; F -0.471, -0.47, -0.467, -0.459, $\Delta e=4.3\%$ ^a

Продолжение таблицы 17

Анион и связанный анион	Mulliken	APT	NBO	ESP
4- MeOC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ BF ₄ ⁻ 13-BF4	B 1.515; F -0.66, -0.624, -0.578, -0.54, Δe=11.3% B 1.445; F -0.633, -0.606, -0.597, - 0.588, Δe=2.1% ^a	B 1.771; F -0.715, -0.702, -0.694, - 0.686, Δe=-2.6% B 2.246; F -0.849, -0.841, -0.812, - 0.808 ^a , Δe=-6.4%	B 1.497; F -0.632, -0.627, -0.597, - 0.583, Δe=5.8% B 1.496; F -0.628, -0.619, -0.618, - 0.617, Δe=1.4% ^a	B 0.929; F -0.469, -0.448, -0.428, - 0.427, Δe=15.7% B 0.949; F -0.485, -0.481, -0.48, -0.477, Δe=2.6% ^a
HSO ₄ ⁻	S 2.096; O -0.867(2), -0.844, -0.582; H 0.063 S 2.114; O -0.885(2), -0.873, -0.592; H 0.121 ^a	S 2.292; O -0.903(2), -0.869, -0.827, H 0.211 S 3.049; O -1.128 (2), -1.096 -1.016; H 0.319 ^a	S 2.484; O -1.010(2), -0.995, -0.949, H 0.479 S 2.500; O -1.023(2), -1.022, -0.947; H 0.514 ^a	S 1.184; O -0.655(2), -0.599, -0.621, H 0.347 S 1.090; O -0.645(2), -0.613, -0.611; H 0.424 ^a
C ₆ H ₅ N ₂ ⁺ SO ₄ H ⁻ 1-HSO4	S 2.207; O -0.904, -0.897, -0.867, - 0.573, H 0.114, Δe=8.0% S 2.255, O -0.917, -0.915, -0.902, - 0.594; H 0.121, Δe=5.0% ^a	S 2.155; O -0.877, -0.876, -0.807, - 0.818, H -0.269, Δe=5.0% S 3.055, O -1.189, -1.125, -1.122, - 1.029; H 0.326, Δe=- 8.4% ^a	S 2.496; O -1.028, -1.011, -0.985, - 0.915, H 0.509, Δe=6.6% S 2.507; O -1.024, -1.019, -1.014, - 0.942; H 0.517, Δe=2.5% ^a	S 1.028; O -0.567, -0.564, -0.512, - 0.554, H 0.384, Δe=21.5% S 1.060; O -0.632, -0.631, -0.589, - 0.592; H 0.424, Δe=4% ^a
4- NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ HSO ₄ ⁻ 2-HSO4	S 2.217; O -0.922, -0.881, -0.86, -0.57; H 0.118, Δe=10.2% S 2.252; O -0.934, -0.927, -0.895, - 0.577; H 0.109, Δe=2.8% ^a	S 2.128; O -0.931, -0.806, -0.782, - 0.831; H 0.278, Δe=5.6% S 3.076; O -1.188, -1.165, -1.134, -1.02; H 0.33, Δe=-10.1% ^a	S 2.497; O -1.015, -1.001, -0.976, - 0.907; H 0.512, Δe=11% S 2.511; O -1.031, -1.016, -1.01, -0.941; H 0.518, Δe=3.1% ^a	S 0.954; O -0.525, -0.518, -0.514, - 0.517; H 0.381, Δe=19.8% S 1.034; -0.624, -0.613, -0.578, - 0.591; H 0.429, Δe=5.7% ^a
MeOC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ HSO ₄ ⁻ 13-HSO4	S 2.203; O -0.905, -0.901, -0.874, - 0.568; H 0.104, Δe=8.7% S 2.34; O -0.948, -0.941, -0.911, - 0.627; H 0.131, Δe=4.4% ^a	S 2.15; O -0.894, -0.845, -0.807, - 0.819; H 0.263, Δe=4.8% S 3.076; O -1.201, -1.162, -1.102, - 1.017; H 0.323, Δe=- 8.3% ^a	S 2.496; O -1.032, -1.013, -0.989, - 0.916; H 0.505, Δe=5.1% S 2.511; O -1.032, -1.018, -1.012, - 0.943; H 0.516, Δe=2.2% ^a	S 1.003; O -0.571, -0.564, -0.511, - 0.549; H 0.382, Δe=19% S 1.051; O -0.633, -0.632, -0.594, - 0.584; H 0.417, Δe=2.5% ^a
TfO ⁻	S 2.084; O -0.900(2), -0.899, C 0.926, F -0.437(3) S 2.069; O -0.928 ^a	S 1.969; O -0.868, -0.867(2), C 1.393, F -0.587, -0.586(2) S 2.602; O -1.103 ^a	S 2.282; O -0.993(3); C 0.873; F -0.392(3) S 2.271; O -1.010 ^a	S 0.981; O -0.598(2), -0.597; C 0.390; F -0.194(2), -0.191 S 0.934; O 0.608(2), -0.607 ^a

Продолжение таблицы 17

Анион и связанный анион	Mulliken	APT	NBO	ESP
$C_6H_5N_2^+ TfO^-$ 1-TfO	S 2.098; O -0.961, -0.945, -0.913; C 1.117; F -0.470, - 0.435, -0.426, $\Delta e=6.5\%$ S 2.409; O -1.014, -1.011, -0.993; C 1.034; F -0.451, - 0.441, -0.438, $\Delta e=9.5\%$ ^a	S 1.780; O -0.888, -0.873, -0.775; C 1.501; F -0.576, -0.569, -0.558, $\Delta e=4.2\%$ S 2.615, O -1.158, -1.152, -1.109; C 1.820; -0.701(2), -0.697, $\Delta e=-8.3\%$ ^a	S 2.255; O -1.024, -1.011, -0.959; C 0.909, F -0.374, -0.369(2), $\Delta e=5.8\%$ S 2.278; O -1.019, -1.1005, -1.0; C 0.895; F -0.376(2), - 0.375, $\Delta e=2.2\%$ ^a	S 0.776; O -0.527, -0.499, -0.481; C 0.282, F -0.128, -0.122, -0.118, $\Delta e=18.3\%$ S 0.879; O -0.586, -0.575, -0.574; C 0.345; F -0.15, - 0.147, -0.143, $\Delta e=20.8\%$ ^a
4- $NO_2C_6H_4N_2^+$ TfO^- 2-TfO	S 2.061; O -0.969, -0.939, -0.902; C 1.136; F -0.461, - 0.43, -0.423, $\Delta e=7.3\%$	S 1.743; O -0.92, -0.853, -0.759; C 1.542; F -0.584, - 0.568, -0.563, $\Delta e=3.8\%$	S 2.249; O -1.02, -1.005, -0.953; C 0.915; F -0.371, -0.366, -0.365, $\Delta e=8.4\%$ ^a	S 0.713; O -0.52, -0.489, -0.455; C 0.396; F -0.149, -0.145, -0.139, $\Delta e=27.3\%$
4- $MeOC_6H_4N_2^+$ TfO^- 13-TfO	S 2.071; O -0.961, -0.945, -0.913; C 1.122; F -0.465, - 0.437, -0.431, $\Delta e=4.1\%$ S 2.192; O -0.953, -0.952, -0.92; C 1.014; F -0.45, - 0.446, -0.421, $\Delta e=6.4\%$ ^a	S 1.765; O -0.88, -0.852, -0.772; C 1.495; F -0.576, - 0.569, -0.562, $\Delta e=4.8\%$ S 2.654; O -1.215, -1.105(2); C 1.824; F -0.711, -0.702(2), $\Delta e=-6.2\%$ ^a	S 2.257; O -1.024, -1.011, -0.965; C 0.906; F -0.375, -0.371, - 0.37, $\Delta e=4.7\%$ S 2.279; O -1.019, - 1.005, -1.004; C 0.896; F - 0.376(3), $\Delta e=1.9\%$ ^a	S 0.774; O -0.539, -0.506, -0.489; C 0.365; F -0.15, - 0.148, -0.144, $\Delta e=16.3\%$ S 0.919; O -0.637, -0.605, -0.598; C 0.431; F -0.177, -0.168, -0.163, $\Delta e=0.2\%$ ^a
NO_3^-	N 1.061; O -0.687(3) N 1.139; -0.713(3) ^a	N 1.467; O -0.822 (3) N 1.954; O -0.986(2), -0.981 ^a	N 0.706, O -0.569(3) N 0.710; O - 0.570(3) ^a	N 1.042; O -0.681(2), -0.680 N 0.998; O -0.667(2), -0.664 ^a
$C_6H_5N_2^+ NO_3^-$ 1-NO3	N 0.975; O -0.601, -0.563, -0.506 $\Delta e=$ 30.5% N 1.079; O -0.707, -0.684, -0.602, $\Delta e=8.6\%$ ^a	N 1.354; O -0.814, -0.707, -0.662, $\Delta e=17.1\%$ N 1.993, O -1.067, -1.015, -1.013, $\Delta e=-10.2\%$ ^a	N 0.729; O -0.563, -0.476, -0.414, $\Delta e=27.6\%$ N 0.720; O -0.579, -0.556, -0.547, $\Delta e=3.8\%$ ^a	N 0.849; O -0.533, -0.483, -0.472, $\Delta e=36.1\%$ N 1.019; O -0.671, -0.655(2), $\Delta e=3.8\%$ ^a
4- $NO_2C_6H_4N_2^+$ NO_3^- 1-NO3	N 1.122; O -0.612, -0.615, -0.559 $\Delta e=33.6\%$ N 1.094; O -0.646, -0.746, -0.678, $\Delta e=2.4\%$ ^a	N 1.355; O -0.639, -0.751, -0.780 $\Delta e=17.5\%$ N 1.982; O -1.050, -1.012, -1.035, $\Delta e=-11.5\%$ ^a	N 0.718; O -0.491, -0.391, -0.508 $\Delta e=$ 32.8% N 0.720; O -0.577, -0.542, -0.557, $\Delta e=4.4\%$ ^a	N 0.870; O -0.493, -0.459, -0.521 $\Delta e=36.1\%$ N 0.985; O -0.651, -0.640, -0.652, $\Delta e=4.2\%$ ^a

Продолжение таблицы 17

Анион и связанный анион	Mulliken	APT	NBO	ESP
4- MeOC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ NO ₃ ⁻ 1-NO3	N 1.117; O -0.634, -0.636, -0.577 Δe= 27.0% N 1.095; O -0.775, -0.615, -0.686, Δe=1.9% ^a	N 1.403; O -0.806, -0.650, -0.821 Δe= 12.6% N 1.972; O -1.007, -1.042, -1.015, Δe=-9.2% ^a	N 0.712; O -0.426, -0.515, -0.548 Δe= 22.3% N 0.718; O -0.550, -0.575, -0.559, Δe=3.4% ^a	N 0.907; O -0.501, -0.545, -0.581 Δe= 28.0% N 1.005; O -0.652, -0.665, -0.666, Δe=2.2% ^a
CF ₃ COO ⁻	O -0.635, -0.617; C 1.284, 0.375; F - 0.479, -0.464(2)	O -0.931, -0.920; C 1.48, 1.139; F -0.596, -0.586(2)	O -0.771, -0.766; C 1.012, 0.731; F - 0.404(2), -0.398	O -0.749, -0.744; C 0.767, 0.516; F - 0.266, -0.262(2)
C ₆ H ₅ N ₂ ⁺ CF ₃ COO ⁻ 1-CF3COO	O -0.580, -0.571; C 1.615, 0.217; F - 0.475, -0.467, -0.463, Δe=27.6% O -0.688, -0.651; C 1.526, 0.279; F - 0.499, -0.469, -0.468, Δe=3.0% ^a	O -0.952, -0.741; C 1.654, 0.887; F -0.61, -0.573, -0.571, Δe=9.4 % O -1.164, -1.163; C 1.865, 1.429; -0.693, -0.681(2), Δe=- 8,8% ^a	O -0.71, -0.694; C 1.053, 0.739; F - 0.378, -0.377, -0.37, Δe=26.3% O -0.795, -0.771; C 1.026, 0.742; F - 0.389, -0.388, -0.384, Δe=4.1% ^a	O -0.633, -0.599; C 0.696, 0.444; F - 0.202, -0.199, -0.19, Δe=31.7% O -0.76, -0.754; C 0.753, 0.493; F - 0.235, -0.231, -0.23, Δe=3.6 ^a
TsO ⁻	S 2.302 O -1.030, -0.975	S 2.100 O -0.940, 0.918	S 2.344 O -1.023(2), - 1.015(1)	S 1.038 O -0.641(2), - 0.637(1)
C ₆ H ₅ N ₂ ⁺ TsO ⁻ 1-TsO	Σ= -0.400; Δe= 60.0% Σ= -0.904; Δe= 9.6% ^a	Σ= -0.869; Δe= 13.1% Σ= -1.103; Δe=- 10.3% ^a	Σ= -0.546; Δe= 45.3% Σ= -0.973; Δe= 2.7% ^a	Σ= -0.461; Δe= 53.9% Σ= -0.952; Δe= 4.8% ^a
4- NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ TsO ⁻ 2-TsO	Σ= -0.249; Δe= 75.1% Σ=-0.880; Δe= 12.0% ^a	Σ= -0.478; Δe= 52.2% Σ= -1.096; Δe=- 9.6% ^a	Σ= -0.196; Δe= 80.4% Σ= -0.974; Δe= 2.6% ^a	Σ= -0.146; Δe= 85.4% Σ= -0.938; Δe= 6.2% ^a
4- MeOC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ TsO ⁻ 13-TsO	Σ= -0.670; Δe= 33.0% Σ= -0.924; Δe= 7.6% ^a	Σ= -1.042; Δe=-4.2% Σ= -1.096; Δe=- 9.6% ^a	Σ= -0.881; Δe= 11.9% Σ= -0.973; Δe= 2.7% ^a	Σ= -0.794; Δe= 20.6% Σ=-0.968; Δe=3.2% ^a

^a водный раствор (CPCM)

Степень переноса заряда (Δe, %) определена из разницы зарядов в свободных и связанных анионах, для многоатомных анионов в расчет бралась сумма зарядов всех атомов. Вычисленные величины Δe показывают ожидаемое снижение зарядов анионов при образовании связи с диазониевыми катионами по всем типам зарядов, кроме АРТ. Повышение зарядов АРТ анионов в результате контакта с диазониевыми катионами лишено физического смысла, следовательно, АРТ заряды не могут быть использованы для оценки степени переноса заряда в исследуемых

нами межмолекулярных взаимодействиях. Причины этого требуют специальных исследований, и мы не будем далее рассматривать этот тип зарядов.

Падение же зарядов по Малликену, NBO и ESP для диазониевых солей оказываются существенно малым по сравнению с диазенилами **1-F**, **1-Cl**, **1-Br**, что хорошо согласуется с ковалентным, но не ионным связыванием галогенидов с диазониевой группой, что обсуждалось выше. Степень переноса зарядов Δe при контакте анионов с диазоний катионами зависит от природы аниона и диазониевого катиона, а также и типа вычисляемого заряда. Наибольшую степень переноса заряда в газовой фазе предсказывают расчеты ESP, согласно которым для бензолдиазониевых солей с разными анионами Δe падает в следующем порядке: **1-HSO₄** 21.5%, **1-BF₄** 17.5%, **1-TfO** 16.3%. Наименьший перенос зарядов дают расчеты NBO, которые, однако, показывают тот же порядок изменений Δe : **1-HSO₄** 6.6%, **1-BF₄** 6.2%, **1-TfO** 5.8%. Порядок изменений величин Δe по Малликену оказывается следующим: **1-BF₄** 13.7%, **1-HSO₄** 8.0%, **1-TfO** 6.5%. Во всех случаях наименьшая степень переноса заряда у ДС с трифлатным анионом **1-TfO**. Важно, что это обстоятельство полностью согласуется с вычисленными структурными параметрами соли **1-TfO** (таблица 13), 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 ν NN. Другими словами, диазониевая группа **1-TfO** в результате наименьшего переноса заряда с аниона наиболее близка к свободному диазоний-катиону **1**.

Влияние акцепторного и донорного заместителей в солях **2-BF₄**, **2-HSO₄**, **2-TfO** и **13-BF₄**, **13-HSO₄**, **13-TfO** на величины Δe в целом подтверждает, что измеренные значения отражают степень переноса заряда. Действительно, акцепторный заместитель NO₂ повышает электронный дефицит в 4-нитробензолдиазоний катионе **2** и, следовательно, является более электрофильным и сильнее взаимодействующим с анионом, чем незамещенный ДК **1**. Донорный эффект MeO наоборот частично компенсирует недостаток заряда в диазоний-катионе **13** и должен снижать степень переноса заряда с аниона. В полном соответствии с этим, для всех типов зарядов степень переноса заряда (Δe) для **2-BF₄**, **2-HSO₄**, **2-TfO** оказывается выше, чем для **13-BF₄**, **13-HSO₄**, **13-TfO** (таблица 17). Как и следовало ожидать, в большинстве случаев незамещенные соли **1-HSO₄**, **1-BF₄**, **1-TfO** по величине Δe расположены между **2-BF₄**, **2-HSO₄**, **2-TfO** и **13-BF₄**, **13-HSO₄**, **13-TfO**. Исключения прослеживаются только в расчетах по Малликену для солей **1-BF₄** и **2-BF₄**, значения Δe для которых почти одинаковы и составляют 13.7 и 13.6 соответственно. Другое исключение показывают по данным Малликеновских зарядов соли **1-HSO₄** ($\Delta e=8.0\%$) и **13-HSO₄** ($\Delta e=8.7$), а по расчетам ESP - соли **1-HSO₄** ($\Delta e=21.5\%$) и **2-HSO₄** ($\Delta e=19.8$). Возможной причиной кажущихся аномалий является то, что в

этих случаях вычисленные величины Δe очень близки между собой.

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 (таблица 17). Снижение Δe при переходе от газовой фазы к воде характерно для всех исследованных диазониевых солей и хорошо согласуется с увеличением межатомных расстояний диазониевый катион-анион (таблица 13).

Мы вычислили энергии сольватации в воде исследуемых соединений (таблица 18). Из приведенных данных следует, что по величине $\Delta G_{\text{сольв}}$ все диазосоединения четко распадаются на три группы в соответствии с преимущественно ковалентной и ионной природой. К первой относятся ковалентные диазенилы **1-OH**, **1-Cl**, **1-Br**, **1-F** с малыми энергиями сольватации (18.24-59.12 кДж/моль), вторую группу составляют диазониевые соли **1-BF₄**, **1-HSO₄**, **1-TfO** с наибольшими энергиями (106.23-117.65 кДж/моль). Имеется и промежуточная группа соединений **1-NO₃**, **1-CF₃COO** с $\Delta G_{\text{сольв}}$ 88.45-102.30 кДж/моль. Как показано выше, те же три группы диазосоединений выделяются по структурным параметрам и величинам Δe . Следует отметить, что выигрыш в энергиях сольватации для соединений **1-Cl**, **1-NO₃**, **1-CF₃COO** отражает переход их из ковалентного в частично ионные диазониевые состояния.

Для понимания реакционной способности диазониевых солей в растворах чрезвычайно важно знать степень их диссоциации в различных средах. Как ни странно, но несмотря на долгую историю диазониевых солей, надежных количественных или расчетных данных о диссоциации диазониевых солей в литературе не имеется. Полагают, что диазониевые соли полностью диссоциированы в растворах и относятся к сильным электролитам [1]. Это заключение верно в отношении известных диазониевых солей, прежде всего диазоний хлоридов, и водных растворов. Собственно говоря, химики преимущественно и работали с такими системами. Однако с появлением диазониевых солей, растворимых не только в воде, но и в органических растворителях, например, диазоний тозилатов и трифлатов [40, 41] вопрос о диссоциации диазониевых солей приобретает особую важность. Дело в том, что если диазониевые соли в растворах не полностью диссоциированы, то в реакции могут вступать не только «свободные» или сольватированные диазониевые катионы, как полагают априори, но и не диссоциированные соли. А последние должны иметь иную реакционную способность и даже, возможно, несколько иные химические свойства. Эти аргументы делают очень актуальным расчеты термодинамики диссоциации диазониевых солей и определение влияния их строения на этот параметр.

Таблица 18 - Энергии сольватации диазенильных и диазониевых соединений в воде, $\Delta G_{\text{сольв}}$, кДж/моль методом b3lyp/aug-cc-pvdz в воде (модель CPCM)

Диазониевая соль	$-\Delta G_{\text{сольв}}$ кДж/моль	Диазониевая соль	$-\Delta G_{\text{сольв}}$ кДж/моль
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+ \text{OH}^-$ 1-OH	18.66	$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{NO}_3^-$ 2-NO3	113.61
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+ \text{F}^-$ 1-F	39.03	$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{HCO}_2^-$ 2-CHO2	54.84
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+ \text{Cl}^-$ 1-Cl	59.46	$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{AcO}^-$ 2-AcO	40.15
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+ \text{Br}^-$ 1-Br	52.39	$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{CF}_3\text{COO}^-$ 2-CF3COO	92.88
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+ \text{BF}_4^-$ 1-BF4	118.26	$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{TfO}^-$ 2-TfO	117.67
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+ \text{HSO}_4^-$ 1-HSO4	117.03	$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{TsO}^-$ 2-TsO	109.15
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+ \text{NO}_3^-$ 1-NO3	100.98	$4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{HO}^-$ 13-OH	23.35
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+ \text{HCO}_2^-$ 1-CHO2	66.27	$4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{F}^-$ 13-F	49.79
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+ \text{AcO}^-$ 1-AcO	55.66	$4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{Cl}^-$ 13-Cl	76.36
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+ \text{CF}_3\text{COO}^-$ 1-CF3COO	91.31	$4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{Br}^-$ 13-Br	68.61
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+ \text{TfO}^-$ 1-TfO	109.90	$4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{BF}_4^-$ 13-BF4	127.41
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+ \text{TsO}^-$ 1-TsO	112.91	$4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{HSO}_4^-$ 13-HSO4	120.93
$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{HO}^-$ 2-OH	33.30	$4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{NO}_3^-$ 13-NO3	116.88
$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{F}^-$ 2-F	41.77	$4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{HCO}_2^-$ 13-CHO2	80.54
$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{Cl}^-$ 2-Cl	56.61	$4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{AcO}^-$ 13-AcO	65.89
$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{Br}^-$ 2-Br	51.09	$4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{CF}_3\text{COO}^-$ 13-CF3COO	97.82
$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{BF}_4^-$ 2-BF4	124.80	$4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{TfO}^-$ 13-TfO	115.83
$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{HSO}_4^-$ 2-HSO4	117.91	$4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{TsO}^-$ 13-TsO	127.09

С этой целью мы впервые вычислили свободные энергии диссоциации исследуемых диазониевых солей и диазенильных производных в газовой фазе (ΔG) и водном растворе ($\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}$) методом b3lyp/aug-cc-pvdz в модели CPCM по реакции $\text{ArN}_2^+ \text{X}^- \rightleftharpoons \text{ArN}_2^+ + \text{X}^-$

Вычисленные значения энергий диссоциации в воде согласуются с известными данными о том, что в этой полярной среде диазониевые соли полностью диссоциированы и, следовательно, вступают в реакции в форме сольватированных диазоний-катионов. Исключением выступает диазенил фторид $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+ \text{F}^-$ **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-BF4**, **1-HSO4**, **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 83.68 кДж/моль) ниже и располагаются в следующей последовательности: $BF_4^- > HSO_4^- > TfO^-$. Донорные и акцепторные 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 (соединения **1-BF4** и **1-HSO4** с **2-BF4** и **2-HSO4**), а электронодонорные, напротив, снижают (соединения **1-BF4**, **1-HSO4** и **13-BF4**, **16-BF4**, **1-HSO4** и **13-HSO4**, **16-HSO4**).

Таблица 19 - Свободные энергии диссоциации диазониевых солей в газовой фазе и воде по методу b3lyp/aug-cc-pvdz и модели CPCM, кДж/моль

ДС	ΔG	ΔG_{H_2O}	ДС	ΔG	ΔG_{H_2O}
1-F	523.36	2.06	2-TsO	367.61	-20.03
1-Cl	428.13	-12.72	13-F	491.92	-5.16
1-Br	415.75	-13.19	13-Cl	398.11	-12.38
1-OH	614.10	86.54	13-Br	385.25	-14.02
1-BF4	310.82	-25.47	13-OH	577.57	68.16
1-HSO4	317.40	-24.05	13-BF4	285.33	-28.35
1-NO3	345.11	-21.01	13-HSO4	297.42	-26.69
1-CHO2	397.48	-19.18	13-NO3	312.72	-24.06
1-AcO	411.22	-15.41	13-CHO2	371.11	-17.84
1-CF3COO	333.78	-21.41	13-AcO	383.33	-19.62
1-TfO	298.83	-25.15	13-CF3COO	312.37	-22.85
1-TsO	325.22	-23.97	13-TfO	277.13	-27.47
2-F	570.22	16.98	13-TsO	301.39	-20.18
2-Cl	473.31	-5.06	16-Cl	381.10	-14.57
2-Br	495.51	-5.41	16-BF4	283.86	-27.62
2-OH	672.63	125.03	16-HSO4	286.18	-27.49
2-BF4	340.10	-24.32	4-TfO	319.44	-20.80
2-HSO4	353.31	-21.95	3-TfO	329.19	-23.77
2-NO3	374.24	-13.93	11-TfO	295.79	-24.62
2-CHO2	448.35	-14.43	10-TfO	308.30	-24.30

Продолжение таблицы 19

ДС	ΔG	ΔG_{H_2O}	ДС	ΔG	ΔG_{H_2O}
2-AcO	467.83	-8.98	24-TfO	301.97	-22.47
2-CF₃COO	372.05	-16.24	27-TfO	297.45	-23.91
2-TfO	329.01	-21.87			

Эти расчетные результаты получены впервые и предсказывают практически важные следствия. Сравнение энергий диссоциации diazonиевых солей в газовой фазе (таблица 19) и энергий отрыва азота от diaзоний-катионов (таблица 9) показывает, что энергии диссоциации намного выше, следовательно, можно ожидать, что в неполярных средах в химические реакции замещения diaзониевой группы могут вступать не только изолированные diaзоний-катионы, как полагали ранее, но и недиссоциированные diaзониевые соли.

2.1.2.2 Квантовохимическое исследование зависимости электронного строения и свойств ДС при сканировании дистанции C^1-N^1

Кроме исследования электронного строения и свойств молекул в стационарной точке (оптимизированной геометрии) мы провели исследование изменения электронного строения в процессе отщепления молекулярного азота в присутствии противоионов. В этом случае в качестве сравнения мы использовали аналогичные зависимости для свободного diaзониевого катиона. В ходе сканирования дистанций C^1-N^1 мы проводили оптимизацию структур в каждой точке для фиксированного значения C^1-N^1 методом DFT B3LYP/G 6-31G(d,p). Сравнение диаграмм зависимостей энергии и спектральных свойств для diaзониевых солей с различными анионами позволяет выявить не только статистические корреляции, но и оценить влияние природы противоиона на внутренние закономерности строения и свойств diaзониевых катионов. Мы выбрали для исследования ППЭ diaзониевые соли **1-Cl**, **1-BF₄**, **1-TfO** и **1-TsO**. Изучение и сравнение ППЭ важно для понимания электронного строения и объяснения, почему для разных анионов реализуются разные типы структур, особенно в случае арендiazоний тозилатов, когда мы не наблюдаем diaзониевой или diaзенильной структуры в чистом виде. Очевидно, что для структур, имеющих существенные отличия в электронном строении (например различные типы структур ДС), будут наблюдаться отличия и во взаимосвязях их параметров (структурных, зарядовых и энергетических). Изучение взаимосвязей параметров в процессе сканирования ППЭ позволяет точнее описать и провести сравнение электронного строения различных ДС.

С практической точки зрения, изучение энергетического профиля процесса

дедиазонирования в присутствии противоионов необходимо для предсказания реакционной способности солей. Особенно это важно для описания процессов дедиазонирования в кристаллическом состоянии, неполярных средах и газовой фазе, где диссоциация ДС затруднена.

На рисунке 16 представлены зависимости энергии E_0 ДС при изменении дистанции C^1-N^1 в процессе отщепления азота. Следует заметить качественное отличие графиков изменения энергий для diazonиевых солей от свободного diazonиевого катиона. Для свободных diazonиевых катионов процесс дедиазонирования, как показано выше (в главе 2.1.1), не имеет экстремума и представляет собой безбарьерный переход. В присутствии противоионов энергетические зависимости изменяются вследствие образования промежуточных или конечных продуктов с участием анионов и имеют максимумы (энергетические барьеры). Также важной особенностью этих кривых в большинстве случаев является наличие нескольких энергетических минимумов и соответствующих им типов структур, причем в процессе сканирования мы наблюдаем не только diazonиевую (K) и diazenильную структуры (D), но и структуры подобные комплексу Мейзенгеймера (M) (которые вероятно реализуются в силу высокой активации бензольного ядра diazonиевой группой). Наблюдаемые точки минимума энергии (M, K, D) и основные превращения ДС (R1-R5) при сканировании ППЭ с увеличением дистанции C^1-N^1 показаны на схеме 4.

Зависимость энергии E_0 от дистанции C^1-N^1 представлены на рисунках 16 и Б.28. Для соли **1-BF₄** и свободного diazonиевого катиона **1** зависимости практически совпадают, что подтверждает сохранение diazonиевой структуры (K) в широком интервале дистанций C^1-N^1 1.3-1.7 Å. На дистанции более 1.7 Å отклонения становятся заметными, вероятно по причине возрастания роли прямого взаимодействия тетрафторборат аниона с образующимся арильным катионом, до дистанции 2.334 Å где образуется продукт нуклеофильного замещения (N) - фторбензол (реакция R1 на схеме 4).

Наибольшим качественным и количественным отличием от свободного diazonиевого катиона обладает соль **1-TsO**, которая имеет 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 diazonиевую (K^a) либо сильно искаженную diazenильную (D^a) структуру.

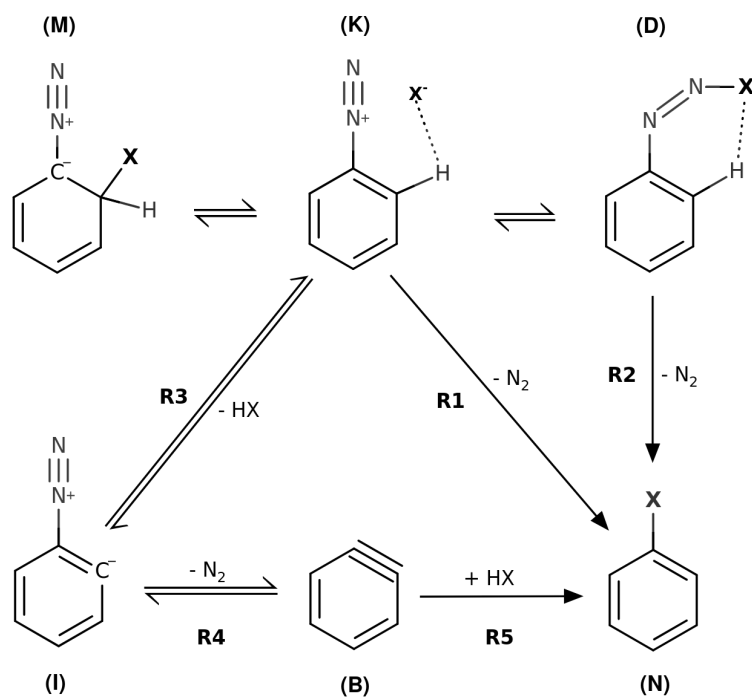


Схема 4 - Основные структуры и превращения ДС при сканировании ППЭ с увеличением дистанции C^1-N^1 в процессе дедиазонирования

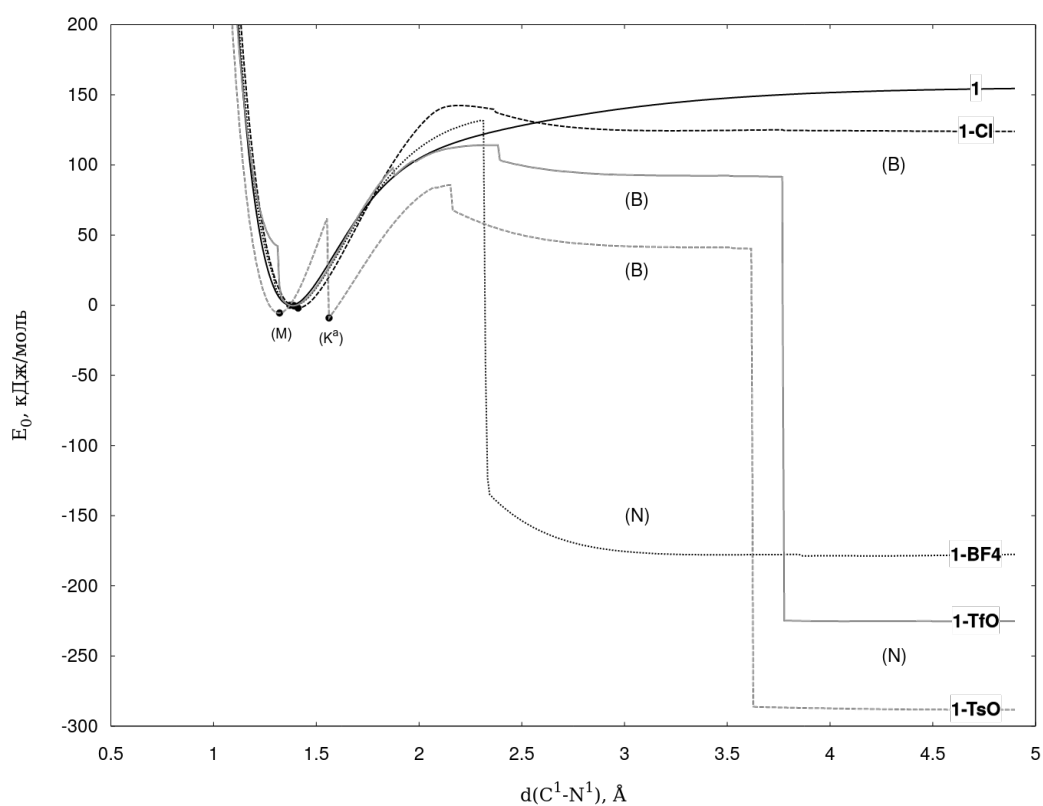


Рисунок 16 - Зависимость энергии диазониевых солей **1-Cl**, **1-BF₄**, **1-TfO** и **1-TsO** от дистанций C^1-N^1 рассчитанные методом DFT B3LYP в базисе 6-31G(d,p) (на графике указаны типы структур в точках соответствующим минимумам потенциальной энергии)

Строение ДС **1-TsO** в точках минимума приведено на рисунке 17. Дальнейшее увеличение дистанции C^1-N^1 сопровождается увеличением энергии системы с последующим резким снижением на дистанции 2.173 Å, соответствующее переносу *орто*-протона к аниону и образованию промежуточного продукта - бензина (В) (суммарный процесс R3 и R4). Причиной тому вероятно является повышение роли прямого взаимодействия аниона и образующегося при дediaзонировании арильного катиона через *орто*-протон. Крайней степенью этого процесса является полный переход протона к аниону и превращение арильного катиона в относительно стабильный бензин (В). На дистанции 3.62 Å происходит взаимодействие бензина (В) с *p*-TsOH и образование продукта нуклеофильного замещения - эфира (N) по реакции R5.

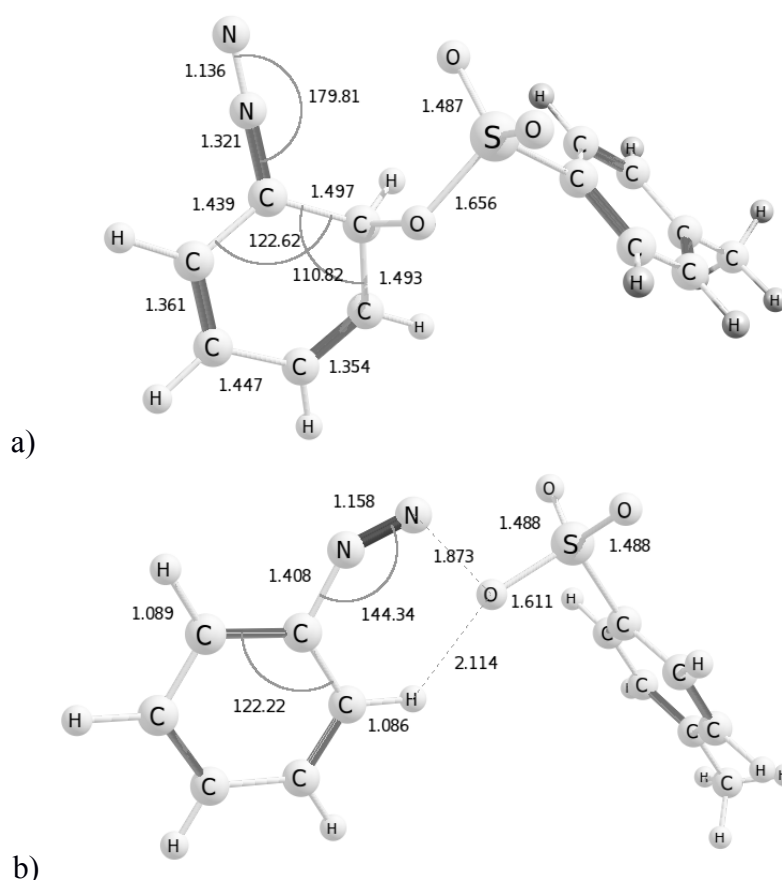


Рисунок 17 - Строение ДС **1-TsO** в точках минимума энергии а) на дистанции C^1-N^1 1.321 Å соответствующий структуре (М) и б) на дистанции C^1-N^1 1.408 Å, рассчитанные методом B3LYP/G в базисе aug-cc-pvdz

Для трифлата бензолдiazония **1-TfO** вместо минимума мы видим излом на энергетической кривой на дистанции 1.28 Å, соответствующий смене структуры (М) на структуру ДК (К) (рисунок 16). Основному минимуму на дистанции C^1-N^1 1.393 Å соответствует классическая структура diaзониeвoгo катиона (К) (рисунок Б.24а приложение Б). Однако, несмотря на близость структуры и потенциальной кривой со свободным diaзониeвoм катионом **1**, на дистанции 2.394 Å также происходит переход протона (процессы R3 и R4) и

образование бензина (В). Аналогично ДС **1-TsO** по реакции R5 для **1-TfO** также происходит образование конечного продукта - эфира (N) .

Для соли **1-Cl** имеющий основной минимум в виде диазенильной структуры (D) (рисунок Б.21а приложение Б) также наблюдается образование промежуточного бензина. Однако последующего взаимодействия с HCl (реакция R5) и превращения в хлорбензол не происходит. Важно, что этот теоретический вывод совпадает с известным свойством бензолдiazоний хлорида, который при разложении не образует в заметной степени хлорбензол в отсутствие солей меди (реакция Зандмейера).

При сканировании ППЭ в процессе отщепления молекулярного азота выявлено, что для многих солей **13-BF4**, **1-HSO4**, **2-HSO4**, **13-HSO4**, **2-TfO**, **1-TsO**, **2-TsO**, **13-TsO**, **1-NO3**, **2-NO3**, **13-NO3**, **1-CF3COO** существует несколько минимумов, соответствующих строению diaзониевой (K), диазенильной (D) и структурам подобным комплексу Мейзенгеймера (M) (таблица Б.6 приложение Б). Вероятно мы имеем дело с ситуацией, когда каждый тип структуры имеет собственную зависимость энергии молекулярной системы от дистанции C^1-N^1 , что и является причиной наличия определенного типа структуры для ДС. На рисунке 18 схематично показано, что на разных дистанциях минимальной энергией могут обладать различные типы структур. Вид катиона и противоиона существенным образом влияют на форму их потенциальных кривых и положение минимумов (M, K, D), в зависимости от этого мы можем наблюдать 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**. Практически весь спектр этих вариантов мы наблюдаем для ДС, представленных в таблице Б.5 (приложение Б). Подтверждением этой схемы (рисунок 18) является наличие точек излома (для **1-TfO**) и барьеров в виде изломов (например **1-TfO**) на энергетических кривых (рисунок 16, таблица Б.5 приложение Б).

Более подробную информацию о различиях в электронном строении можно получить при изучении динамики структурных, энергетических и орбитальных свойств ДС от дистанции C^1-N^1 . Зависимость угла $\angle C^2-C^1-C^6$ в бензольном ядре для diaзониевых солей **1-Cl**, **1-BF4**, **1-TfO** и **1-TsO** от дистанций C^1-N^1 приведена на рисунке 19. Парадоксально, что для всех рассмотренных солей, несмотря на различие в противоионах и смену типа структур (M, K, D), зависимость носит практически линейный возрастающий характер до начала указанных выше химических превращений на дистанциях 2.3-2.5 Å. При этом графики зависимостей для **1-BF4**, **1-TfO** и **1-TsO** солей практически совпадают с аналогичной зависимостью для свободного катиона **1**. Немного меньшими значениями углов (график зависимости лежит ниже на 2-3°)

характеризуется соль **1-Cl**, что может свидетельствовать о более высокой степени передачи электронной плотности от хлорид иона к ДК, что согласуется с данными по переносу электронной плотности в таблице 17. Следует отметить, что значение угла $\angle C^2-C^1-C^6$ при образовании промежуточного (В) и конечных продуктов (N) (точки излома на кривых) резко снижаются достигая значений близких к 123° для (N).

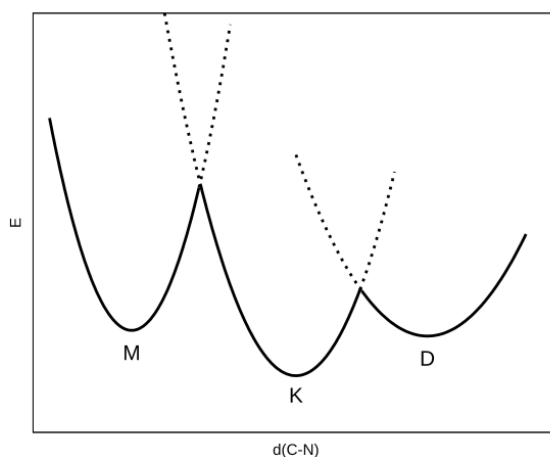


Рисунок 18 - Возможные кривые потенциальной энергии для трех основных типов структур

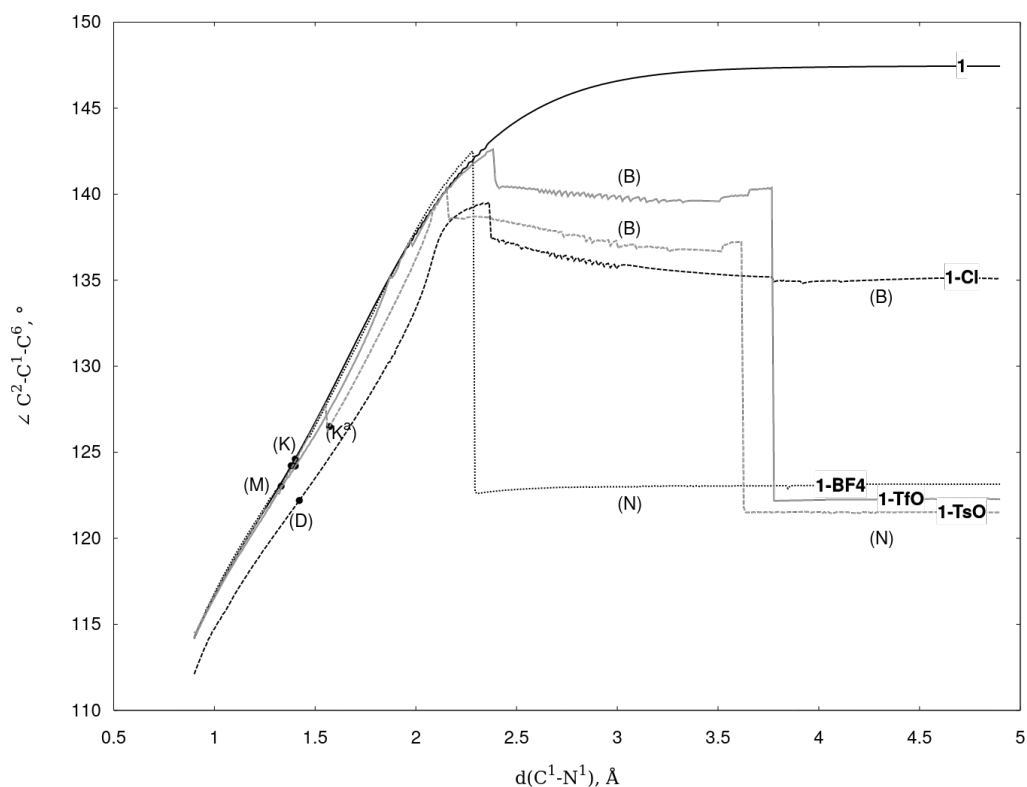


Рисунок 19 - Зависимость угла $\angle C^2-C^1-C^6$ в структурах диазониевых солей **1-Cl**, **1-BF₄**, **1-TfO** и **1-TsO** от дистанций C^1-N^1 рассчитанные методом DFT B3LYP/G в базисе 6-31G(d,p)

Важную роль *орто*-протона при диазониевой группе в дediaзонировании ДС можно

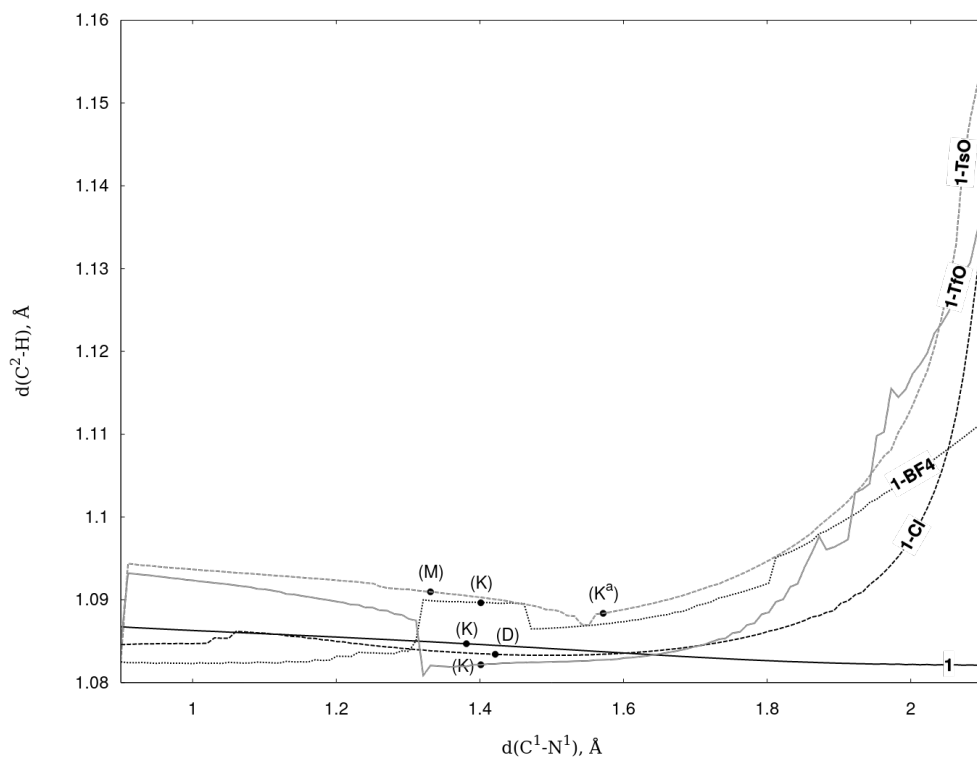
увидеть при изучении зависимости длины связи C^2-H^2 от дистанции C^1-N^1 (рисунке 20). Наблюдается принципиальное отличие зависимости этого параметра для свободного катиона **1** от рассмотренных ДС **1-Cl**, **1-BF₄**, **1-TfO**, **1-TsO**. При дедиазонировании свободного катиона **1** длина связи C^2-H^2 монотонно и незначительно уменьшается, напротив, для всех солей, в не зависимости от природы аниона на дистанциях больше равновесного значения наблюдается резкое возрастание дистанции C^2-H^2 вплоть до полного перехода протона к противоиону, причем возрастание длины связи для *орто*-протона характерно и для тетрафторбората **1-BF₄**, только в этом случае полного перехода протона не происходит по причине более раннего образования устойчивого фторбензола.

Важно отметить, что эти результаты согласуются с вышеприведенными данными по изменению зарядовой плотности на *орто*-протоне H^2 (таблица 16) за счет его взаимодействия с анионом и дают дополнительное подтверждение ранее неизвестному прямому участию противоионов в процессах дедиазонированию диазониевых солей.

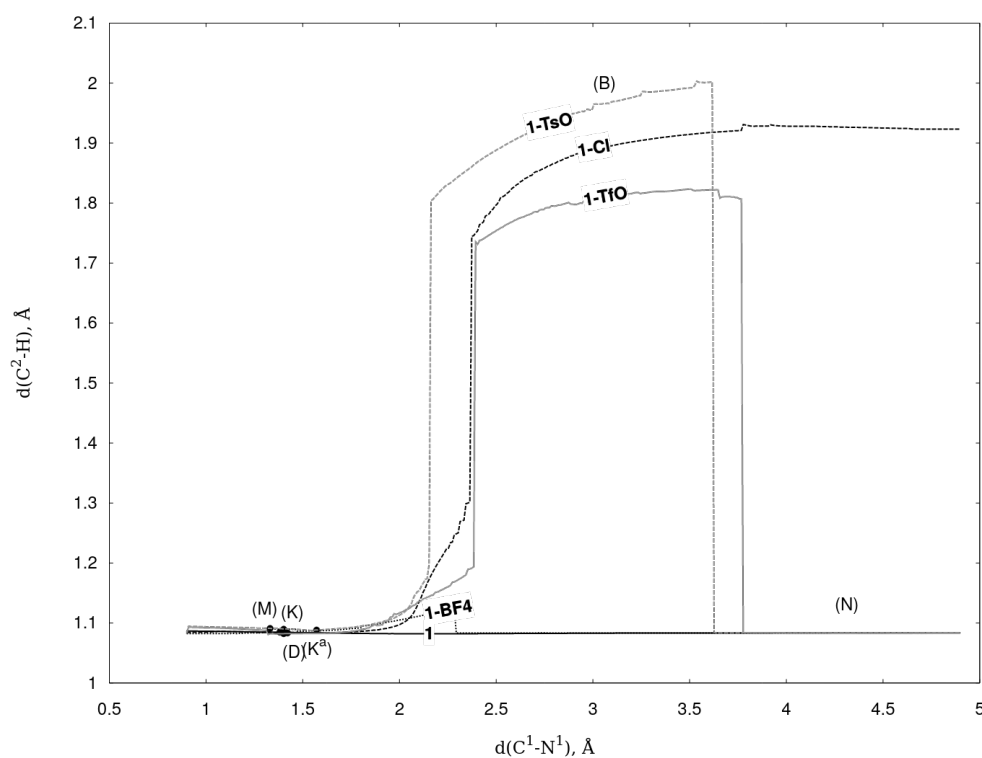
На рисунке Б.33 (приложение Б) приведена зависимость минимальной дистанции N^2-X от длины связи C^1-N^1 . Как можно видеть, полученные при этом зависимости очень сложны и отражают, вероятно, многообразные процессы разрыва связей C^1-N^1 при участии аниона - частичное связывание аниона уходящей диазенильной группой с последующим освобождением молекулы азота. Детально эти процессы трудно интерпретировать. По крайней мере, можно отметить значительные качественные отличия этих зависимостей для диазенильной соли **1-Cl** от остальных диазониевых солей. Для сульфонатов **1-TfO** и **1-TsO** резкие изменения параметра N^2-X вызваны переходом структуры (М) в диазониевую (К, К^а).

Очень хорошо особенности строения отражаются на зависимостях дистанций N^1-N^2 от C^1-N^1 (рисунок 21). Зависимости этих параметров для тетрафторборатной соли **1-BF₄** и свободного диазониевого катиона **1** практически идентичны в широком интервале длин связи, что свидетельствует о наименьшем влиянии тетрафторбората на взаимосвязи параметров в диазониевой группе. По данным в таблице 17 степень переноса заряда для ДС **1-BF₄** $\Delta e=6.2\%$. Напротив, зависимость дистанций N^1-N^2 от C^1-N^1 в случае хлорид иона **1-Cl** очень сильно отличается качественно и количественно от катиона **1** и представляет собой другую крайность с максимальным участием электронов аниона в образовании диазенильной структуры (степень переноса заряда $\Delta e=61.9\%$). Интересный случай представляют сульфонаты **1-TfO** и **1-TsO**, для которых мы наблюдаем зависимости лежащие между диазониевой (**1** и **1-BF₄**) и диазенильной (**1-Cl**) структурами. Вероятно мы имеем дело со структурами промежуточного типа, с определенной долей ковалентного и ионного типа связывания ДК и аниона. Это может быть объяснением того, что для ДС **1-TsO** в точке минимума энергии мы наблюдаем геометрию

которую можно отнести, как к искаженной диазенильной (D^a), так и диазониевой (K^a) структуре.



(a)



(b)

Рисунок 20 - Зависимость дистанции C^2-H^2 в структурах диазониевых солей **1-Cl**, **1-BF₄**, **1-TfO** и **1-TsO** от дистанций C^1-N^1 рассчитанные методом DFT B3LYP/G в базисе 6-31G(d,p) (a — на интервале 0.9-2.5 Å, b — на интервале 0.9-5.0 Å)

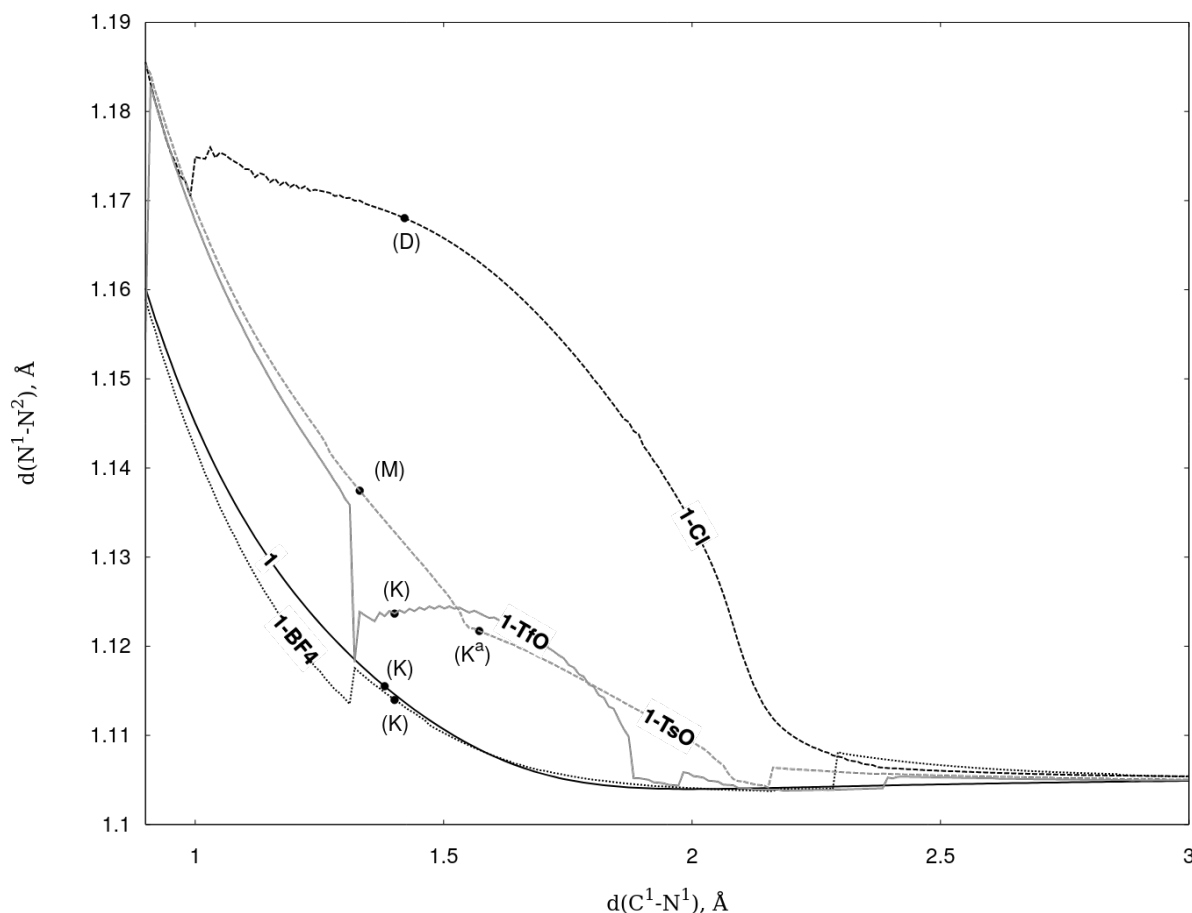


Рисунок 21 - Зависимость дистанции N^1-N^2 от C^1-N^1 в структурах диазониевых солей **1-Cl**, **1-BF₄**, **1-TfO** и **1-TsO** рассчитанные методом DFT B3LYP в базисе 6-31G(d,p) (на графике указаны типы структур в точках соответствующих минимумам потенциальной энергии)

Заряды на атомах, представленные в таблице 15 в стационарной точке, можно рассмотреть и в процессе дедиазонирования, соответствующие результаты приведены на рисунках Б.29-32 в приложении Б. Для всех ДС и свободного катиона **1** закономерно происходит падение электронной плотности на атоме C^1 в процессе дедиазонирования (рисунок Б.30 приложение Б). Интересно, что на дистанциях C^1-N^1 1.3-1.6 Å заряды для ДС **1-Cl** и **1-BF₄**, представляющих крайние варианты с выраженной диазониевой и диазенильной структурами, оказались практически идентичны зависимости для свободного ДК. Однако существенным отличием заряда на атоме C^1 в этой области обладают сульфаты **1-TfO** и **1-TsO**, которые вновь выделяются в отдельную группу. При образовании промежуточного бензина (В) и продуктов нуклеофильного замещения (N) заряд на атоме C^1 резко уменьшается.

Зависимости заряда на *орто*-протонах (рисунок Б.31 приложение Б) вновь показывают участие *орто*-протонов в передаче электронной плотности. В случае тетрафторбората график

электронной плотности лежит выше, соответственно электронная плотность на *орто*-протоне снижена по сравнению с катионом **1**, а существенное отклонение в сторону увеличения электронной плотности от свободного диазониевого катиона наблюдается для соли **1-Cl**. Для сульфонатов **1-TfO** и **1-TsO** можно отметить резкое изменение электронной плотности на *орто*-протоне на дистанциях 1.33 Å для **1-TfO** и 1.60 Å для **1-TsO**, связанное с переходом структуры (M) к диазониевому типу структуры (K, K^a) (схема 4). Образование промежуточного бензина (B) и продуктов (N) сопровождается резким увеличением электронной плотности на *орто*-протоне, при его переходе к аниону (процесс R3 схема 4). Отдельное изучение устойчивости и профиля дедиазонирования интермедиата (I) обсуждается в разделе 2.3.4.

Важное отличие ДС от ДК состоит в том, что для зарядов C¹ и N² на диазоний-катионе происходит естественный монотонный переход к бензол-катиону, а для всех ДС мы имеем на дистанциях 2.2-2.5 Å скачки повышения электронной плотности, отражающие образование продуктов (B) и (N) в соответствии со схемой 4. То есть, этот тип сканирования дополнительно подтверждает ранее неизвестное прямое участие анионов в дедиазонировании. Влияние этих процессов на свойства ДС в газовой фазе мы наблюдали в экспериментах LC-MS, которые обсуждаются в главе 2.3.

Графические зависимости зарядовой плотности на атомах N¹ и N² от дистанции C¹-N¹ (рисунки Б.29 и Б.32 приложение Б) вновь подтверждают, что влияние тетрафторборат иона наименее выражено и электронное строение близко к свободному катиону **1**. А для диазенильной структуры **1-Cl** отличия наиболее существенны и выражаются в повышении электронной плотности на атомах N¹ и N² не только в точках с оптимизированной геометрией, но и на широком интервале дистанций от 1.0-2.3 Å. Заряды на атомах N¹, N² свободного диазониевого катиона **1** с увеличением дистанции C¹-N¹ изменяются монотонно, приближаясь к зарядам молекулы азота. А все соли демонстрируют скачки зарядов на атомах N¹ и N², связанные с образованием промежуточного бензина (B) и продуктов нуклеофильного замещения (N) (процессы R1-R5), что вновь свидетельствует об участии анионов в дедиазонировании.

Графики энергий НОМО, LUMO и их разности при увеличении дистанции C¹-N¹ в процессе дедиазонирования показаны на рисунках Б.34-36 (приложение Б). Можно отметить, что для всех ДС, вне зависимости от природы противоиона, графики энергии НОМО орбиталей лежат гораздо выше, чем для свободного ДК **1** (рис. Б.34 приложение Б). Для НОМО наименьшие отличия от свободного катиона **1** характерны для соли **1-BF4**. Кроме того, зависимости энергии от дистанции C¹-N¹ носят более сложный характер, особенно для солей

1-TfO и **1-TsO**, которые имеют несколько изломов. Как показано ранее (раздел 2.1.1.3), эти изломы связаны со сменой орбитали или типа структуры (M, K, D на схеме 4).

Зависимости более важной характеристики для химии ДС - величины энергии LUMO орбитали от дистанции C^1-N^1 показаны на рисунке Б.35 (приложение Б). Для всех ДС, вне зависимости от природы противоиона, графики энергии LUMO орбиталей вновь лежат гораздо выше, чем для свободного ДК **1**, что приводит к уменьшению сродства к электрону и окислительной способности ДС в сравнении со свободным ДК (количество выделяемой энергии значительно меньше при добавлении электрона на орбиталь ДС по сравнению с ДК). Основной излом (смена LUMO) происходит на меньших дистанциях для ДС **1-Cl**, **1-TfO** и **1-TsO** по сравнению с ДК **1**, для **1-BF4** эта дистанция близка к свободному катиону. Эти закономерности для энергии LUMO орбиталей от дистанции C^1-N^1 также подтверждают факт участия анионов в процессе дедиазонирования.

При сравнении величин разности энергий LUMO-НОМО орбиталей ДС и ДК **1** в процессах дедиазонирования можно отметить, что наличие противоиона существенным образом уменьшает разность энергий LUMO и НОМО орбиталей (рисунок Б.36 приложение Б). Наиболее близки к ДК **1** по характеру зависимостей диазониевые соли **1-BF4** и **1-Cl**. Качественное отличие этой характеристики наблюдается для сульфонатов **1-TfO** и **1-TsO**. В итоге, все зависимости орбитальных характеристик ДС ($E_{НОМО}$, E_{LUMO} , $E_{LUMO}-E_{НОМО}$) от дистанции C^1-N^1 показывают существенное качественное и количественное отличие от аналогичных характеристик свободного ДК и подтверждает влияние противоионов на процесс дедиазонирования.

Обобщенные данные по исследованию ППЭ по связи C^1-N^1 представлены в таблице Б.5 (приложение Б). Как уже было отмечено, в присутствии противоионов ППЭ процесса дедиазонирования становится более сложной. Если для ДК процесс дедиазонирования является безбарьерным, то для ДС, как правило, наблюдаются максимумы (переходные состояния) на потенциальной кривой. В большинстве случаев потенциальный барьер процесса дедиазонирования ниже, чем энергия отщепления азота от ДК. Вероятно это является следствием прямого взаимодействия между анионом и образующимся в процессе дедиазонирования арильным катионом, которое становится существенным гораздо раньше, чем происходит полное отщепление азота. Кроме образования продукта нуклеофильного замещения (N), в большинстве случаев наблюдаются промежуточные соединения бензинового ряда (B). Наличие барьера существенным образом должно влиять на реакционную способность ДС в кристаллическом состоянии, неполярных растворителях и газовой фазе, где затруднены процессы диссоциации ДС.

Для уточнения барьеров дедиазонирования мы рассчитали геометрию и энергию переходных состояний (TS) процессов дедиазонирования методом b3lyp/aug-cc-pvdz (таблица 20). Единственная отрицательная частота переходных состояний соответствует реакционному пути. Для всех солей, кроме тетрафторборатов, переходное состояние связано с одновременным отщеплением *орто*-протона и молекулярного азота от ДС (реакции R4, R5 схема 4), для тетрафторбората переходное состояние находится на реакционном маршруте нуклеофильного замещения diazonиевой группы на фтор (реакции R2 схема 4), однако в отличие от аналогичных процессов для полярных сред, в газовой фазе замещение протекает по механизму S_N2 *Ar*. Более детально и наглядно динамику процессов, происходящих при изменении связей C^1-N^1 , можно увидеть на ресурсе [186].

Таблица 20 - Энергии переходного состояния процесса дедиазонирования относительно исходных diazonиевых солей в газовой фазе рассчитанные методом b3lyp/aug-cc-pvdz, кДж/моль

Диазониевая соль	ΔG_{TS} , кДж/моль	Диазониевая соль	ΔG_{TS} , кДж/моль
$C_6H_5N_2^+ Cl^-$ 1-Cl	108.15	$4-NO_2C_6H_4N_2^+ CF_3COO^-$ 2-CF3COO	73.70
$C_6H_5N_2^+ BF_4^-$ 1-BF4	100.05	$4-NO_2C_6H_4N_2^+ TfO^-$ 2-TfO	87.02
$C_6H_5N_2^+ HSO_4^-$ 1-HSO4	83.24	$4-NO_2C_6H_4N_2^+ TsO^-$ 2-TsO	79.33
$C_6H_5N_2^+ NO_3^-$ 1-NO3	80.32	$4-MeOC_6H_4N_2^+ Cl^-$ 13-Cl	118.42
$C_6H_5N_2^+ AcO^-$ 1-AcO	73.92	$4-MeOC_6H_4N_2^+ BF_4^-$ 13-BF4	116.82
$C_6H_5N_2^+ CF_3COO^-$ 1-CF3COO	75.82	$4-MeOC_6H_4N_2^+ HSO_4^-$ 13-HSO4	96.94
$C_6H_5N_2^+ TfO^-$ 1-TfO	83.78	$4-MeOC_6H_4N_2^+ NO_3^-$ 13-NO3	83.85
$C_6H_5N_2^+ TsO^-$ 1-TsO	67.82	$4-MeOC_6H_4N_2^+ AcO^-$ 13-AcO	81.62
$4-NO_2C_6H_4N_2^+ Cl^-$ 2-Cl	116.05	$4-MeOC_6H_4N_2^+ CF_3COO^-$ 13-CF3COO	92.70
$4-NO_2C_6H_4N_2^+ BF_4^-$ 2-BF4	96.85	$4-MeOC_6H_4N_2^+ TfO^-$ 13-TfO	86.56
$4-NO_2C_6H_4N_2^+ HSO_4^-$ 2-HSO4	88.57	$4-MeOC_6H_4N_2^+ TsO^-$ 13-TsO	82.90
$4-NO_2C_6H_4N_2^+ NO_3^-$ 2-NO3	75.85	$2-NO_2C_6H_4N_2^+ TfO^-$ 4-TfO	93.80
$4-NO_2C_6H_4N_2^+ AcO^-$ 2-AcO	79.84	$3-NO_2C_6H_4N_2^+ TfO^-$ 3-TfO	85.41

2.1.2.3 Сканирование ППЭ при изменении длины связи N^2-X

Для изучения природы взаимодействия diazonий катиона с анионами мы провели сканирование ППЭ при уменьшении дистанции N^2-X от дистанций 8.9 до 1.0 Å. Сканирование по дистанции N^2-X позволяет получить более подробную картину взаимодействия аниона с ДК и рассмотреть все возможные структуры ДС. Основные структурные параметры и энергии в

точках минимумов и максимумов энергетической диаграммы представлены в таблице Б.6 (приложение Б).

Графически и более детально сканы ППЭ представлены на ресурсе [187]. В основном структуры ДС представляют собой набор близких по энергии минимумов, разделенных невысокими барьерами до 51.0 кДж/моль, что объясняет трудности при оптимизации геометрии ДС. Структура в локальных минимумах энергии относится к трем типам М, D, К, дополнительно на высоких дистанциях мы можем наблюдать образование структур аналогичных комплексу Мейзенгеймера, только уже в *para*-положении diazonиевой группы МР. Длины связей C^1-N^1 , N^1-N^2 и угол $\angle C^1-N^1-N^2$ при смене типа меняется в соответствии с закономерностями, описанными в разделах 2.1.1, 2.1.2.1 и 2.1.2.2. Для дистанций N^2-X от 1.5 до 2.2 Å характерны diaзенильные структуры, на больших дистанциях наблюдаются diaзониевые структуры. В целом результаты подтверждают анализ, проведенный в предыдущем разделе и соответствуют схеме на рисунке 18.

2.1.2.4 Сканирование ППЭ при изменении длины связи C^2-H

В силу важности процессов отщепления *орто*-протона и образования бензин производных в реакционной способности ДС в неполярных средах, мы провели исследование сканов ППЭ при переходе *орто*-протона diaзониевого катиона к соответствующим анионам ДС, сканирование выполнялось при увеличении дистанции C^2-H^2 . Изучаемый процесс соответствует реакции R3 на схеме 4. Практически все диаграммы перехода протона к аниону носят характер кривых диссоциации и являются безбарьерными как для свободных ДК, так и для ДС. Термодинамика реакций R3 на схеме 4 представлена в таблице 21. Динамика процессов, происходящих при изменении дистанции C^2-H^2 , представлена на ресурсе [188].

Результаты расчетов показывают, что для свободных ДК **1**, **2** и **13** изменения энергий очень велики (>1000 кДж/моль) и, вероятно, не осуществляются на практике в реакциях ДС. Однако, в присутствии анионов необходимые энергии существенным образом уменьшаются вплоть до 80-200 кДж/моль, что сопоставимо с энергиями активации процессов дediaзонирования ДС (таблицы 9, Б.5), и могут протекать параллельно, что мы и наблюдали при теоретическом изучении реакции дediaзонирования ДС (раздел 2.1.2.2) и, как будет показано в разделе 2.2, при масс-спектрометрических исследованиях. Разница в энергетике этих процессов для ДС и ДК и является основной причиной отличия реакций ДС в неполярных средах от водной среды, где в основном ДС существуют в виде свободных ДК.

Таблица 21 - Изменения энергии в процессах перехода *орто*-протона ДК к аниону (реакция R3 схема 4), рассчитанные методом DFT B3LYP в базисе aug-cc-pvdz

ДС или ДК	ΔG , кДж/моль	ДС или ДК	ΔG , кДж/моль
1	1090.0	2-OTf	119.5
1-Cl	161.7	2-OTs	79.6
1-BF₄	199.6	2-OOCCF₃	88.8
1-HSO₄	131.7	13	1119.2
1-OTf	142.8	13-Cl	161.3
1-OTs	96.5	13-BF₄	198.8
1-OOCCF₃	106.6	13-HSO₄	140.0
2	1034.2	13-OTf	152.9
2-Cl	149.0	13-OTs	102.4
2-BF₄	173.3	13-OOCCF₃	109.6

Энергии реакций R3 (схема 4) закономерным образом меняются от природы заместителя, нитро-группа как электроноакцептор увеличивает кислотность и облегчает переход протона, метокси группа напротив уменьшает кислотность протона и затрудняет его переход по сравнению с незамещенными ДС. Также, существенным образом на термодинамику этих процессов влияет природа аниона и наблюдается качественная корреляция с кислотностью, что объяснимо, так как образующаяся молекула кислоты является продуктом данного процесса.

Для полноты картины мы дополнительно рассчитали термодинамику процессов перехода *орто*-протона от образующегося в результате дедиазонирования арильного катиона к анионам с образованием соответствующих бензин-производных (схема 5) и в качестве сравнения аналогичного процесса для свободных ДК (таблицы Б.7 и Б.8 приложение Б). Эти процессы является конкурирующими образованию продуктов нуклеофильного замещения diazonиевой группы.

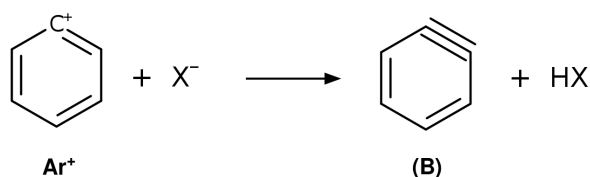


Схема 5 - Образование бензин производных путем перехода *орто*-протона арильного катиона к анионам

При сравнении энергий отщепления *орто*-протона от ДК (таблица Б.8 приложение Б) и соответствующих Ar^+ (таблица Б.7 приложение Б), можно сделать важный вывод, что дедиазонирование облегчает последующее депротонирование. С другой стороны, как будет показано в разделе по масс спектрометрии, дедиазонирование интермедиата (I) (реакция R4 на схеме 4) протекает энергетически выгодно и со значительно меньшими барьерами

(<20 кДж/моль таблица В.3), чем дедиазонирование ДК. Следовательно, конкурирующие процессы дедиазонирования и отщепления *орто*-протона взаимно способствуют их совместному протеканию.

Суммируя вышесказанное, можно заключить следующее. Энергетические, структурные, зарядовые и орбитальные изменения в ходе сканирования согласуются между собой и приводят к одним и тем же заключениям. Найденные эффекты при сканировании ППЭ реакций дедиазонирования всех диазониевых солей, кроме хлорида, в зависимости от дистанции C¹-N¹ показывают, что в области «оптимальных» длин связи C¹-N¹ (1.3-1.6 Å) изученные диазониевые соединения существуют в виде набора близких по энергии минимумов со структурами M, K, D, разделенных, как правило, малыми энергетическими барьерами (7-29 кДж/моль) и соотношения которых зависят от природы анионов и диазоний-катиона. Для диазоний хлоридов характерно наличие одного минимума с диазенильной структурой D.

Для всех диазониевых солей, кроме тетрафторборатов, интермедиатами, образующимся в ходе дедиазонирования, являются бензин-производные **В** как стационарные структуры, превращающиеся далее в конечные продукты нуклеофильного замещения. В случае же тетрафторборатов, образование продуктов замещения, арилфторидов происходит без участия промежуточного бензин-производного **В**. Ни в одном случае на маршрутах реакции не наблюдается в ходе сканирования ППЭ по связям C¹-N¹ образования арильных катионов Ar⁺. Этим дедиазонирование диазониевых солей принципиально отличается от свободных диазониевых катионов. Причиной этого является то, что интермедиаты **I** и **В** лежат по энергии ниже арильных катионов Ar⁺. Образование интермедиатов **I** и **В** происходит за счет первоначального взаимодействия анионов диазониевых солей с *орто*-протоном диазоний-катиона. Образование аналогичных интермедиатов для свободных ДК энергетически невыгодно (таблица 21), что и обуславливает качественное отличие в реакционной способности ДС в неполярной среде от процессов в водной среде с участием свободных ДК.

2.2 Масс-спектрометрическое исследование диазониевых солей

Как показано в литературном обзоре методы масс-спектрометрии, особенно с ионизацией электроспреем (ESI/MS), редко использовались в исследованиях диазониевых солей. В то время как, эти методы могут обеспечить важные экспериментальные данные о прочности диазоний-катионов и влиянии противоионов на их поведение и реакционную способность в газовой фазе и неполярных средах. Химия диазониевых солей в этих условиях почти неисследованная область (*terra incognita*). Кроме того, нам представляется важным сопроводить экспериментальные МС исследования моделированием возможных химических процессов

дiazониевых солей квантово-химическими методами DFT в высоких базисах. Таким образом, целью данной части исследования было первое комплексное экспериментальное и теоретическое изучение свойств ряда арендiazоний тозилатов и трифлатов в сравнении с тетрафторборатами методами ESI/MS. Полученные спектры ДС доступны на ресурсе [211].

2.2.1 Масс спектры растворов diaзониевых солей при ионизации электроспреем

Полученные масс-спектры растворов diaзониевых солей **1-TfO**, **2-TfO**, **3-TfO**, **4-TfO**, **10-TfO**, **11-TfO**, **13-TfO**, **24-TfO**, **27-TfO**, **2-TsO**, **2-BF₄** (рисунки В.1-11 приложение В) показали, что для всех исследуемых соединений характерно наличие кластерных ионов, содержащих $n+1$ diaзониевый 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, что позволяет определить некие «магические числа» n , соответствующие наиболее интенсивным линиям, приведенным в таблице В.1 (приложение В). Похожая, но не идентичная картина наблюдалась по данным [107] в масс спектрах тетрафторбората (**2-BF₄**), магические числа для этой соли также $n=1,4$.

На наш взгляд «магические числа» связаны с координационным числом аниона (количество атомов фтора) - для тетрафторбората BF_4^- наиболее устойчивы $n=4$. Для тозилатов и трифлатов повышенной интенсивностью обладает $n=3$ - что отвечает числу атомов кислорода сульфогруппы, $n=6$ наблюдается только для незамещенной соли diaзония **1-TfO**. Малая интенсивность кластерных линий для соединений **10-TfO**, **24-TfO**, **27-TfO**, как будет показано далее, связана с протекающими процессами полимеризации для **10-TfO** и отщепления HOTf от кластерных ионов для **24-TfO**, **27-TfO**. Прочность и строение кластеров подробно обсуждаются в разделе 2.2.5 и приложении В. На строение кластеров, вероятно, влияют стерические факторы, особенно для *орто*-замещенных производных. Для ДС **1-TfO**, **2-TfO**, **3-TfO**, **4-TfO**, **10-TfO**, **11-TfO**, **13-TfO**, **24-TfO**, **27-TfO**, **2-TsO**, **2-BF₄** существенным является образование водородных связей в кластерах (табл. В.4 и рис. В.12-22, приложение В) при взаимодействии diaзониевых катионов с анионом, как обсуждалось выше в разделе 2.1.2.1, рис. В.21-В.27 приложение В.

Кроме масс diaзониевого катиона и кластерных частиц на 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 diaзониевых катионов. Исключением является трифлат 2-нитробензолдiazония **4-TfO**, в МС спектре которого не обнаруживается сигнала 2-нитробензол-катиона (рисунок В.2 приложение В). Ранее, в разделе 2.1.1. мы показали, что согласно расчетам DFT

b3lyp/aug-cc-pvdz, 2-нитробензол-катион **4** крайне неустойчив из-за близкого соседства электроноакцепторной нитро-группы и карбениевого центра и не может существовать в газовой фазе. Полученные масс-спектрометрические данные служат экспериментальным доказательством этих расчетов.

Важным фактом является полное отсутствие масс, соответствующих потере азота кластерными частицами. Таким образом, наличие аниона в кластере стабилизирует диазониевые катионы. Следует отметить, что при использовании источника ионизации быстрыми атомами (FAB) [103, 104] также наблюдались кластерные частицы $[M+Ar^+]$ и $[2M+Ar^+]$ и не наблюдалось линий соответствующих потере азота от этих кластерных частиц, в то время как присутствовали линии частиц, содержащих молекулы матрицы - нитробензилового спирта (NBA), при этом наблюдались как катионы $[NBA+ArN_2^+]$, так и $[NBA+Ar^+]$, то есть в этом случае имели место процессы потери азота. Однако авторы этой работы не обращают внимание на этот факт и не делают выводов о стабилизирующем влиянии именно противоиона на диазониевый катион, тогда как для кластеров, образованных NBA такого эффекта не наблюдается.

На спектрах соединений **11-TfO**, **24-TfO**, **27-TfO** были обнаружены массы, синхронно повторяющиеся с массами кластерных ионов, при этом их интенсивность коррелирует с интенсивностью исходных кластерных линий. Эти линии D_n соответствуют частицам, которые образуются после отщепления трифторметансульфокислоты от кластерного катиона (уменьшение массы на $[HOTf]=150.0$). Образование наблюдаемых катионов D_n может быть объяснено схемами 6, 7. При этом, образование катиона (G) с участием производного бензина (F) может проходить и альтернативным образом через реакции циклоприсоединения (9) по схеме 7.

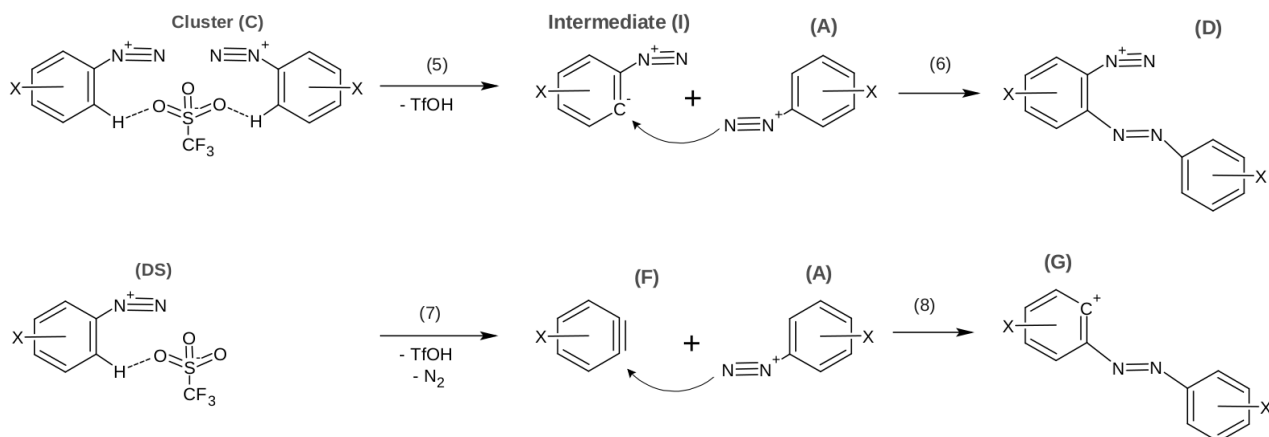
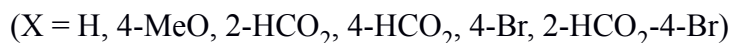


Схема 6 - Предлагаемые пути образования зафиксированных ESI MS интермедиатов



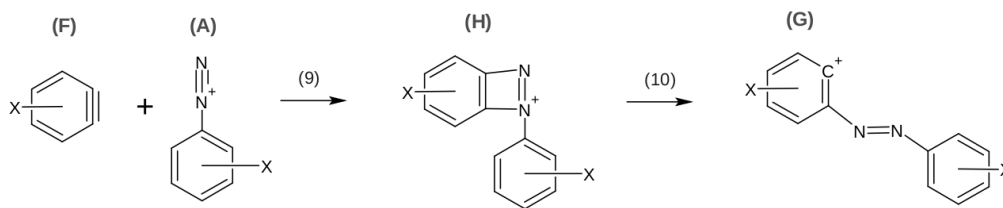


Схема 7 - Альтернативный путь образования интермедиата (G) через реакцию циклоприсоединения ($X = \text{H}, 4\text{-MeO}, 2\text{-HCO}_2, 4\text{-HCO}_2, 4\text{-Br}, 2\text{-HCO}_2\text{-}4\text{-Br}$)

Также на спектрах нитро-производных **4-TfO**, **3-TfO**, **2-TfO**, **2-TsO**, **2-BF₄** присутствуют линии, соответствующие катионам, отличающихся от масс кластерных частиц на величину $\Delta M/Z = -127.0$, причем эта потеря массы не зависит от вида противоиона, что свидетельствует о процессах, связанных только с катионом. Этот вывод подтверждается тем, что потеря массы в случае метокси-замещенной соли диазония **13-TfO** иная и составляет $\Delta M/Z = -112.1$. Эти величины потери массы отличаются в соответствии с разностью масс нитро и метокси-групп. Также следует отметить, что эта потеря массы характерна для кластеров, содержащих три и более катионов, значит для осуществления данного процесса деструкции необходимо участие нескольких катионов. С учетом этих фактов, потеря массы 127.0 вероятно соответствует брутто формуле продуктов отщепления $[\text{C}_4\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{N}_2]$ для солей **4-TfO**, **3-TfO**, **2-TfO**, **2-TsO**, **2-BF₄** и масса 112.1 соответствует $[\text{CH}_3\text{OC}_4\text{H}_5 + \text{N}_2]$ в случае **13-TfO**. Такие продукты распада, с разрушением бензольного кольца, вероятно, могут образоваться в результате последующей деструкции соединения (H), образующейся по схеме 7 или катиона (D) в схеме 6. Эти процессы распада и потери массы кластерными частицами требуют дальнейшего изучения.

На ESI/MS спектрах соединений **1-TfO**, **13-TfO**, **11-TfO**, **10-TfO**, **24-TfO** наблюдаются полимерные катионы (таблица 22), с шагом, равным массе соответствующего производного бензина и степенью полимеризации до 9. В большинстве случаев, первым звеном полимерной цепочки, является диазониевый катион **1-TfO-P1**, **13-TfO-P1**, **11-TfO-P1**, **10-TfO-P1**, **24-TfO-P1**, который участвует в процессах азосочетания и циклоприсоединения по схемам 6, 7 с последующей полимеризацией (11), (12) по схеме 8. 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 (13), (14) по схеме 8. Спектры карбокси-замещенных солей диазония **11-TfO**, **10-TfO** имеют еще более сложный характер и сопровождаются процессами декарбоксилирования с образованием продуктов **11-TfO-P3**, **11-TfO-P4**, **10-TfO-P3** (таб. 22).

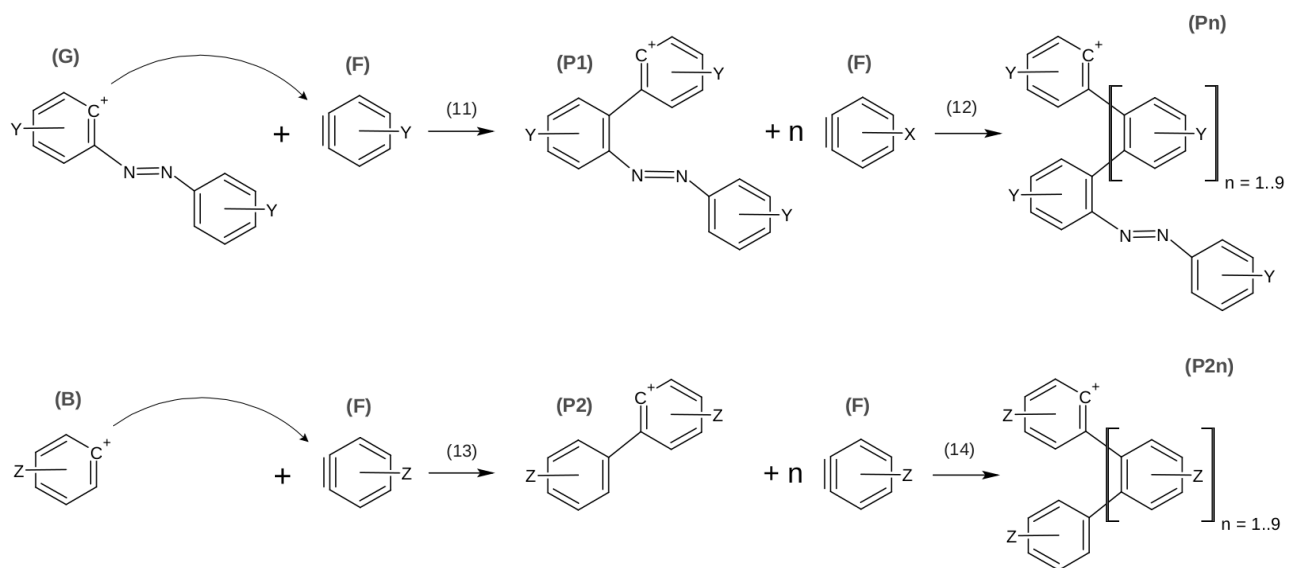


Схема 8 - Предлагаемые пути образования зафиксированных ESI MS полимерных катионов
 (Y = H, 4-MeO, 2-HCO₂, 4-HCO₂, 4-Br; Z = H; 2-HCO₂, 4-HCO₂, 4-Br)

Таблица 22 - Полимерные катионы, наблюдаемые в спектрах ESI/MS

Полимерный катион		Степень полимеризации - n	M/Z
1-TfO-P1	$C_6H_5N_2(C_6H_4)_n^+$	0-7	105; 257; 333; 409; 485; 561; 637
1-TfO-P2	$C_6H_5(C_6H_4)_n^+$	0-2	77; 153; 229
13-TfO-P1	$CH_3OC_6H_4N_2(CH_3OC_6H_3)_n^+$	0, 2-4, 6-7	135; 347; 453; 559; 771; 877
11-TfO-P1	$HCO_2C_6H_4N_2(HCO_2C_6H_3)_n^+$	0-3	149; 269; 389; 509;
11-TfO-P2	$HCO_2C_6H_4(HCO_2C_6H_3)_n^+$	0-2	121; 241; 361
11-TfO-P3	$C_6H_5N_2(HCO_2C_6H_3)_n^+$	0-4, 6	105; 225; 345; 465; 585; 825
11-TfO-P4	$C_6H_5(HCO_2C_6H_3)_n^+$	1-3	197; 317; 437
10-TfO-P1	$HCO_2C_6H_4N_2(HCO_2C_6H_3)_n^+$	0-3, 4-9	149; 269; 389; 629; 749; 869; 989; 1109; 1229
10-TfO-P2	$HCO_2C_6H_4(HCO_2C_6H_3)_n^+$	0-5	121; 241; 361; 481; 601; 721
10-TfO-P3	$C_6H_5(HCO_2C_6H_3)_n^+$	0-1	77; 197
24-TfO-P1	$BrC_6H_4N_2(BrC_6H_3)_n^+$	0-3	183; 337; 491; 645
24-TfO-P2	$BrC_6H_4(BrC_6H_3)_n^+$	0-2	155; 309; 463
24-TfO-P3	$C_6H_3(C_6H_3)_n^+$	0-2	76; 230; 384

Эти процессы (схемы 6 - 8) происходят в газовой среде и не имеют аналогов в диазониевой химии растворов [1].

2.2.2 Фрагментация диазониевых катионов. Оценка прочности диазониевых катионов в газовой фазе

Нами впервые были получены спектры MS2 при фрагментации изолированных диазониевых катионов **1, 2, 3, 4, 10, 11, 13, 24, 27** в ячейке соударений при различных энергиях. Отсутствие некоторых данных связано с низкой интенсивностью исходных ионов прекурсоров. Результаты представлены в таблице 23.

Таблица 23 - Спектр MS2 диазониевых ионов $[X-ArN_2]^+$ при различных энергиях столкновений

ДС	Пре-курсор	M/Z, (интенсивность %)						
		0 eV	0.1 eV	1 eV	3 eV	10 eV	20 eV	40 eV
1-TfO	105.05	105.05 (20) - $[C_6H_5N_2^+]$ 77.06 (100) - $[C_6H_5^+]$	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-TfO	150.03	150.03 (100) - $[NO_2C_6H_4N_2^+]$ 94.03 (15) 92.03 (14) - $[C_6H_4O^+]$ 51.02 (12)	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-TfO	150.03	150.03 (41) - $[NO_2C_6H_4N_2^+]$ 122.02 (100) - $[NO_2C_6H_4^+]$	150.03 (39) 122.02 (100)	150.03 (18) 122.02 (100)	150.03 (8) 122.02 (100)	150.03 (0) 122.02 (23)	150.03 (0) 122.02 (0)	150.03 (0) 122.02 (0)
2-TfO 2-TfO 2-BF4	150.03	150.03 (26) - $[NO_2C_6H_4N_2^+]$ 122.02 (100) - $[NO_2C_6H_4^+]$	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)
13-TfO	135.05	135.06 (42) - $[CH_3OC_6H_4N_2^+]$ 107.05 (100) - $[CH_3OC_6H_4^+]$	135.06 (43) 107.05 (100)	135.06 (25) 107.05 (100)	135.06 (11) 107.05 (100)	135.06 (0) 107.05 (34)	135.06 (0) 107.05 (3)	135.06 (0) 107.05 (0)
11-TfO^a	149.02	149.05 (72) - $[HCO_2C_6H_4N_2^+]$ 121.02 (100) - $[HCO_2C_6H_4^+]$	149.05 (72) 121.02 (100)	-	-	-	-	-

Продолжение таблицы 23

ДС	Пре- курсор	M/Z, (интенсивность %)						
10-TfO	149.05	149.05 (16) - [HCO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺] 121.02 (100) - [HCO ₂ C ₆ H ₄ ⁺]	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)
24-TfO	183.00	184.99 (58) 183.00 (52) [BrC ₆ H ₄ N ₂] ⁺ 156.99 (88) 155.00 (100) [BrC ₆ H ₄] ⁺	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)

а - низкая интенсивность (не достоверно)

Общей для всех катионов является фрагментация с потерей азота. Существенное падение интенсивностей диазоний-катионов происходит при энергиях столкновений более 1 эВ. При повышении энергии до 10 эВ происходит практически полное разрушение диазониевых частиц и превращение их в арильные катионы. Это свидетельствует о том, что энергия отщепления азота составляет величину порядка 1 Эв (96.5 кДж/моль). Более подробные данные представлены на рисунке 22 и в таблице 24. Значения энергий диссоциации находятся в интервале 1.16-2.33 эВ. К сожалению, высокая начальная диссоциация (при 0 эВ) не позволяет провести аппроксимацию более точно и количественно описать влияние заместителей на энергию диссоциации диазониевых катионов, однако дают результат качественно близкий к расчетным параметрам прочности ДК (таблица 9).

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 [189, 190] массы 76.03 (C₆H₄⁺), 75.02 (C₆H₃⁺), 65.04 (C₅H₅⁺), 64.03 (C₅H₄⁺), 51.02 (C₄H₃⁺), 39.02 (C₃H₃⁺) являются типичными осколками фрагментации при высоких энергиях соударений для соединений, содержащих бензольное ядро, этим ДС не отличаются от других ароматических соединений. Фрагмент, имеющий M/Z=92.03, соответствует брутто формуле C₆H₄O⁺, и по версии авторов [107], вероятно, является продуктом присоединения молекулы воды (элюента) к арильному катиону с последующим отщеплением водорода.

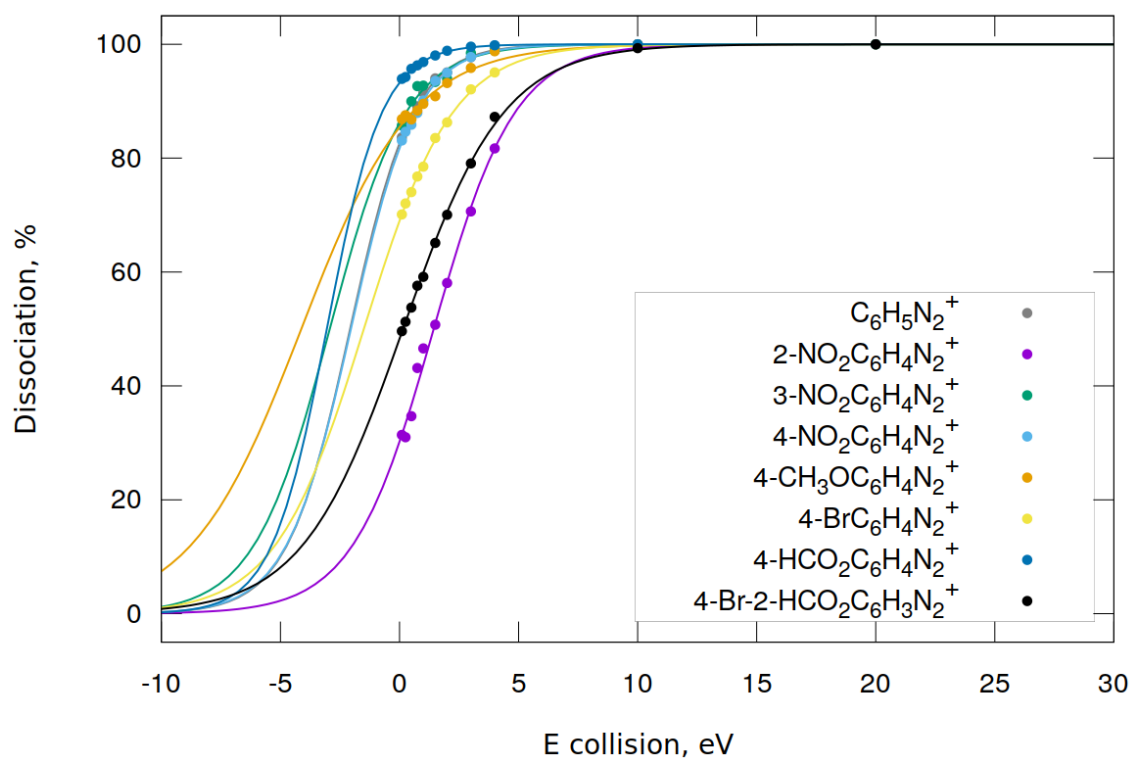


Рисунок 22 - Экспериментальные зависимости степени диссоциации (α) ДК от энергии соударений ($E_{\text{collision}}$) с аппроксимацией уравнением 1

$$K_D = \frac{[Ar^+]}{[ArN_2^+]} = \exp\left(B + \frac{E_{\text{collision}}}{\Delta G}\right) \quad (1)$$

Таблица 24 - Параметры аппроксимации по уравнению 1 экспериментальных кривых диссоциации диазониевых катионов в газовой фазе

ДС	Диазоний катион	ΔG , эВ (кДж/моль)	B
1-TfO	$C_6H_5N_2^+$	1.33 (128.3)	1.56
4-TfO	$2-NO_2C_6H_4N_2^+$	1.71 (165.0)	-0.84
3-TfO	$3-NO_2C_6H_4N_2^+$	1.60 (154.4)	1.83
2-TfO	$4-NO_2C_6H_4N_2^+$	1.36 (131.2)	1.50
13-TfO	$4-CH_3OC_6H_4N_2^+$	2.33 (224.8)	1.77
10-TfO	$4-HCO_2C_6H_4N_2^+$	1.16 (111.9)	2.63
24-TfO	$4-BrC_6H_4N_2^+$	1.77 (170.8)	0.80
27-TfO	$4-Br-2-HCO_2C_6H_3N_2^+$	2.12 (204.5)	-0.07
2-TsO	$4-NO_2C_6H_4N_2^+$	1.42 (137.0)	1.56
2-BF4	$4-NO_2C_6H_4N_2^+$	1.27 (122.5)	1.56

Для теоретического описания процессов фрагментации мы использовали результаты расчета энергии Гиббса процесса дедиазонирования ДК в газовой фазе (раздел 2.1.1.1 таблица 9). По результатам расчетов, во всех случаях, кроме 2-нитробензолдiazония (**4**) процесс отщепления азота требует энергетических затрат. Для ДК **4** величина ΔG диссоциации отрицательна -117.43 кДж/моль (B3LYP aug-cc-pVDZ), это связано с протеканием внутримолекулярной перегруппировки ДК **1** описанной в приложении В (рисунки В.23, В.24 приложение В). Этот факт впервые дает основания полагать, что реакции дедиазонирования diaзониеских солей также могут протекать с некоторыми энергетическими барьерами. Данный вывод представляет особую важность, поскольку в предыдущих квантово-химических расчетах изолированных diaзоний-катионов считали, что этот процесс протекает без энергетического барьера. Величины энергии Гиббса реакций дедиазонирования ДК (схема 3, таблица 9) имеют значения от 75 до 116 кДж/моль, что качественно согласуется с оценочной величиной, полученной в эксперименте по фрагментации diaзониеских катионов (таблица 24) и как будет показано далее с энергиями активации разложения ДС в твердой фазе, полученными калориметрическими методами (таблица 30).

Прочность diaзониеских катионов определяется природой и положением заместителя. Количество продуктов распада для 2-нитробензолдiazония значительно меньше, чем для 3- и 4-нитробензолдiazония при одной и той же энергии соударения (таблица 22). Как уже говорилось выше, дедиазонирование 2-нитробензолдiazониеского катиона **4** принципиальным образом отличается от других изученных diaзониеских солей тем, что 2-нитробензол-катион обладает предельной неустойчивостью и быстро превращается в продукты раскрытия бензольного ядра.

2.2.3 Фрагментация кластерных частиц

Для оценки влияния противоионов на стабильность diaзониеских катионов, мы впервые провели MS2 эксперимент по фрагментации кластерных частиц, содержащих два diaзониеских катиона и анион (тозилат, трифлат и тетрафторборат) с целью изучения взаимодействия катион-анион. Результаты эксперимента представлены в приложении В таблица В.2.

Установлены следующие закономерности фрагментации этих частиц. Во-первых, полностью отсутствуют промежуточные массы между массой кластерного иона и одиночного diaзониеского катиона, то есть при энергетических воздействиях не происходит отщепления азота от diaзоний-катионов в кластере, а только отщепление катиона от кластера. Следует заметить, что при фрагментации индуцированной столкновением не наблюдаются потери

NOTf, которые наблюдаются в газовой фазе при ионизации электроспреем.

Во-вторых, дальнейшая фрагментация, при более высоких энергиях соударений (20-40 эВ) приводит к появлению масс, полностью совпадающих с масс спектрами второго порядка 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 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, вероятно в присутствии анионов в кластерах происходит стабилизация диазониевых катионов от энергетических воздействий. Если сравнить ряд диазониевых солей для одного вида катионов, можно оценить степень стабилизации диазоний-катиона от вида аниона (таблица 29). По результатам эксперимента для тозилата **2-TsO** и трифрата **2-TfO** соотношение интенсивностей диазониевого катиона к арильному выше, чем у тетрафторбората **2-BF4** для энергий выше 1 эВ. Стабилизирующий эффект возрастает в следующем ряду противоионов $\text{ArN}_2^+ \text{X}^-$: $\text{BF}_4^- < \text{TsO}^- \sim \text{TfO}^-$.

Таблица 25 - Соотношение интенсивностей пика диазониевого катиона $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+$ ($M/Z=150.03$) к интенсивности арильного катиона $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4^+$ ($M/Z=122.03$) в спектрах MS2 кластерных диазониевых ионов $[\text{M} + 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2]^+$ при различных энергиях столкновений

Кластерный ион	M/Z прекурсора	Соотношение интенсивностей катионов $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ / 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4^+$			
		0 eV	1 eV	10 eV	20 eV
$[4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+]_2 \text{TfO}^-$	449.02	2.08	1.92	0.48	0.06
$[4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+]_2 \text{TsO}^-$	471.07	2.17	2.04	0.60	0.10
$[4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+]_2 \text{BF}_4^-$	387.07	2.17	2.04	0.26	0.00

2.2.4 Квантово-химическое исследование возможных интермедиатов при полимеризации в газовой фазе.

Отдельный интерес представляет строение ранее не описанной нейтральной частицы - интермедиата (**I**, схема 4), ее можно представить как цвиттерион. Данный интермедиат является

уникальным и ранее не рассматриваемым в диазониевой химии. Главная его особенность состоит в наличии отрицательного заряда бензольного ядра в соседстве с диазониевой группой. После оптимизации геометрии, азот в этой молекулярной системе остается связанным, частица имеет плоское строение, длины связей C-N 1.396 Å, N-N 1.118 Å и угол C-N-N 176.5°. При сопоставлении с аналогичными вычисленными параметрами бензолдиазоний катиона **1** (таблица 5) обращают на себя внимание существенно более длинные связи C-N и особенно N-N.

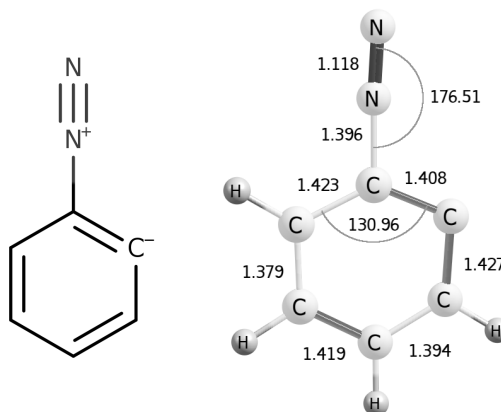


Рисунок 23 - Строение интермедиата (**I**) 2-(diazyn-1-ium-1-yl)benzen-1-ide, рассчитанное методом DFT B3LYP в базисе aug-cc-pVDZ

Для теоретического изучения стабильности производных интермедиата (**I**) мы выполнили сканирование поверхности потенциальной энергии (ППЭ) методом DFT B3LYP в базисе aug-cc-pVDZ при отщеплении азота (таблица B.3 и рисунок B.25 в приложении B). Расчеты показывают, что существует барьер с энергией активации (E_a) 7.2-18.5 кДж/моль при переходе от интермедиата (**I**) к бензин производному (**F**), соответственно соединение (**I**) является мало устойчивым, несмотря на это, частица (**I**) успевает прореагировать по уравнению (5) схемы 6 по причине близкого соседства с еще одним диазониевым катионом, присутствующем в кластере.

Устойчивость интермедиатов коррелирует с результатами эксперимента (таблица B.3 приложение B), там где энергетический барьер выше (метокси **13-TfO**, бром производные **24-TfO**, **27-TfO**), наблюдается в основном процессы азосочетания. При низкой устойчивости интермедиата (**1-TfO**, **10-TfO**, **11-TfO**) наблюдается образование полимерных катионов без начального процесса азосочетания (преобладает бензин производное). Исключением являются нитро-производные, вероятно в этом случае идут иные взаимодействие между катионами (описанная выше неизвестная потеря массы 127 в кластерах), конкурирующие с процессом образования интермедиата (**I**). Во всех случаях интермедиаты хотя и мало устойчивые соединения, но имеют энергетический барьер в процессе отщепления азота. Высота

энергетического барьера определяется устойчивостью самого интермедиата (**I**), метокси- и бром- производные имеют самые низкие значения энергии интермедиата и самые высокие барьеры. Переходное состояние отличается в меньшей степени. С этим согласуются и длины связей C-N, самые низкие значения характерны для метокси- и бром- производных.

2.2.5 Квантово-химическое исследование строения кластерных частиц ДС. Предлагаемый механизм стабилизации при взаимодействии с противоионами

Для теоретического описания процесса фрагментации кластерных ионов мы выполнили квантовохимический расчет структуры кластеров (таблица В.4 приложение В, ресурс [166]) и энергетики двух процессов - диссоциации катион-анионной пары (таблица 19 раздел 2.1.2.1) и отщепление катиона от кластерной частицы (таблица 26).

Значения структурных параметров в таблице В.4 (приложение В) показывают, что в кластерных катионах связывание происходит как за счет ионного взаимодействия, так и за счет водородной связи аниона с *орто*-протоном diazonиевого катиона. Сумма ван-дер-Ваальсовых радиусов водорода и кислорода 2.500 Å значительно выше, чем дистанция между атомом кислорода сульфогруппы и атомом водорода в *орто*-положении d(O-H) от 1.979 Å до 2.190 Å, что свидетельствует о наличии водородной связи. Сходные параметры связывания наблюдаются и в кристаллическом состоянии, по рентгеноструктурным данным [1, 14, 40, 41, 146, 191] (таблица 1 литературного обзора).

При сравнении структурных параметров, приведенных в таблицах 5 и В.4, можно заметить, что в кластерных частицах, по сравнению со свободными diaзониевыми катионами, возрастает длина связи C¹-N¹ и уменьшается N¹-N² (за исключением **2-TsO**). Уменьшаются значения угла ∠C¹-N¹-N² за исключением **4-TfO**, **11-TfO**, **27-TfO**. Величины угла ∠C²-C¹-C⁶ незначительно возрастают. Индексы Виберга связи N¹-N² возрастают (за исключением **2-TsO**, **2-TfO**, **4-TfO**) синхронно с увеличением частоты колебания связи N¹-N².

Сравнивая структурные параметры кластерных частиц (таблица В.4 и рисунки В12-22 приложение В) и diaзониевых солей (таблица 13), можно отметить, что уменьшается длина связи C¹-N¹ (исключение **4-TfO**) по сравнению с ДС, длина связи N¹-N² меняется разнонаправленно. Возрастает величины углов ∠C¹-N¹-N² за исключением **13-TfO**. Величины угла ∠C²-C¹-C⁶ меняются незначительно и разнонаправленно. Индексы Виберга связи N¹-N² и частоты колебания связи N¹-N² возрастают (за исключением **1-TfO**, **2-TfO**, **4-TfO**, **13-TfO**). Кроме параметров diaзониевых катионов, следует сравнить параметры межмолекулярных взаимодействий. Так, минимальные дистанции между атомами азота diaзониевой группы и

анионом в кластерных частицах возрастают по сравнению с ДС (исключение **4-TfO**, **13-TfO**). Следует отметить, что во всех рассматриваемых кластерных частицах уменьшается по сравнению с ДС дистанция между *орто*-протоном ДК и атомами аниона (кислород и фтор) аниона, что свидетельствует об увеличении роли механизма передачи электронной плотности от аниона на ароматическое ядро ДК через *орто*-протон.

Суммируя сказанное, можно сделать вывод, что параметры ДК в кластерных частицах в большинстве случаев носят промежуточный характер между свободным ДК и ДС. Структурные параметры кластерных частиц хоть и близки ДС, но изменяются в сторону свободных ДК, вероятно по причине более симметричного поля и того, что один анион передает электронную плотность двум ДК. Следует ожидать, что по мере возрастания числа ДК и анионов в кластерных частицах симметрия поля будет возрастать, приближая структурные параметры к кристаллическому состоянию. Что в свою очередь позволит моделировать и изучать свойства ДС в кристаллическом состоянии методами масс-спектрометрии. Тесный контакт атомов азота diaзониевой группы с атомами кислорода и фтора противоиона как в кластерных частицах, так и в diaзониевых солях свидетельствует о дополнительном связывании азота и является причиной более прочного удержания его в структуре ДС, что экспериментально подтверждается данными по фрагментации кластерных частиц.

Термодинамические расчеты показали, что энергии диссоциации ДС в газовой фазе находятся в диапазоне 300-400 кДж/моль (таблица 19 раздел 2.1.2.1). Следовательно, при энергиях столкновений до 1 эВ (96.5 кДж/моль) катион-анионная пара не подвергается распаду, что объясняет отсутствие промежуточных масс при фрагментации кластерных частиц (таблица В.2 приложение В).

Энергия отщепления одного diaзониевого катиона от кластерной частицы (таблица 26) значительно ниже и составляет величину от 73 до 97 кДж/моль, что сопоставимо с результатами эксперимента, представленного в разделе 3.3. В спектрах MS2 существенное изменение интенсивностей линий кластерных частиц и diaзониевых катионов наблюдается при энергиях от 1 эВ. Таким образом, процесс фрагментации происходит на первой стадии с отщеплением ДК, а при более высоких энергиях соударений уже происходит дальнейший распад diaзониевых катионов, что объясняет отсутствие промежуточных масс.

Суммируя результаты, можно заключить следующее. Первой стадией фрагментации diaзониевых катионов в условиях ESI-MSMS является процесс отщепления молекулярного азота и образование арильных катионов, что согласуется с литературными данными [105-107]. Diaзониевые катионы характеризуются невысокими значениями энергии отщепления азота в диапазоне 82-116 кДж/моль. Особенностью фрагментации 2-нитробензолдiazония является

отсутствие массы, соответствующей 2-нитрофенильному катиону. Сканирование поверхности потенциальной энергии показало, что происходит перегруппировка и последующий распад с отщеплением NO. На энергетической диаграмме отщепления окиси азота наблюдаются резонансные структуры с раскрытием бензольного кольца.

Таблица 26 - Термодинамика отщепления диазониевых катионов от кластерных частиц в газовой фазе рассчитанная методом DFT Restricted B3LYP в базисе aug-cc-pVDZ

ДС	Процесс диссоциации	ΔE_0 , кДж/моль	ΔG_{298} , кДж/моль	ΔH_{298} , кДж/моль	$-\Delta S_{298} \cdot T$, кДж/моль
1-TfO a	$[C_6H_5N_2^+]_2 TfO^- \rightarrow C_6H_5N_2^+ + C_6H_5N_2^+ TfO^-$	117.2	81.4	113.8	32.5
1-TfO b		118.9	84.3	115.5	31.3
4-TfO a	$[2-NO_2C_6H_4N_2^+]_2 TfO^- \rightarrow$ $2-NO_2C_6H_4N_2^+ + 2-NO_2C_6H_4N_2^+ TfO^-$	115.7	77.0	112.2	35.1
4-TfO b		-	-	-	-
3-TfO a	$[3-NO_2C_6H_4N_2^+]_2 TfO^- \rightarrow$ $3-NO_2C_6H_4N_2^+ + 3-NO_2C_6H_4N_2^+ TfO^-$	116.5	79.3	112.4	33.1
3-TfO b		118.8	81.4	114.7	33.4
2-TfO a	$[4-NO_2C_6H_4N_2^+]_2 TfO^- \rightarrow$ $4-NO_2C_6H_4N_2^+ + 4-NO_2C_6H_4N_2^+ TfO^-$	114.3	77.9	110.8	32.9
2-TfO b		116.8	82.3	113.3	31.0
13-TfO a	$[4-MeOC_6H_4N_2^+]_2 TfO^- \rightarrow$ $4-MeOC_6H_4N_2^+ + 4-MeOC_6H_4N_2^+ TfO^-$	116.4	82.3	112.8	29.8
13-TfO b		117.9	82.8	114.3	31.5
11-TfO a	$[2-HOOC_6H_4N_2^+]_2 TfO^- \rightarrow$ $2-HOOC_6H_4N_2^+ + 2-HOOC_6H_4N_2^+ TfO^-$	113.5	77.5	109.5	32.0
11-TfO b		-	-	-	-
10-TfO a	$[4-HOOC_6H_4N_2^+]_2 TfO^- \rightarrow$ $4-HOOC_6H_4N_2^+ + 4-HOOC_6H_4N_2^+ TfO^-$	114.6	79.0	110.7	31.7
10-TfO b		115.6	81.0	111.6	30.7
24-TfO a	$[4-BrC_6H_4N_2^+]_2 TfO^- \rightarrow$ $4-BrC_6H_4N_2^+ + 4-BrC_6H_4N_2^+ TfO^-$	114.5	79.4	110.6	31.1
24-TfO b		116.6	81.6	112.7	31.1
27-TfO a	$[2-HO_2C-4-BrC_6H_3N_2^+]_2 TfO^- \rightarrow$ $2-HO_2C-4-BrC_6H_3N_2^+ + 2-HO_2C-4-BrC_6H_3N_2^+ TfO^-$	112.3	77.7	108.2	30.5
27-TfO b		103.5	70.2	99.3	29.1
2-TsO a	$[4-NO_2C_6H_4N_2^+]_2 TsO^- \rightarrow$ $4-NO_2C_6H_4N_2^+ + 4-NO_2C_6H_4N_2^+ TsO^-$	123.5	91.9	118.2	26.3
2-TsO b		121.8	87.2	116.6	29.4
2-BF4 a	$[4-NO_2C_6H_4N_2^+]_2 BF_4^- \rightarrow$ $4-NO_2C_6H_4N_2^+ + 4-NO_2C_6H_4N_2^+ BF_4^-$	-	-	-	-
2-BF4 b		125.3	88.6	121.5	32.9

a - строение при котором диазониевые группы двух катионов максимально близки в пространстве и взаимодействуют с одним и тем же атомом противоиона, b - диазониевые группы двух катионов взаимодействуют с разными атомами противоиона

Образование кластерных ионов обусловлено высокой энергией взаимодействия катион-анион. Природа связей - ионная и водородная. Диазониевая группа, как сильнейший

электроноакцептор, активирует водород в *орто*-положении бензольного кольца, что способствует его взаимодействию с анионом с образованием 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 заряженных частиц с массами промежуточными, между массой кластера и диазониевого катиона, в том числе линий соответствующих потере азота кластерной частицей, что свидетельствует о более прочном связывании азота с ароматическим ядром в присутствии анионов.

Прочность арендиазониевых катионов в составе трифлатных и тозилатных кластеров в эксперименте выше, чем в случае тетрафторборатных анионов. Наблюдается меньшее количество продуктов распада 4-нитробензолдиазония в присутствии сульфонат ионов, что свидетельствует об их более высокой стабилизирующей способности.

Кроме того, в условиях электроспрея, в газовой фазе, при отщеплении трифлатной кислоты от кластерных ионов происходят процессы образования интермедиатов и соединений бензинового ряда, способных вступать в реакции азосочетания и полимеризации, соответствующие продукты синтеза в газовой фазе. Вероятно, наличие кластерных частиц обуславливает возможность синтеза сложных органических ионов и молекул в газовой фазе.

Это исследование может быть важным для развития новых препаративных методов синтеза с применением электроспрея [192, 193, 194]. Наличие динамического равновесия при распаде диазониевых катионов позволяет проводить процессы в вакууме и атмосфере азота, которые являются идеальной диэлектрической средой. В нашей работе мы наблюдали процессы синтеза, реакции азосочетания и полимеризации с образованием углерод-углеродной связи. Использование метода ионизации электроспреем открывает новые технологические возможности для GreenChemistry в целом, модификации поверхностей, проведения уникальных реакций и осуществление синтезов с участием диазониевых частиц в вакууме или газовой фазе.

2.3 Исследование стабильности ДС 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. Кроме того, мы пытались разработать критерии для оценки стабильности при хранении массива солей диазония с различными противоионами и заместителями. Электроноакцепторная нитрогруппа и электронодонорная метокси группа были выбраны в качестве заместителей в ароматическом ядре по следующим причинам. Во-первых, в соответствии с [125], соли

диазония с нитро группой являются наиболее чувствительными к детонации, таким образом, они представляют собой наиболее высокий порог этих свойств. Во-вторых, ДС с нитро- и метокси-заместителями в ароматическом кольце резко отличаются по своим свойствам, [40, 41] т.е. эти два примера должны охватывать широкий диапазон свойств.

Мы также исследовали возможность применения квантово-химических расчетов DFT для теоретической оценки термического разложения ДС и выяснения его механизма. Насколько нам известно, DFT методы не использовались ранее для этих целей. Для лучшего понимания механизмов разложения мы провели ГХ/МС и ВЭЖХ/МС исследование продуктов разложения ДС **2-TfO**, **3-TfO**, **4-TfO**, **13-TfO**, **2-TsO** и **2-BF₄**. Полученные результаты являются ценными, как для прикладной, так и теоретической области химии диазониевых солей. С одной стороны, они позволяют оценить стабильность, возможности и ограничения промышленного использования ДС. С другой стороны, они обеспечивают лучшее понимание механизмов термического разложения ДС и позволяют установить взаимосвязь структуры и стабильности.

2.3.1 Исследование стабильности методом ТГА/ДСК

Наше исследование стабильности при хранении и термическом воздействии арендиазоний трифлатов **2-TfO**, **3-TfO**, **4-TfO**, **13-TfO**, 4-нитробензолдиазоний тозилата **2-TsO** и **2-BF₄** тетрафторбората мы начали с получения данных ТГА/ДСК. На рисунках Г.1-6 (приложение Г) показаны кривые ТГА/ДСК термического разложения ДС **2-TfO**, **3-TfO**, **4-TfO**, **13-TfO**, **2-TsO**, и **2-BF₄**. Можно увидеть, что при нагревании все исследованные ДС разлагаются с выделением энергии и потерей массы. Температуры и энергии разложения приведены в таблице 31.

Для **4-TfO**, **3-TfO**, **13-TfO**, **2-BF₄** дополнительные низкотемпературные эндотермические эффекты наблюдаются в диапазоне температур, близком к их температуре плавления, тогда как ДС **2-TfO**, **2-TsO** разлагаются только экзотермически (таблица 27, рисунки Г.1-6 приложение Г). ДС **2-TsO** дает два экзотермических пика (рисунок Г.5 приложение Г). Первый при 69.37 °С характеризуется небольшим количеством выделяемого тепла (24.47 Дж/г) и может быть вызван отклонением базовой линии или кристаллизацией вещества из аморфной фазы. В то время как второй пик наблюдается при температуре 146.6 °С с выделением 323.0 Дж/г. В случае ДС **4-TfO**, **3-TfO**, **13-TfO** эндотермические пики не сопровождалась потерей массы, и вероятно, связаны с перестройкой кристаллической решетки.

Потеря веса при нагревании ДС **2-BF₄** в эндотермическом процессе, начиная с 58.7 °С, составляет 28.5%, что точно соответствует потере газообразного BF₃ (28.6%) в соответствии с реакцией на схеме 9:

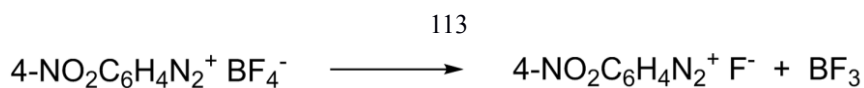


Схема 9

Потеря BF_3 при 58.7°C указывает на то промежуточное соединение $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{F}^-$, которое подвергается разложению при 146.5°C (схема 9). Ранее наблюдали при термическом разложении $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+ \text{BF}_4^-$ небольшой эндотермический пик при 63°C на кривых ТГА/ДСК и объясняли его удалением воды, связанным с ДС помощью водородных связей [195]. Однако, это объяснение не может быть применено к ДС **2-BF4**, так как потеря веса ДС **2-BF4** при 58.7°C должна соответствовать потере 5.2 моль воды на 1 моль ДС **2-BF4**. При таком большом объеме воды, ДС **2-BF4** должен быть частично растворимым, но не оставаться в кристаллическом состоянии. Следовательно, существует противоречие в объяснении причины появления эндотермического пика при нагревании ДС **2-BF4** и $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+ \text{BF}_4^-$.

Основная потеря массы при нагревании ДС **2-TfO**, **3-TfO**, **4-TfO**, **13-TfO**, **2-TsO**, **2-BF4** происходит в экзотермических процессах и связана с образованием летучих продуктов разложения (таблице 27, рисунки Г.1-6 в приложении Г).

Таблица 27 - Температуры и энергии разложения ДС **4-TfO**, **3-TfO**, **2-TfO**, **13-TfO**, **2-TsO** и **2-BF4** по данным ТГА/ДСК экспериментов

Диазониевая соль	$T_{\text{эндо}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{эндо}}, \text{Дж/г}$ (кДж/моль)	$T_{\text{экзо}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{экзо}}, \text{Дж/г}$ (кДж/моль)	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$
$2\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{TfO}^-$ 4-TfO	104.1	73.49 (21.98)	143.3	-753.4 (-225.3)	110
$3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{TfO}^-$ 3-TfO	102.5	43.6 (10.04)	111.2	-840.4 (-251.3)	108-109
$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{TfO}^-$ 2-TfO	-	-	116.4	-219.9 (-65.7)	104
$4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{TfO}^-$ 13-TfO	88.4	102.2 (29.05)	136.6	-328.9 (-93.5)	94-97
$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{TsO}^-$ 2-TsO	-	-	69.37 146.6	-24.47 (-7.8) -323.0 (-103.7)	132
$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{BF}_4^-$ 2-BF4	58.7	-	146.5	-229.2 (-54.3)	144

эндо- эндотермический процесс; экзо - экзотермический процесс; $T_{\text{пл}}$ - температура плавления.

Экзотермические эффекты $\Delta H_{\text{экзо}}$ термического разложения ДС **2-TfO**, **3-TfO**, **4-TfO**, **13-TfO**, **2-TsO**, **2-BF4** являются наиболее важными для оценки безопасности. Как видно из таблицы 27, эти эффекты сильно зависят от природы и положения заместителя в бензольном кольце и частично от природы противоионов. Среди солей **2-TfO**, **3-TfO**, **4-TfO**, **13-TfO** с трифлат противоионом, выделение энергии в процессе разложения является наиболее высоким для 3-нитро-производного **3-TfO** и заметно уменьшается в ряду **3-TfO** > **4-TfO** > **13-TfO** > **2-TfO**. Среди ДС, имеющих один и тот же 4-нитробензолдiazоний катион и различные

противоионы, выделение энергии уменьшается в ряду $2\text{-TsO} > 2\text{-TfO} \approx 2\text{-BF}_4$. Таким образом, наиболее высокое тепловыделение наблюдается для ДС с противоионом TsO^- . Тем не менее, изменение природы противоионов влияет на процесс экзотермического разложения существенно меньше, чем положение и тип заместителей в бензольном кольце.

2.3.2 Исследование кинетики разложения ДС методом изотермической потоковой калориметрии. Анализ Аррениуса. Кинетика разложения при нормальных условиях

После получения данных ТГА/ДСК, мы провели эксперименты по изучению теплового потока в изотермических условиях. Устойчивость ДС в значительной степени зависит от наличия примесей, которые часто не могут контролироваться с помощью обычных аналитических методов [1, 125], поэтому мы оценили воспроизводимость параметров термического разложения в зависимости от синтетической партии, числа переосаждений и атмосферы реакционного сосуда. Для этого исследовались образцы ДС **2-TsO** из трех синтетических партий, полученных при одинаковых условиях (образцы 1-3) и образцы ДС **2-TsO**, очищенной одинарным и двойным осаждением образца 3 эфиром из раствора в ледяной уксусной кислоте (переосаждения 1 и 2). Для изотермического распада определены следующие параметры: интегральная энтальпия, начальный и максимальный тепловые потоки, константа скорости разложения. Полученные кривые аппроксимированы уравнением 2. Кроме того, мы варьировали состав газовой атмосферы реакционного сосуда и изучали разложение образца в воздухе, аргоне и азоте. Результаты, представленные в таблице Г.1 (приложение Г), показывают, что полученные данные статистически не зависят от степени очистки пробы. Несмотря на то, что существует тенденция к уменьшению первоначального теплового потока в зависимости от количества переосаждений, различие между первым и вторым переосаждением минимальны. Не наблюдалось качественных и статистически значимых различий, когда разложение проводилось в воздухе, атмосфере аргона и азота. Среднестатистическое отклонение (RMD) для констант скоростей (в соответствии с уравнением 2) и энтальпии составило 5%. В дальнейшем основную часть эксперимента мы проводили в атмосфере азота марки "ОСЧ", после однократного переосаждения образцов солей.

В таблице 28 и на рисунках Г.7-9 (приложение Г) представлены результаты изотермического разложения солей **2-TfO**, **3-TfO**, **4-TfO**, **13-TfO**, **2-TsO**, **2-BF₄** при 75, 80 и 85 °С.

При температуре 75 °С значения максимального теплового потока (P^M) для солей 4-нитробензолдiazония **2-TfO**, **2-TsO**, **2-BF₄** практически не зависят от природы противоиона. Тем не менее можно отметить, что кривая теплового потока при разложении соли **2-TfO**

существенно круче. Кроме того, полученные значения P^M для ДС **2-TfO** при 80 и 85 °С значительно выше, чем для **2-TsO** и **2-BF4**. Значения максимального теплового потока для 4-метоксибензолдiazоний трифлата **13-TfO** заметно меньше по сравнению с 4-нитробензолдiazоний трифлатом **2-TfO**. Среди нитробензолдiazоний трифлатов **4-TfO**, **3-TfO**, **2-TfO** максимальный поток тепла уменьшается от *пара* - **2-TfO**, через *мета* - **3-TfO**, к *орто*-замещенному **4-TfO**. Значения максимального теплового потока важны не только для математического моделирования кинетики реакции, но и для практического применения в качестве важной количественной характеристики стабильности и безопасности ДС.

Таблица 28 - Интегральные энтальпии и максимальные значения теплового потока, полученные при изотермическом разложении ДС **4-TfO**, **3-TfO**, **2-TfO**, **13-TfO**, **2-TsO** и **2-BF4** при 75, 80 и 85 °С

Диазониевая соль	ΔH_{75}	ΔH_{80}	ΔH_{85}	P_{75}^M	P_{80}^M	P_{85}^M
$2\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{TfO}^-$ 4-TfO	414.0	386.0	396.0	0.705	1.49	2.33
$3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{TfO}^-$ 3-TfO	227.9	230.0	225.4	6.57	14.15	28.8
$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{TfO}^-$ 2-TfO	200.0	235.1	250.0	20.12	47.89	119.5
$4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{TfO}^-$ 13-TfO	183.1	183.2	106.0	1.34	2.97	5.37
$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{TsO}^-$ 2-TsO	253.0	232.4	231.0	21.10	34.82	64.60
$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{BF}_4^-$ 2-BF4	173.0	156.0	147.0	20.02	31.63	66.87

ΔH – интегральная энтальпия, кДж/моль; P^M – величина максимального теплового потока, мВатт/г

Для исследования кинетики изотермического распада ДС (рисунки Г.7-9 приложение Г) мы аппроксимировали экспериментальные кривые теплового потока с помощью кинетического уравнения для автокаталитических реакций (2), которые качественно описывают зависимость теплового потока от времени. Были определены следующие основные параметры: k - константа скорости, P^0 , P^M - значения начального и максимального тепловых потоков в уравнении автокаталитической реакции 2. В таблице 29 приведены рассчитанные кинетические параметры, найденные как результат аппроксимации экспериментальных кривых теплового потока ДС **4-TfO**, **3-TfO**, **2-TfO**, **13-TfO**, **2-TsO** и **2-BF4**. Для описания автокаталитической реакции $a A \rightarrow c C$ применялось следующие кинетические уравнения:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{A_0 - A}{A_0} = \frac{a}{c} \cdot \frac{C}{A_0} \quad (3)$$

$$f(\alpha) = a^m \cdot (1 - \alpha)^n = \alpha \cdot (1 - \alpha) \quad (4)$$

$$k(T) = B \cdot e^{-E_a/RT} \quad (5)$$

$$P = k(T) \cdot \alpha \cdot (1 - \alpha) \cdot A_0 \cdot \Delta H \quad (6)$$

Где α - степень конверсии; $k(T)$ - константа скорости, [с⁻¹]; $f(\alpha)$ - кинетическая модель в дифференциальной форме; A_0, A - начальная и текущая концентрация ДС, для твердофазных реакций измеряется в моль/г; C_0, C - начальная и конечные концентрации продуктов, моль/г; a, c - стехиометрические коэффициенты, для изучаемых процессов $a/c=1$; P, P^0 - текущий и начальный тепловой поток; ΔH - энтальпия реакции; B - предэкспоненциальный множитель, постоянный для каждого вида химической реакции; E_a - экспериментально определяемый параметр показывающий чувствительность константы скорости реакции от температуры; R - универсальная газовая константа (8.315 Дж·К⁻¹·моль⁻¹); T - абсолютная температура (°K).

Кинетическое уравнение 2 используется для моделирования кинетики твердофазных реакций [196] и может быть выражено через степень конверсии (α) (уравнение 3). Кинетические кривые для изученных нами реакций лучше всего описываются уравнением 4 при $m=1$ и $n=1$. Температурная зависимость константы скорости выражается уравнением Аррениуса 5. Энтальпия реакции вычисляется путем интегрирования кривой, аппроксимирующей тепловой поток (уравнение 6) в интервале (0, ∞). Период полураспада соответствует степени конверсии 0.5. В случае симметричной аппроксимирующей кривой 4 период полураспада соответствует максимуму теплового потока (в случае более сложной кинетики, это правило может не выполняться).

На рисунке Г.7 (приложение Г) показаны экспериментальные кривые теплового потока при изотермическом разложении ДС **2-TfO**, **2-TsO**, **2-BF4** при 85 °C. Как видим, время полураспада зависит от вида противоиона: для тетрафторбората 4-нитробензолдиазония **2-BF4** - 2 часа, трифлата **2-TfO** - 4 часа и для тозилата **2-TsO** - 6 часов.

Экспериментальная кривая теплового потока при разложении соли **4-TfO** имеет более сложный характер. На начальном участке наблюдается падение теплового потока, что связано с быстрым эндотермическим процессом. В дальнейшем наблюдается преобладание экзотермического процесса, идущего с меньшей скоростью. Наличие эндотермического процесса согласуется с данными ТГА/ДСК (таблица 27). Для описания кинетики этой реакции мы использовали модель двух последовательных и двух параллельных автокаталитических процессов. Результаты деконволюции подробно изложены в приложении Г рисунки Г.12-Г.17 и на электронном ресурсе [197]. В таблице 29 приведены кинетические параметры реакций разложения ДС, аппроксимированные одним автокаталитическим процессом,

соответствующего основной экзотермической стадии. Эта стадия является наиболее важной, поскольку она определяет основные характеристики безопасности и стабильности ДС.

Таблица 29 - Кинетические параметры разложения ДС **4-TfO**, **3-TfO**, **2-TfO**, **13-TfO**, **2-TsO** и **2-BF4** в изотермических условиях при 75, 80 и 85 °С

Диазониевая соль	P^0_{75}	P^0_{80}	P^0_{85}	$k_{75} \cdot 10^3$	$k_{80} \cdot 10^3$	$k_{85} \cdot 10^3$
2-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ TfO ⁻ 4-TfO	40.60	88.2	147.0	0.00087	0.00184	0.00254
3-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ TfO ⁻ 3-TfO	0.94	11.0	44.6	0.03048	0.06545	0.14339
4-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ TfO ⁻ 2-TfO	9.00	13.1	48.4	0.10562	0.21057	0.53446
4-MeOC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ TfO ⁻ 13-TfO	14.78	32.0	113.8	0.00739	0.01548	0.04504
4-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ TsO ⁻ 4-TsO	19.57	27.5	41.5	0.08995	0.16775	0.32057
4-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ BF ₄ ⁻ 4-BF4	392.40	896.0	1804.2	0.07851	0.14520	0.30432

P^0 – начальное значение теплового потока, мВатт/г; k – константа скорости (уравнение 2), с⁻¹

Время полураспада 4-нитробензолдiazоний трифлата **2-TfO** значительно меньше, чем у 4-метоксибензолдiazоний трифлата **13-TfO** 4 и 16 ч, соответственно. В то же время, тепловой поток, наблюдаемый при разложении 4-нитробензолдiazоний трифлата **2-TfO** значительно выше, чем у 4-метоксибензолдiazоний трифлата **13-TfO**: 119.5 мВт/г для **2-TfO** и 5.37 мВт/г для **13-TfO** (рисунок Г.8 приложение Г).

Место заместителя в бензольном кольце также влияет на стабильность. Среди ДС с трифлат противоионом наибольшее время полураспада при 85 °С имеет *орто*-замещенная соль **4-TfO** (62 ч). *Мета*-замещенная ДС **3-TfO** менее стабильна (11 ч) и *пара*-замещенная ДС **2-TfO** является наименее стабильной (4 часа). Напротив, максимальные значения теплового потока снижаются в ряду **2-TfO** > **3-TfO** > **4-TfO**. Рассмотренные результаты представлены в таблицах 28 и 29, и на рисунке Г.9 (приложение Г).

Анализ кинетических данных, полученных при различных температурах, с последующей аппроксимации уравнением Аррениуса (5) позволил найти кинетические параметры реакций разложения ДС при температуре 25 °С. Полученные результаты представлены в таблице 30 и на рисунке Г.10 (приложение Г). Аренидiazоний трифлаты **2-TfO**, **3-TfO**, **13-TfO** имеет более высокую энергию активации по сравнению с тозилатом **2-TsO** и тетрафторборатом **2-BF4**. Тем не менее, 2-нитробензолдiazоний трифлат выпадает из этой закономерности и имеет самую низкую энергию активации среди изученных ДС.

Таблица 30 - Рассчитанные кинетические параметры реакций разложения ДС **4-TfO**, **3-TfO**, **2-TfO**, **13-TfO**, **2-TsO** и **2-BF4** при температуре 25 °С

Диазониевая соль	$k_{25} \cdot 10^9, \text{с}^{-1}$	E_a , кДж/моль
$2\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{TfO}^-$ 4-TfO	1.39	111
$3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{TfO}^-$ 3-TfO	2.90	160
$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{TfO}^-$ 2-TfO	4.45	173
$4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{TfO}^-$ 13-TfO	0.049	187
$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{TsO}^-$ 2-TsO	48.91	132
$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{BF}_4^-$ 2-BF4	18.75	140

k_{25} – константа скорости при 25 °С; E_a – энергия активации, кДж/моль

На основании рассчитанных данных, мы смоделировали процесс разложения исследуемых ДС в течение большого периода времени (рисунок 24 и Г.11 приложение Г). Согласно результатам, стабильность арендiazоний трифлатов зависит от места замещения в бензольном кольце. В частности, при 25 °С 3-нитробензолдiazоний трифлат имеет самое длительное время полураспада 83 года, в то время как 2-нитробензолдiazоний трифлат имеет наиболее короткий период полураспада 25 лет (рисунок Г.11 приложение Г). Природа противоиона также в значительной степени влияет на стабильность ДС (рисунок 24). 4-Нитробензолдiazоний тозилат **2-TsO** и тетрафторборат **2-BF4** имеют близкие времена полураспада - 4.5 года. В то время как 4-нитробензолдiazоний трифлат **2-TfO** является гораздо более стабильным с временем полураспада 46 лет и характеризуется значительно более низким тепловым потоком P^M . 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 исчезают. Этот факт, а также значения энергий активации, позволяют предположить, что стабильность ДС при нормальных условиях хранения в значительной степени определяется прочностью кристаллической решетки. При более высоких температурах, после разрушения кристаллической решетки, на скорость и энергетику процесса, вероятно, будут влиять как природа diaзониевого катиона ArN_2^+ так и наличие и характер нуклеофила в непосредственном окружении.

Таким образом, принимая во внимание все данные, мы можем сделать несколько выводов. Прежде всего, ТГА/ДСК исследования не могут служить надежным критерием для оценки термической стабильности и безопасности ДС, так как в этом случае имеет место разложение при высоких температурах, сопровождающееся 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. Таким образом, исследование термической стабильности ДС должно быть дополнено более детальным исследованием кинетики распада с помощью изотермической потоковой калориметрии. Для оценки стабильности и безопасности должны быть определены значения максимального теплового потока, периоды полураспада и энергии активации, что позволяет аппроксимировать кинетику на нормальные условия.

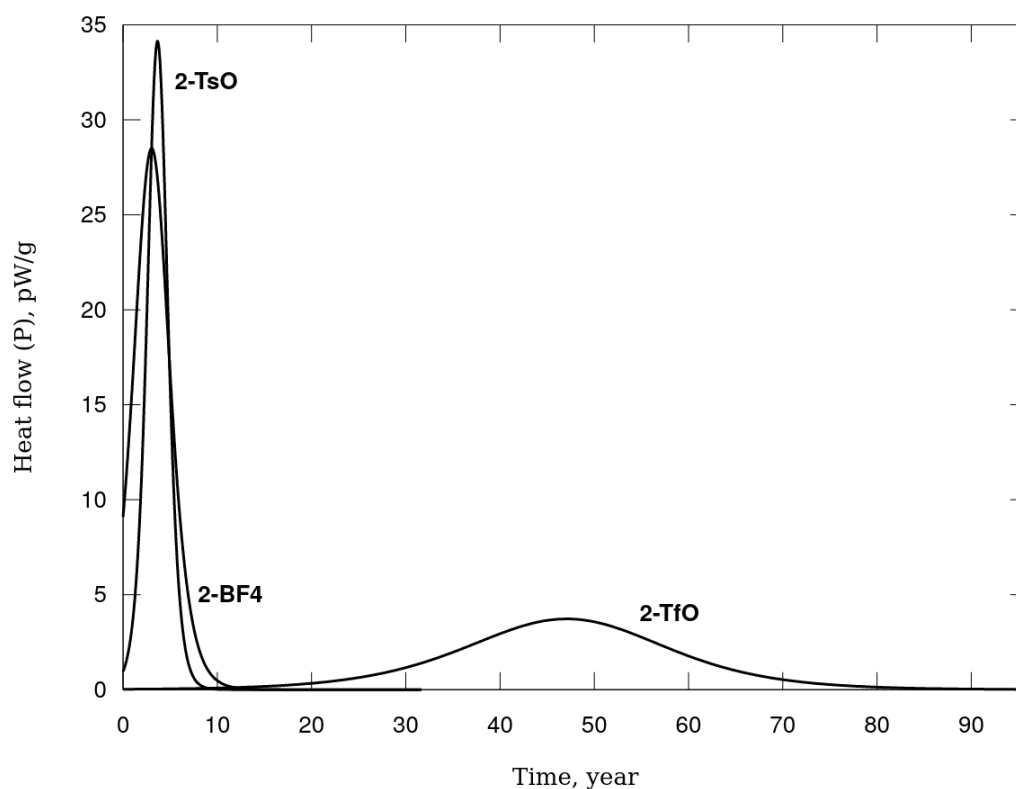


Рисунок 24 - Зависимость теплового потока (P) от времени, построенная при моделировании кинетических кривых разложения 4-нитробензолдiazоний трифлата, тозилата и тетрафторбората **2-TfO**, **2-TsO**, **2-BF4** при 25 °C

Во-вторых, природа противоионов оказывает выраженное влияние на стабильность ДС. Аппроксимация экспериментальных данных при помощи уравнения Аррениуса показала, что аренидiazония трифлаты являются наиболее стабильными при хранении, например, 3-нитробензолдiazоний трифлат имеет период полураспада 83 года. Предположительно, изменение противоиона влияет на вероятность прохождения различных механизмов при разложении ДС, которые обсуждаются далее и представлены на схемах 9 и 10.

И наконец, полученные в результате изотермической потоковой калориметрии данные, свидетельствуют, что изученные ДС разлагаются с тепловыми эффектами, близкими к

пороговому значению 800 Дж/г для безопасной транспортировки, в соответствии с UNESCO [129]. Только в случае 2-нитробензолдiazоний трифлата, выделяемая энергия 1330 Дж/г превышает допустимое значение.

2.3.3 Исследование продуктов термического разложения ДС

Несмотря на то, что уже давно установлено, что основными продуктами термического разложения арендiazоний тетрафторборатов являются соответствующими арилфториды (реакция Бальца-Шиманна), продукты термолита арендiazоний трифлатов и тозилатов остаются не известными. Мы выяснили структуры соединений, которые образуются после 14 дней разложения ДС **4-TfO**, **3-TfO**, **2-TfO**, **13-TfO**, **2-TsO**, **2-BF4** при 85 °C с помощью ГХ/МС и ВЭЖХ/МС. Для проведения анализа, непрореагировавшие ДС были переведены в соответствующие арилиодиды путем реакции с KI.

По данным ГХ-МС (приложение Г, рисунки Г.18-28), основными продуктами разложения ДС **3-TfO**, **2-TfO**, **13-TfO** являются соответствующие сложные эфиры нитрофенилтрифторметансульфонаты ArOTf. Разложение 4-нитробензолдiazоний тозилата **2-TsO** по данным ГХ/МС приводило к образованию нитробензола, но не 4-NO₂C₆H₄OTs. Однако ВЭЖХ/МС с использованием электроспрея в режиме отрицательной ионизации фиксирует наличие 4-NO₂C₆H₄OTs в продуктах разложения. В случае арендiazоний тетрафторбората **2-BF4**, основной продукт разложения был ожидаемый 1-фтор-4-нитробензол. Следует отметить, что при разложении всех изученных ДС, в продуктах присутствуют значительные количества смолистых продуктов, которые не могут быть изучены с помощью ГХ/МС. Учитывая результаты ГХ/МС и ВЭЖХ/МС, для термолита ДС **3-TfO**, **2-TfO**, **13-TfO**, **2-TsO**, **2-BF4** можно предложить следующий механизм (схема 10).

Иной процесс происходит при разложении 2-нитробензолдiazоний трифлата **4-TfO**. В этом случае не обнаружены продукты замещения diaзониевой группы на трифлат анион, а получающиеся продукты имеют полимерный характер. Их структуры удалось выяснить с помощью ВЭЖХ/МС (масс-спектры представлены в приложении Г, рисунки Г.29-31, таблица Г.4). Найденные полимерные продукты состоят из следующие мономерных звеньев: [NO₂C₆H₃] ($\Delta M/Z = 121.0$) и [NO₂C₆H₄SCF₃] ($\Delta M / Z = 223$).

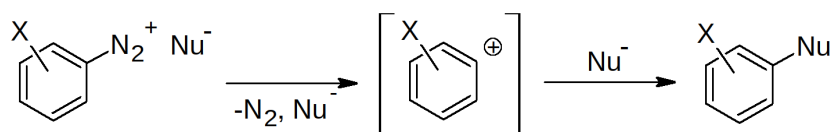


Схема 10 - Возможный механизм термического разложения ДС **3-TfO**, **2-TfO**, **13-TfO**, **2-TsO**, **2-BF4** (Nu = F, TsO, TfO)

По-видимому, появление вышеуказанных смолистых соединений связано с процессами полимеризации интермедиатов, образующихся в результате разложения ДС **4-TfO**, главным из которых выступает 1-нитроциклогекса-1,3-диен-5-ин [$C_6H_3NO_2$] ($\Delta M/Z = 121.0$) (схема 11).

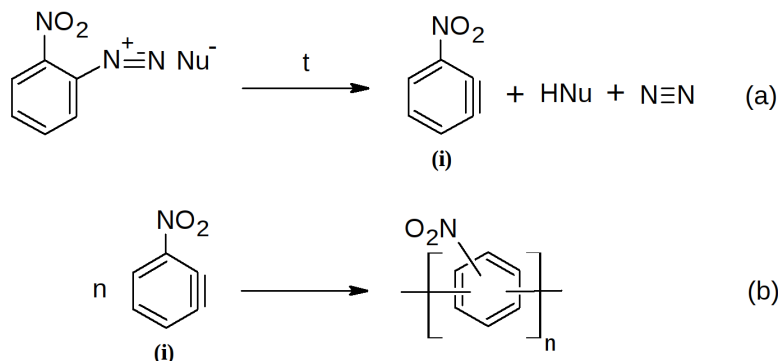


Схема 11 - Возможный путь образования 1-нитроциклогекса-1,3-диен-5-ина [$C_6H_3NO_2$] ($\Delta M/Z = 121.0$) (a) и его дальнейшей полимеризации (b)

Механизм дальнейшего роста цепи с участием $C_6H_3NO_2$ в качестве мономера является неоднозначным и требует специального исследования, лежащего за рамками данной работы. Ранее появление полимерных продуктов в термическом разложении 2-карбоксибензолдiazоний хлорида также объяснялось промежуточным образованием дидегидробензола [124, 198].

Важно отметить, что уникальный путь разложения ДС **4-TfO**, включая образование нейтрального $C_6H_3NO_2$, согласуется с высокой нестабильностью промежуточного катиона, участвующего в альтернативном пути (схема 10). Действительно, 2-нитробензол-1-илиум катион, который будет образован в этом случае гораздо менее стабильный и энергетически невыгодный по сравнению с арильными катионами, полученными из других ДС из-за того, что электроноакцепторная группа NO_2 находится рядом с карбокатионным центром.

2.3.4 Квантовохимическое исследование энергетики и предлагаемые механизмы термического разложения ДС, роль *орто*-протонов в процессах деструкции ДС

С учетом выявленных продуктов термического разложения ДС **4-TfO**, **3-TfO**, **2-TfO**, **13-TfO**, **2-TsO**, **2-BF₄**, мы впервые определили термодинамику происходящих процессов, используя DFT вычисления с применением гибридного функционала RB3LYP и базиса aug-cc-pVDZ. Рассчитанные структурные и термодинамические параметры приведены в приложении Г (таблица Г.5) и на ресурсе [166]. Мы также рассчитали структуры эфиров и замещенных фенолов, в качестве основных продуктов разложения трифлатов **4-TfO**, **3-TfO**, **2-TfO**, **13-TfO**, тозилата **2-TsO** и 4-фторнитробензола как основного продукта разложения тетрафторбората **2-BF₄**. Предсказанные и экспериментальные термодинамические параметры

реакций представлены в таблицах Г.5 (приложение Г) и 31. Учитывая что результаты ТГА/ДСК показали, что термоллиз тетрафторбората **2-BF4** первоначально происходит с выделением BF_3 и образованием $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{F}^-$ (схема 9), мы рассчитали термодинамику этой реакции наряду с другими возможными путями реакции (приложение Г, таблица Г.5, строки 6а и 6б).

В целом, для всех реакций разложения ДС **3-TfO**, **2-TfO**, **13-TfO**, **2-TsO**, **2-BF4** расчетные значения энтальпии согласуются с экспериментальными, полученными с помощью изотермической потоковой калориметрии. Таким образом, предложенные реакции вносят основной вклад в энергию экзотермического разложения ДС (таблица Г.4, Г.5). Полученные результаты свидетельствуют о том, что расчеты методом DFT с использованием функционала RB3LYP в базисе aug-cc-pVDZ теории являются довольно точным методом теоретической оценки тепловых эффектов разложения ДС. Единственный случай, когда мы наблюдали значительное отклонение между данными изотермической потоковой калориметрии и результатами расчета была ДС 2-нитробензолдiazоний трифлат **4-TfO** (таблица Г.5 приложение Г). Это согласуется с вышеприведенными данными, демонстрирующими, что разложение ДС **4-TfO** протекает через другой механизм (приложение В рисунки В.23, В.24) и не приводит к образованию $2\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OTf}$.

В некоторых случаях, найденные значения энтальпии экзотермического разложения ДС **4-TfO**, **3-TfO**, **2-TfO**, **13-TfO**, **2-TsO**, **2-BF4** по методу ТГА/ДСК были значительно меньше, чем предсказанные значения изотермической потоковой калориметрии (таблица 31). Это можно объяснить тем, что разложение ДС в ходе анализа ТГА/ДСК происходит при температурах, значительно более высоких, чем 85°C (таблица 27), в результате чего процесс испарения летучих продуктов уменьшает тепловой эффект реакции.

Важно отметить, что расчеты DFT выполнены в предположении, что реагенты и продукты являются изолированными молекулами, таким образом, мы пренебрегаем электрическим полем кристалла. Тем не менее, сам факт того, что предсказанные энергии находятся в хорошем согласии с экспериментальными значениями потоковой калориметрии для реакций разложения пяти diaзониевых солей с различными противоионами и заместителями в бензольном кольце **3-TfO**, **2-TfO**, **13-TfO**, **2-TsO**, **2-BF4** (таблица 31), указывает на то, что основной вклад в термодинамику реакций разложения ДС вносят химические превращения, в то время как вклад изменений кристаллических решеток является незначительным. Вероятно, это связано с тем, что реагенты и продукты остаются в конденсированном состоянии (кроме N_2), таким образом, существует компенсация тепловых эффектов превращения кристаллических решеток исходного материала и продуктов. С практической точки зрения также важно, что предлагаемый квантово-

химический подход к оценке термодинамики реакций разложения ДС относительно легко реализовать. В то время как расчеты, которые принимают во внимание неизвестные преобразования кристаллической решетки являются гораздо более трудоемкими, сложными и не могут быть в настоящее время широко использованы для прогнозирования тепловых эффектов химических реакций, несмотря на известный прогресс в расчете кристаллического состояния хлорида и тетрафторбората бензолдиазония [158, 159].

Таблица 31 - Экспериментальные и рассчитанные методом RB3LYP/aug-cc-pVDZ энтальпии разложения ДС **4-TfO**, **3-TfO**, **2-TfO**, **13-TfO**, **2-TsO** и **2-BF4**

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

ΔH^P - рассчитанная энтальпия, кДж/моль; ΔH^{II} - экспериментальное значение энтальпии, измеренное методом потоковой калориметрии, кДж/моль; ΔH^D - экспериментальное значение энтальпии, полученное методом ТГА/ДСК.

В заключении, мы впервые изучили термодинамику и кинетику термического разложения ряда ароматических солей диазония $\text{ArN}_2^+ \text{X}^-$ с различными противоионами $\text{X} = \text{TfO}$, TsO , BF_4 методом изотермической потоковой калориметрии, которая позволила количественно оценить стабильность при хранении твердых ДС при нормальных условиях. Кроме того, мы впервые показали, как положение заместителя в ароматическом кольце диазоний катиона и природа противоионов влияют на процессы термического разложения ДС.

Мы показали, что термодинамические параметры реакций термического разложения ДС, рассчитанные методом DFT с использованием функционала RB3LYP и базиса aug-cc-pVDZ соответствуют экспериментальным данным изотермической потоковой калориметрии для всех исследованных 3- и 4-замещенных ДС **3-TfO**, **2-TfO**, **13-TfO**, **2-TsO**, **2-BF4**. Для этих ДС основным путем разложения является отщепление азота с образованием арильных катионов, захватываемых нуклеофилами. Иной процесс происходит в ходе термоллиза 2-нитробензол диазоний трифлата **3-TfO**. В этом случае образуются полимерные продукты, вероятно, через первичное образование 1-нитроциклогекса-1,3-диен-5-ина.

Глава 3. Экспериментальная часть

3.1 Получение диазониевых солей

Арендiazоний трифлаты **1-TfO**, **2-TfO**, **3-TfO**, **4-TfO**, **10-TfO**, **11-TfO**, **13-TfO**, **24-TfO**, **27-TfO** и 4-нитробензолдiazоний тозилат **2-TsO** были получены известными методами [40, 41]. 4-нитробензолдiazоний тетрафторборат **2-BF₄** представлял собой коммерческий образец (Aldrich CAS № 456-27-9). Характеристики полученных солей приведены в приложении Д.

3.2 Квантово-химические методы расчета в газовой фазе и растворе

Расчеты термодинамики распада диазониевых катионов с отщеплением азота выполнялись методом DFT Unrestricted и Restricted B3LYP в базисе aug-cc-pVDZ с помощью программного комплекса Gaussian 16 [199]. Для всех систем рассчитан теоретический ИК-спектр, отсутствие отрицательных частот доказывает стационарный характер оптимизированных структур. Для моделирования диазониевых катионов и химических реакций с их участием эффективно использование DFT методов [149, 150, 167, 172, 175]. Следуя рекомендациям авторов [172], учитывалась возможность существования арильных катионов как в синглетном, так и в триплетном состоянии.

Для 2-нитробензол дiazоний катиона выполнено сканирование энергии в процессе возрастания длины связи C-N между арильным кольцом и диазониевой группой в процессе отщепления молекулы азота. Расчет произведен с использованием квантовохимического программного комплекса ORCA-4.1.0. [200] методом B3LYP в базисе aug-cc-pVDZ.

Оптимизация геометрии и расчет термодинамики структур кластерных катионов произведен методом B3LYP с использованием базиса aug-cc-pVDZ. Определена термодинамика в газовой фазе для процессов взаимодействия катион - анион и для процессов присоединения катиона к нейтральной ионной паре ДС.

Для теоретического изучения предложенных схем разложения ДС проведены квантово-химические расчеты с использованием метода функционала плотности (DFT) гибридного функционала B3LYP в базисе aug-cc-pVDZ с использованием программного пакета Gaussian 16 [199]. Расчет колебательных частот доказывает стационарность найденной геометрии. Затем, с использованием найденных частот вычислены термодинамические поправки при нормальных условиях (25 °C, 1 атм) и при температурах, используемых для изотермического эксперимента разложения (75, 80 и 85 °C). Для обработки данных и построения графических зависимостей использовано программное обеспечение - gnuplot 5.0 [201, 202].

Выходные файлы и результаты доступны на ресурсе [166].

3.3 Метод трассировки молекулярных орбиталей

Метод трассировки молекулярных орбиталей (МТМО) основан на изучении динамики энергии и пространственного распределения электронной плотности индивидуальных МО при разделении молекулярной системы.

На первом этапе рассчитывается скан поверхности потенциальной энергии (ППЭ) при увеличении дистанции между ядрами атомов, образующих химическую связь. Сканирование проводится в широком диапазоне, обычно от 0.900 Å до 20 Å, и с высоким разрешением не менее 800 точек (шаг не более 0.02 Å). Такой большой диапазон необходим для полного разделения МО и их локализации на образующихся фрагментах молекулярной системы. Высокое разрешение в процессе сканирования требуется для того, чтобы качественно отследить индивидуальные МО, особенно в случае вырождения по энергии, чем меньше шаг дистанции, тем меньше различия в энергиях и в пространственном строении между соседними точками в процессе сканирования. Расчет производился с помощью программного комплекса ORCA 4.1.0 методом DFT B3LYP/G в базисе aug-cc-pVDZ в синглетном состоянии, с оптимизацией геометрии на каждом шаге сканирования. Выходные данные после расчета содержат оптимизированные структурные параметры, значения энергий и волновые функции всех молекулярных орбиталей (МО) в каждой точке исследуемого скана ППЭ.

По полученным данным строятся зависимости энергии всех МО от межъядерной дистанции в процессе пространственного разделения частей системы, все эти кривые носят непрерывный характер и позволяют проследить энергию каждой МО в динамике при увеличении дистанции, вплоть до полного распада с образованием свободных частиц, при этом орбитали исходной системы трансформируются в орбитали образующихся продуктов распада, с их локализацией на каком либо фрагменте. Количество орбиталей в исходной молекулярной системе в точности соответствует суммарному количеству орбиталей образующихся фрагментов. Такая процедура отслеживания (трассировки/tracing) МО позволяет выявить, какие орбитали фрагментов молекулярной системы становятся молекулярными орбиталями сложной молекулярной системы.

При трансформации МО (ТМО) плавно меняют свою энергию и пространственное распределение электронной плотности, однако в большинстве случаев сохраняют свою симметрию. Некоторую сложность для процедуры трассировки представляют точки пересечения графиков МО, где происходит вырождение этих МО по энергии (однако в этих точках МО значительно различаются по распределению электронной плотности), соответственно требуются критерии для выявления соответствия однотипных МО, для этого применяется математический прием экстраполяции энергетических кривых. Для

дополнительного контроля в точках пересечения (вырождения) применяется более надежный (но ресурсно-затратный) метод сравнения пространственного распределения электронной плотности (ЭП), (данные содержатся в Gaussia Cube File). При сравнении пространственного соответствия рассчитывается среднеквадратичное отклонение в пространственном распределении электронной плотности между соседними точками скана ППЭ. На последнем шаге сканирования проводится сравнение пространственного строения образовавшихся МО с орбиталями образующихся фрагментов, которые рассчитываются индивидуально. Составляется таблица соответствия МО сложной частицы и МО каждого фрагмента, участвующего в образовании связи.

Для выполнения процедуры трассировки и сравнения и визуализации пространственного распределения ЭП нами было разработано программное обеспечение МО-Trace [179]. По результатам сканирования проводится визуализация индивидуальных МО на каждом шаге сканирования и генерируются видео файлы процесса трансформации каждой молекулярной орбитали, для визуального контроля процедуры трассировки МО [178].

Процедура выявления соответствия МО исходной частицы и продуктов распада позволяет построить энергетическую диаграмму переходов МО и рассчитать вклад каждой орбитали и суммарный вклад каждого фрагмента в образование молекулярной системы.

3.4 Калориметрические методы

Все образцы, используемые в калориметрических исследованиях, сушили в вакууме в течение 48 часов. Эта процедура рекомендуется при изучении разложения арендиазоний хлоридов [125].

Исследования ТГА/ДСК были сделаны в атмосфере аргона с использованием открытых кювет на Q600 SDT инструменте (TA Instruments), скорость нагрева $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$, и в интервале температур 20-600 $^{\circ}\text{C}$. Типичный размер образца составляет 10 мг.

Тепловой поток измеряли в изотермических условиях в атмосфере азота с использованием ТАМ III микрокалориметра (TA Instruments). Эксперименты проводились в соответствии с традиционным подходом, который используется для калориметрических исследований безопасности высокоэнергетических материалов [203-206]. Образец в стеклянном стакане, помещается в ампулу из сплава Hastelloy объемом 1 мл. Ампулу откачивали, а затем продували азотом, аргоном или воздухом в зависимости от условий эксперимента и запечатывали. Тепловой поток измеряли при трех различных температурах: 75, 80 и 85 $^{\circ}\text{C}$. Все эксперименты по потоковой калориметрии проведены при температурах значительно ниже точек плавления, чтобы адекватно аппроксимировать кинетические кривые к

нормальным условиям. Измерение теплового потока в изотермических условиях проводилось до тех пор, пока поток тепла снижался ниже 2 мкВт. Это значение составляет менее 1% от максимального теплового потока и соответствует степени конверсии $\alpha > 0.99$. Время варьировали от 1 до 50 дней в зависимости от вида образца и температуры. Полученные экспериментальные кривые были аппроксимированы с использованием модели автокаталитического процесса. Данные, полученные при температурах 75, 80 и 85 °С, с помощью уравнения Аррениуса аппроксимированы на нормальные условия 25 °С. Экспериментальные данные обработаны с использованием TAM Assistant Software v1.3.0.153. Для математической обработки, статистического анализа и построения зависимостей использованы программные пакеты Gnuplot 4.5 [201, 202] и R Статистика v3.3.3 [207].

3.5 Масс-спектрометрические методы

Масс спектры ЖХ/МС первого и второго уровней диазониевых солей были получены на время-пролетном масс-спектрометре высокого разрешения Agilent LC-1260 MS QTOF 6530 с использованием двух источников ионизации электроспреем (ESI). Для элюирования использовали изократический режим ацетонитрил:вода 50:50. Колонка Zorbax Eclipse Plus C18 2.1x50mm 1.8 micron. Поток 0.25 мл/мин. Потенциал на фрагменторе 150 В. Напряжение на капилляре 3500 В. Энергия столкновений MS2 - 0, 0.01, 0.1, 1, 3, 10, 20, 40 эВ. Для исследования готовили 1 мг/мл растворы диазониевых солей в смеси вода:ацетонитрил 50:50. Инжекция 5 мкл. Полученные спектры ДС доступны на ресурсе [211].

Для обработки и интегрирования масс-спектров использован программный комплекс OpenMS 2.0 [208]. Отдельно производилось интегрирование спектров первого и второго уровня по каждому прекурсор. Для анализа спектров использовалась база данных фрагментов масс-спектров METLIN [189, 190].

Продукты разложения ДС были изучены с помощью ГХ/МС на приборе Agilent 7890A\5975С. Типичный размер образца составлял 50 мг. Образцы нагревали в термостате при температуре 85 °С в течение 14 дней. Затем водный раствор KI добавляли к образцу для превращения неразложившихся солей диазония в соответствующие летучие арилиодиды [40, 41], продукты экстрагировали этилацетатом и органический слой фильтровали через слой диоксида кремния. Полученные этилацетатные экстракты затем анализировали с помощью ГХ/МС.

Анализ продуктов разложения методом ВЭЖХ/МС проводили на время пролетном масс-спектрометре высокого разрешения Agilent LC-MS 1260 QTOF 6530, оснащенном источником ионизации электроспреем (ESI) и химической ионизацией при атмосферном давлении (APCI).

Хроматографирование проводилось на колонке Zorbax Eclipse Plus (C18, 2.1x50 мм, 1.8 мкм) в градиентном режиме с использованием в качестве элюэнт - воды (А) и ацетонитрил (В) при скорости потока 0.25 мл/мин: от 0 до 40 минут, 0% В и 100% В с последующим изократической элюирование 100% В в течение 20 мин. Рабочие параметры ESI-MS-QTOF: скорость потока газа: 9 л/мин (N₂); температура осушающего газа: 350 °С; поток защитного газа: 11 л/мин; температура защитного газа: 300 °С, напряжение на вакуумном капилляре: 3500 В; скиммере: 65 В; напряжение на фрагменторе: 150 В; энергия столкновения 20 эВ. Рабочие параметры APCI-TOF-MS: скорость потока газа: 6 л/мин (N₂); температура осушающего газа: 300 °С; температура испарителя: 400 °С; напряжение на вакуумном капилляре: 3500 В; скиммере: 65 В; напряжение на фрагменторе: 150 В; энергия столкновения 20 эВ. Для изучения методом LS-MS, продукты разложения ДС растворяли в воде: ацетонитрил (1:1 об:об) в концентрации 1 мг/мл. Объем пробы - 5 мкл. Полученные ВЭЖХ/МС-спектры были обработаны с использованием программного пакета OpenMS 2.0 [208].

Выводы

1. С использованием квантово-химических методов установлены ранее неизвестные взаимосвязи строения диазониевых солей с их стабильностью и некоторыми параметрами реакционной способности. Предсказаны количественные эффекты влияния широкого ряда противоионов на строение и реакционную способность диазониевых солей. Природа противоиона и полярность среды влияют на тип структуры диазониевых соединений. Так, ионы Cl^- , F^- , OH^- , AsO^- дают диазенильные структуры (Ar-N=N-X), ионы BF_4^- , TfO^- образуют классические диазониевые соли, остальные анионы относятся к промежуточному типу. При этом последние в полярных средах переходят в истинные диазониевые 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 диазониевой 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 диазоний-катиона за счет их делокализации на ядрах атомов Ar^+ и NH_2^+ .
3. Методами ESI-MS/MS2 проведено исследование ряда арендиазоний сульфонов и тетрафторборатов. Впервые установлено влияние природы аниона на процессы фрагментации диазониевых солей ArN_2^+X^- в образующихся солевых кластерах $(\text{ArN}_2^+)_{n+1}(\text{X}^-)_n$. Экспериментально и теоретически показано, что стабилизация диазоний-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 диазониевых 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.

Список сокращений и условных обозначений

ДК – диазоний-катионы

ДС – ароматические соли диазония

АДС – арендиазоний сульфонаты

АДТ, ADTs – арендиазоний тозилаты

АДТФ, ADTf – арендиазоний трифторметансульфонаты

АДБС – арендиазоний додецилбензолсульфонаты

ЯМР, NMR – ядерный-магнитный резонанс

ИК-спектроскопия, IR – инфракрасная спектроскопия

УФ-спектроскопия, UV – спектроскопия в ультрафиолетовой области

РСА, X-ray – рентгеноструктурный анализ

ТГА/ДСК – термогравиметрический анализ / дифференциальная сканирующая калориметрия

МС, MS – масс спектрометрия

МС₂, MC/MC, MS/MS – тандемная масс спектрометрия второго уровня

ГХ/МС, GH/MS – газовая хроматография с масс-детектором

ВЭЖХ/МС, LC/MS – высокоэффективная жидкостная хроматография с масс-детектором

FD – метод ионизации за счет полевой десорбции

TSP – метод ионизации за счет термоспрея

FAB – метод ионизации путем бомбардировки быстрыми атомами

APCI – химическая ионизация при атмосферном давлении

ESI, электроспей – метод ионизации путем электрораспыления

DFT – метод функционала плотности

МО – молекулярная орбиталь

МТМО – метод трассировки молекулярных орбиталей

ППЭ – поверхность потенциальной энергии

ВЗМО, НОМО – высшая занятая молекулярная орбиталь

НВМО, LUMO – низшая вакантная молекулярная орбиталь

ДМСО – диметилсульфоксид

ДМФА – диметилформамид

NBA – нитробензиловый спирт

Список литературы

1. Zollinger, H. Diazo Chemistry, Vol. 1, Aromatic and Heteroaromatic Compound / H. Zollinger. – Wiley-VCH – 1994. – 445 p.
2. Zollinger, H. Diazo Chemistry, Vol. 2, Aliphatic, Inorganic and Organometallic Compounds / H. Zollinger. – Wiley-VCH – 1995. – 531 p.
3. Griess, P. Bemerkungen zu der Abhandlung der HH. Weselsky und Benedikt Üeber einige Azoverbindungen / P. Griess // Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft – jan 1879. – Vol. 12, no. 1. – P. 426–428.
4. Blomstrand, C. W. / C.W. Blomstrand // Chemie der Jetztzeit – 1869. – Vol. 4. – P. 272.
5. Blomstrand, C. W. Zur Frage über die Constitution der Diazoverbindungen / C. W. Blomstrand // Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft – jan 1875. – Vol. 8, no. 1. – P. 51–55.
6. Bamberger, E. Nitrierung aliphatischer Basen / E. Bamberger, A. Kirpal // Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft – jan 1895. – Vol. 28, no. 1. – P. 535–538.
7. Hantzsch, A. Diazoniumverbindungen und normale Diazoverbindungen / A. Hantzsch // Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft – may 1895. – Vol. 28, no. 2. – P. 1734–1753.
8. Clusius, K. Reaktionen mit ^{15}N . I. Zum Zersetzungsmechanismus des Phenylhydrazins / K. Clusius, M. Hoch // Helvetica Chimica Acta – 1950. – Vol. 33, no. 7. – P. 2122–2127.
9. Holt, P. F. 472. A study of diazo-compounds by use of nitrogen isotopes. Part I. The structure of the diazonium ion / P. F. Holt, B. I. Bullock // Journal of the Chemical Society (Resumed) – 1950. – P. 2310.
10. Romming, C. The Structure of the Benzene Diazonium Ion. / C. Romming, C. Tegnér, N.-E. Willman, B. Högborg, P. Kneip, H. Palmstierna // Acta Chemica Scandinavica – 1959. – Vol. 13. – P. 1260–1261.
11. Romming, C. The Structure of Benzene Diazonium Chloride. / C. Romming, P. Karvonen, A. Holm, P. H. Nielsen, J. Munch-Petersen // Acta Chemica Scandinavica – 1963. – Vol. 17. – P. 1444–1454.
12. Patai, S. The chemistry of diazonium and diazo groups / S. Patai. – Chichester: Wiley, 1978.
13. Romming, C. The Crystal Structure of the 1:1 Complex Benzenediazonium Chloride - Acetic Acid. / C. Romming, T. Tjornhom, F. Sandberg, T. Norin // Acta Chemica Scandinavica – 1968. – Vol. 22. – P. 2934–2942.
14. Cygler, M. The crystal structure of benzenediazonium tetrafluoroborate, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+ \text{BF}_4^-$ / M. Cygler, M. Przybylska, R. M. Eloffson // Canadian Journal of Chemistry – nov 1982. – Vol. 60,

- no. 22. – P. 2852–2855.
15. Andresen, O. The Crystal Structure of Benzenediazonium Tribromide / O. Andresen, C. Rømming, A. Weidler, A. Block-Bolten, J. M. Toguri, H. Flood // *Acta Chemica Scandinavica* – 1962. – Vol. 16. – P. 1882–1889.
 16. Hrabie, J. A. Reaction of nitric oxide with the imine double bond of certain Schiff bases / J. A. Hrabie, A. Srinivasan, C. George, L. K. Keefer // *Tetrahedron Letters* – aug 1998. – Vol. 39, no. 33. – P. 5933–5936.
 17. Barnes, J. C. p-Nitrobenzenediazonium tetrafluoroborate / J. C. Barnes, A. Butler, L. Anderson // *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications* – may 1990. – Vol. 46, no. 5. – P. 945–947.
 18. Groth, P. Crystal Structure of the (1:1) Complex between 1,4,7,10,13,16,19-Heptaoxacyclo-eicosane and p-Methoxybenzenediazonium Tetrafluoroborate at -150 degrees C. / P. Groth, P. Stoltze, S. Sjöberg, L. Nordenskiöld, O. Wahlberg // *Acta Chemica Scandinavica* – 1981. – Vol. 35a. – P. 541–544.
 19. Sasvari, K. p-Bromobenzenediazonium tetrafluoroborate at low-temperature, $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{BF}_4^-$ / K. Sasvari, H. Hess, W. Schwarz // *Cryst. Struct. Commun.* - 1982. - Vol. 11, N 2. - P781-786.
 20. Kennedy, D. A. Synthesis of Mutual Azo Prodrugs of Anti-inflammatory Agents and Peptides Facilitated by α -Aminoisobutyric Acid / D. A. Kennedy, N. Vembu, F. R. Fronczek, M. Devocelle // *The Journal of Organic Chemistry* – dec 2011. – Vol. 76, no. 23. – P. 9641–9647.
 21. Wallis, J. D. Interactions between Functional Groups. Part II Structure of the 2-Dimethylamino-benzenediazonium Cation: Retention of Planarity Despite Excessive Steric Crowding / J. D. Wallis, J. D. Dunitz // *Helvetica Chimica Acta* – aug 1984. – Vol. 67, no. 5. – P. 1374–1378.
 22. Wallis, J. D. Interactions between Functional Groups Part IV. The responses of four diazonium groups to adjacent electron-rich atoms in peri-substituted naphthalene and quinoline derivatives / J. D. Wallis, R. J. C. Easton, J. D. Dunitz // *Helvetica Chimica Acta* – jun 1993. – Vol. 76, no. 4. – P. 1411–1424.
 23. Alcock, N. W. Ring asymmetry in 4-morpholinobenzenediazonium tetrafluoroborate: crystallographic and SCF studies / N. W. Alcock, T. J. Greenhough, D. M. Hirst, T. J. Kemp, D. R. Payne // *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* – 1980. – no. 1. – P. 8.
 24. Iakobson, G. Pyridine-promoted dediazonation of aryldiazonium tetrafluoroborates: Application to the synthesis of SF_5 -substituted phenylboronic esters and iodobenzenes / G. Iakobson, J. Du, A. M. Z. Slawin, P. Beier // *Beilstein Journal of Organic Chemistry* – aug 2015. – Vol. 11. – P. 1494–1502.

25. Kütt, A. Pentakis(trifluoromethyl)benzenediazonium Cation: A Useful Building Block for the Synthesis of Trifluoromethyl-Substituted Derivatives / A. Kütt, F. Werner, I. Kaljurand, I. Leito, I. A. Koppel // *ChemPlusChem*. – jul 2013. – Vol. 78, no. 9. – P. 932–936.
26. Lindeman, S. V. Arenediazonium Salts as Versatile (meso-Ionic) Tectons. Charge-Transfer Intercalates and Clathrates in Unusual Crystalline Networks Self-Assembled with Neutral Aromatic π -Donors / S. V. Lindeman, J. K. Kochi // *Crystal Growth & Design*. – may 2004. – Vol. 4, no. 3. – P. 563–571.
27. Ball, R. G. The crystal structure of p-diethylaminobenzenediazonium hexafluorophosphate / R. G. Ball, R. M. Eloffson // *Canadian Journal of Chemistry* – feb 1985. – Vol. 63, no. 2. – P. 332–335.
28. Bockman, T. M. Isolation and Structure Elucidation of Transient (Colored) Complexes of Arenediazonium with Aromatic Hydrocarbons as Intermediates in Arylations and Azo Couplings / T. M. Bockman, D. Kosynkin, J. K. Kochi // *The Journal of Organic Chemistry* – aug 1997. – Vol. 62, no. 17. – P. 5811–5820.
29. Zhu, S.Z. A new synthetic route to aryl bis(perfluoroalkanesulfonyl) methanes; structures of tolyldiazonium bis(trifluoromethanesulfonyl)methide and 4-nitrophenyl-hydrazono bis(trifluoromethanesulfonyl)methane / S.Z. Zhu // *Journal of Fluorine Chemistry* – sep 1993. – Vol. 64, no. 1-2. – Pp. 47–60.
30. Neal, S. Synthesis of Diazonium Tetrachloroaurate(III) Precursors for Surface Grafting / S. Neal, S. Orefuwa, A. Overton, R. Staples, A. Mohamed // *Inorganics* – dec 2013. – Vol. 1, no. 1. – P. 70–84.
31. Mostad, A. The Crystal Structure of p-Benzenebisdiazonium Tetrachlorozincate. / A. Mostad, C. Rømming, G. O. Steen, U. Schwieter, J. Paasivirta // *Acta Chemica Scandinavica* – 1968. – Vol. 22. – P. 1259–1266.
32. Overton, A. T. Gold(III) Diazonium Complexes for Electrochemical Reductive Grafting / A. T. Overton, A. A. Mohamed // *Inorganic Chemistry* – apr 2012. – Vol. 51, no. 10. – P. 5500–5502.
33. Synthesis of gold organometallics at the nanoscale / A. Mohamed, S. N. Neal, B. Atallah, N. D. AlBab, H. A. Alawadhi, Y. Pajouhafsar, H. E. Abdou et-al. // *Journal of Organometallic Chemistry* – dec 2018. – Vol. 877. – P. 1–11.
34. Synthesis of water-soluble gold-aryl nanoparticles with distinct catalytic performance in the reduction of the environmental pollutant 4-nitrophenol / A. A. L. Ahmad, S. Panicker, M. M. Chehimi, M. Monge, J. M. L. de Luzuriaga, A. A. Mohamed, A. E. Bruce, M. R. M. Bruce // *Catalysis Science & Technology* – 2019. – Vol. 9, no. 21. – P. 6059–6071.
35. Horan, C. J. 2-Carboxybenzenediazonium chloride monohydrate / C. J. Horan, C. L. Barnes, R. Glaser // *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications* – mar 1993. –

- Vol. 49, no. 3. – P. 507–509.
36. Horan, C. J. Crystal Structure of the Explosive Parent Benzyne Precursor: 2-Diaziobenzene-carboxylate Hydrate / C. J. Horan, C. L. Barnes, R. Glaser // *Chemische Berichte* – jan 1993. – Vol. 126, no. 1. – P. 243–249.
 37. Horan, C. J. Symmetrically H-bridged dimer of 2-carboxylatobenzenediazonium. The 1:1 complex between 2-carboxybenzenediazonium chloride and benzenediazonium-2-carboxylate / C. J. Horan, P. E. Haney, C. L. Barnes, R. Glaser // *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications* – aug 1993. – Vol. 49, no. 8. – P. 1525–1528.
 38. Romming, C. The Crystal Structure of p-Benzenediazonium Sulphonate. / C. Romming, G. Rehnberg, C. Romming, A. F. Andresen, W. B. Pearson, V. Meisalo // *Acta Chemica Scandinavica* – 1972. – Vol. 26. – P. 523–533.
 39. Sass, R. L. The crystal structure of p-sulfobenzenediazonium inner salt / R. L. Sass, J. Lawson // *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* – aug 1970. – Vol. 26, no. 8. – P. 1187–1189.
 40. Filimonov, V. D. Unusually Stable, Versatile, and Pure Arenediazonium Tosylates: Their Preparation, Structures, and Synthetic Applicability / V. D. Filimonov, M. Trusova, P. Postnikov, E. A. Krasnokutskaya, Y. M. Lee, H. Y. Hwang, H. Kim, K.-W. Chi // *Organic Letters* – sep 2008. – Vol. 10, no. 18. – P. 3961–3964.
 41. Filimonov, V. D. Synthesis, Structure, and Synthetic Potential of Arenediazonium Trifluoromethanesulfonates as Stable and Safe Diazonium Salts / V. D. Filimonov, E. A. Krasnokutskaya, A. Z. Kassanova, V. A. Fedorova, K. S. Stankevich, N. G. Naumov, A. A. Bondarev, V. A. Kataeva // *European Journal of Organic Chemistry* – aug 2018. – Vol. 2019, no. 4. – P. 665–674.
 42. Ibers, J. A. Bonding of molecular nitrogen. II. Crystal and molecular structure of azidodinitrogenbis(ethylenediamine)ruthenium(II) hexafluorophosphate / J. A. Ibers, B. R. Davids // *Inorganic Chemistry* – dec 1970. – Vol. 9, no. 12. – P. 2768–2774.
 43. Allen, F. H. Tables of bond lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds / F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor // *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* – 1987. – no. 12. – P. S1.
 44. Luo, Y. Comprehensive handbook of chemical bond energies / Y. Luo, Y. Luo. – CRC Press, 2007.
 45. Nesterova, Y. M. Crystal structure of p-N,N-dimethylaminophenyl diazonium chlorozincate / Y. M. Nesterova, M. A. Porai-Koshits, A. V. Upadysheva, L. A. Kazitsyna // *Journal of Structural Chemistry* – 1967. – Vol. 7, no. 1. – P. 127–127.
 46. Polynova, T. N. Structures of double diazonium salt crystals / T. N. Polynova, N. G. Bokii, M. A.

- Porai-Koshits // *Journal of Structural Chemistry* – 1966. – Vol. 6, no. 6. – P. 841–849.
47. Nesterova, Y. M. Crystal structures of double diazonium salts / Y. M. Nesterova, M. A. Porai-Koshits // *Journal of Structural Chemistry* – 1971. – Vol. 12, no. 1. – P. 89–98.
 48. Ershov, V. Quinone diazides / V. Ershov. – Amsterdam New York: Elsevier Scientific Pub. Co, 1981.
 49. Elofson, R. M. Polarographic redox potentials of diazotized polycyclic aromatic amines and the absolute electrode potentials / R. M. Elofson, F. F. Gadallah, K. F. Schulz, J. K. Laidler // *Canadian Journal of Chemistry* – sep 1984. – Vol. 62, no. 9. – P. 1772–1775.
 50. Presley, C. T. The crystal structure of 2,6-dichloro-4-diazo-2,5-cyclohexadien-1-one / C. T. Presley, R. L. Sass // *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* – aug 1970. – Vol. 26, no. 8. – P. 1195–1198.
 51. Gougoutas, J. Z. Structure and solid-state chemistry of 3-carboxy-2-naphthalenediazonium bromide / J. Z. Gougoutas, J. Johnson // *Journal of the American Chemical Society* – aug 1978. – Vol. 100, no. 18. – P. 5816–5820.
 52. Gougoutas, J. Z. Crystal structure and solid-state behavior of a diazonium iodide: 3-carboxy-2-naphthalenediazonium iodide hydrate / J. Z. Gougoutas // *Journal of the American Chemical Society* – sep 1979. – Vol. 101, no. 19. – P. 5672–5675.
 53. Porai-Koshits, B. A. The Current State of the Problem of the Structure and Reactivity of Aromatic Diazo-compounds / B. A. Porai-Koshits // *Russian Chemical Reviews* – apr 1970. – Vol. 39, no. 4. – P. 283–289.
 54. Glaser, R. Average ionization energies of fragments in molecules from fragment transfer energies / R. Glaser, G. S. C. Choy, C. J. Horan // *The Journal of Organic Chemistry* – jan 1992. – Vol. 57, no. 3. – P. 995–999.
 55. Barbero, M. New Dry Arenediazonium Salts, Stabilized to an Exceptionally High Degree by the Anion of o-Benzenedisulfonimide / M. Barbero, M. Crisma, I. Degani, R. Fochi, P. Perracino // *Synthesis* – aug 1998. – Vol. 1998, no. 08. – P. 1171–1175.
 56. Symons, M. C. R. Notes / M. C. R. Symons, M. Aroney, R. J. W. L. Fèvre, R. L. Werner, W. Gerrard, H. Herbst, A. A. Woolf // *J. Chem. Soc* – 1955. – Vol. 0, no. 0. – P. 273–280.
 57. Whetsel, K. B. The Infrared Spectra of Aryldiazonium Salts / K. B. Whetsel, G. F. Hawkins, F. E. Johnson // *Journal of the American Chemical Society* – jul 1956. – Vol. 78, no. 14. – P. 3360–3363.
 58. *Raman Spectroscopy* / Ed. by H. A. Szymanski. – Springer US, 1970.
 59. Gray, L. S. The use of nitrogen-15 for the characterization of infrared bands arising from nitrogen vibrations / L. S. Gray, V. A. Fassel, R. N. Kniseley // *Spectrochimica Acta* – jan 1960. – Vol. 16, no. 4. – P. 514–517.

60. Fanghänel, R. E. Struktur-Eigenschaftsbeziehungen an Kernhalogenierten p-Dimethylamino-benzendiazoniumsalzen (p-DABS): IR- und UV-Vis-spektroskopisches Verhalten und Photolyseeigenschaften / R. E. Fanghänel, R. J. Kriwanek // Journal für Praktische Chemie – 1988. – Vol. 330, no. 3. – P. 349–360.
61. Казицина, Л. А. Корреляция частот и интенсивностей ИК полос поглощения для хлоридов диазония с константами заместителя / Л.А. Казицина, Б.С. Кикоть, Л.Д. Ашкинадзе // Докл. АН СССР – 1963. – 151, №3. – P. 573–576.
62. Le Fevre, R. J. W / R. J. W. Le Fevre, J. B. Sousa, R. L. Werner // J. Chem. Soc. – 1954. – P. 4686.
63. Казицина, Л. А. Инфракрасные спектры поглощения растворов диазониевых солей в области 2200-2300 см⁻¹ / Л.А. Казицина, Б.С. Кикоть, О.А. Реутов // Изв. АН. СССР. – 1964. – №6 – P. 955–959.
64. Horner, L. Zur Kenntnis der o-Chinone, XX. Über den Einfluß von Substituenten auf die Polarität der Carbonylgruppen in o-Benzochinonen / L. Horner, W. Dürkheimer // Chemische Berichte – may 1962. – Vol. 95, no. 5. – P. 1206–1218.
65. Stille, J. K. Photodecomposition of p-Benzoquinone Diazides: Copolymerization with Tetrahydrofuran / J. K. Stille, P. Cassidy, L. Plummer // Journal of the American Chemical Society – may 1963. – Vol. 85, no. 9. – P. 1318–1321.
66. Kazitsyna, L. A. / L. A. Kazitsyna, B. S. Kokot, A. V. Upadysheva // Usp. Khim. – 1966. – Vol. 35. – P. 881.
67. Kazitsyna, L. A. / L. A. Kazitsyna, N. D. Klyneva // Dokl. Akad. Nauk SSSR – 1972. – Vol. 204, no.99. – P. 389EE.
68. Qiu, J. Stable diazonium salts of weakly basic amines - Convenient reagents for synthesis of disperse azo dyes / J. Qiu, B. Tang, B. Ju, Y. Xu, S. Zhang // Dyes and Pigments – jan 2017. – Vol. 136. – P. 63–69.
69. Kaupp, G. Waste-Free Chemistry of Diazonium Salts and Benign Separation of Coupling Products in Solid Salt Reactions / G. Kaupp, A. Herrmann, J. Schmeyers // Chemistry - A European Journal – mar 2002. – Vol. 8, no. 6. – P. 1395–1406.
70. Schotten, C. Comparison of the Thermal Stabilities of Diazonium Salts and Their Corresponding Triazenes / C. Schotten, S. K. Leprevost, L. M. Yong, C. E. Hughes, K. D. M. Harris, D. L. Browne // Organic Process Research & Development. – may 2020. – Vol. 24, no. 10. – P. 2336–2341.
71. Zhang, Z. Synthesis of Aryl Diazonium Nitrates from Aryl Ureas and Dioxane-NO₂ adduct / Z. Zhang, Q. Zhang, S. Zhang, X. Liu, G. Zhao // Synthetic Communications – jan 2001. – Vol. 31,

- no. 3. – P. 329–334.
72. Guselnikova, O. A. Синтез и характеристика первых представителей додецилбензолсульфонатов арендиазония / O. A. Guselnikova, K. V. Kutonova, M. E. Trusova, P. S. Postnikov, V. D. Filimonov // *Izv. Akad. Nauk Ser. Khim* – 2014. – P. 289–290.
 73. Трусова, М.Е. Синтез арендиазониевых солей алкилбензолсульфокислот, исследование их структуры и реакционной способности в важнейших органических превращениях : дис. ... д-ра хим. наук : 02.00.03 / Трусова Марина Евгеньевна. – Т., 2016. – 304 с.
 74. Hantzsch, A. Optische Untersuchungen von Diazo- und Azo-Verbindungen / A. Hantzsch, J. Lifschitz // *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* – oct 1912. – Vol. 45, no. 3. – P. 3011–3036.
 75. Anderson, L. C. The Absorption Spectra of Some p-Aminoaryldiazonium Derivatives / L. C. Anderson, J. W. Steedly // *Journal of the American Chemical Society* – oct 1954. – Vol. 76, no. 20. – P. 5144–5146.
 76. Anderson, L. C. The Absorption Spectra of Some p-Acylaminobenzenediazonium Compounds / L. C. Anderson, B. Manning // *Journal of the American Chemical Society* – jun 1955. – Vol. 77, no. 11. – P. 3018–3019.
 77. Sukigara, M. Studies of the Photochemistry of Aromatic Diazo Compounds. I. Electronic Structure and Photodecomposition of Benzenediazonium Salt / M. Sukigara, S. ichi Kikuchi // *Bulletin of the Chemical Society of Japan* – mar 1967. – Vol. 40, no. 3. – P. 461–466.
 78. Sukigara, M. Studies of the Photochemistry of Aromatic Diazo Compounds. II The Electronic Structures of Some p-Substituted Benzenediazonium Cations / M. Sukigara, S. ichi Kikuchi // *Bulletin of the Chemical Society of Japan* – may 1967. – Vol. 40, no. 5. – P. 1077–1081.
 79. Walkow, F. Zum Einfluß von Lösungsmitteln auf das VIS-Spektralverhalten von 4'-Dialkylamino- α -cyano-stilben-4-diazoniumsalzen / F. Walkow, J. Epperlein // *Journal für Praktische Chemie* – 1984. – Vol. 326, no. 1. – P. 63–72.
 80. Walkow, F. Änderung der Lichtabsorption von 4'-Diethylamino- α -cyanostilben-4-diazoniumionen durch Komplexbildung mit Ethylenglycolderivaten, Kronenethern und Valinomycin / F. Walkow // *Journal für Praktische Chemie* – 1988. – Vol. 330, no. 3. – P. 461–469.
 81. Patai, S. The chemistry of diazonium and diazo groups / S. Patai. – Chichester England New York: J. Wiley, 1978.
 82. Tsuda, M. Photochemical proton generation mechanism from onium salts. / M. Tsuda, S. Oikawa // *Journal of Photopolymer Science and Technology* – 1990. – Vol. 3, no. 3. – P. 249–258.
 83. Kemp, T. J. / T. J. Kemp, P. Pinot De Moira // *Rev. Port. Quím* – 1975. – Vol. 17, no. 174.
 84. Barraclough, R. The Photochemical Decomposition of Aryldiazonium Salts I-Stability and

- Quantum Yields / R. Barraclough, F. Jones, D. Patterson, A. Tetlow // *Journal of the Society of Dyers and Colourists* – oct 2008. – Vol. 88, no. 1. – P. 22–25.
85. de Jonge, J. The quantum yield of the photo-decomposition of some aromatic diazonium salts / J. de Jonge, R. Dijkstra, G. L. Wiggerink // *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* – sep 2010. – Vol. 71, no. 9. – P. 846–852.
86. Chen, J. Photochemical and thermal decomposition of diphenylamine diazonium salts / J. Chen, C. Zhao, R. Wang, S. Cao, W. Cao // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* – aug 1999. – Vol. 125, no. 1-3. – P. 73–78.
87. Smets, G. Photochemical Initiation of Cationic Polymerization and Its Kinetics / G. Smets, A. Aerts, J. V. Erum // *Polymer Journal* – sep 1980. – Vol. 12, no. 9. – P. 539–547.
88. Scaiano, J. Diazonium salts in photochemistry III: Attempts to characterize aryl cations / J. Scaiano, N. Kim-Thuan // *Journal of Photochemistry* – jan 1983. – Vol. 23, no. 2. – P. 269–276.
89. Tamaoki, N. Photochemistry of benzenediazonium anthracenesulfonates: photolysis of benzenediazonium salts by excitation of the anion / N. Tamaoki, Y. Takahashi, T. Yamaoka // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* – 1994. – no. 15. – P. 1749.
90. Scaiano, J. C. Diazonium salts in photochemistry. I. Quenching of triplet photosensitizers / J. C. Scaiano, N. Kim-Thuan // *Canadian Journal of Chemistry* – sep 1982. – Vol. 60, no. 17. – P. 2286–2291.
91. Suhr, H. Messungen der kernmagnetischen Resonanz an aromatischen Aminen, Ammoniumsalzen und Diazoniumsalzen / H. Suhr // *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* – 1962. – Vol. 66, no. 6. – P. 466–469.
92. Olah, G. A. Onium ions. XIII Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopic study of benzenediazonium ions indicating ambident character / G. A. Olah, J. L. Grant // *Journal of the American Chemical Society* – mar 1975. – Vol. 97, no. 6. – P. 1546–1548.
93. Yustynyuk, Y. A. / Y. A. Yustynyuk, O. A. Subbotin, L. M. Buchneva, V. N. Gruzdnova, L. A. Kazitsyna // *Dokl. Akad. Nauk SSSR* – 1976. – Vol. 227, no. 101. – P. 175EE.
94. Duthaler, R. O. Nitrogen-15 and carbon-13 nuclear magnetic resonance spectra of diazo and diazonium compounds / R. O. Duthaler, H. G. Foerster, J. D. Roberts // *Journal of the American Chemical Society* – aug 1978. – Vol. 100, no. 16. – P. 4974–4979.
95. Casewit, C. Nitrogen-15 nuclear magnetic resonance studies of benzenediazonium ions. Effects of solvent, substituent, anion, and 18-crown-6 / C. Casewit, J. D. Roberts, R. A. Bartsch // *The Journal of Organic Chemistry* – jul 1982. – Vol. 47, no. 15. – P. 2875–2878.
96. Kosynkin, D. V. Phenylene Ethynylene Diazonium Salts as Potential Self-Assembling Molecular Devices / D. V. Kosynkin, J. M. Tour // *Organic Letters* – apr 2001. – Vol. 3, no. 7. – P. 993–995.

97. Gruner, M. ^{15}N - und ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen sowie ^{13}C - ^1H -, ^{13}C - ^{15}N - und ^{15}N - ^{15}N -Spin-Spin-Kopplungskonstanten para-substituierter Benzendiazoniumsalze / M. Gruner, D. Pfeifer, H. G. O. Becker, R. Radeaglia, J. Epperlein // *Journal für Praktische Chemie* – 1985. – Vol. 327, no. 1. – P. 63–79.
98. Colleville, A. P. Aryldiazonium Tetrafluoroborate Salts as Green and Efficient Coupling Partners for the Suzuki-Miyaura Reaction: From Optimisation to Mole Scale / A. P. Colleville, R. A. J. Horan, N. C. O. Tomkinson // *Organic Process Research & Development*. – aug 2014. – Vol. 18, no. 9. – P. 1128–1136.
99. Colas, C. An Efficient Procedure for the Synthesis of Crystalline Aryldiazonium Trifluoroacetates - Synthetic Applications / C. Colas, M. Goeldner // *European Journal of Organic Chemistry* – jun 1999. – Vol. 1999, no. 6. – P. 1357–1366.
100. Undheim, K. Mass spectrometry of onium compounds - IV: Diazonium salts / K. Undheim, O. Thorstad, G. Hvistendahl // *Organic Mass Spectrometry* – jan 1971. – Vol. 5, no. 1. – P. 73–77.
101. Thorstad, O. Mass spectrometry of onium compounds. XXIII - ionisation potentials in the structural assignment of $[\text{M} - \text{N}_2]$ ions from diazo-oxides / O. Thorstad, K. Undheim, G. Hvistendahl // *Organic Mass Spectrometry* – may 1974. – Vol. 9, no. 5. – P. 548–550.
102. Schmelzeisen-Redeker, G. Thermospray mass spectrometry of diazonium and di-, tri- and tetra-quaternary onium salts / G. Schmelzeisen-Redeker, F. W. Röllgen, H. Wirtz, F. Vögtle // *Organic Mass Spectrometry* – dec 1985. – Vol. 20, no. 12. – P. 752–756.
103. Ambroz, H. B. Mass spectrometry of arenediazonium salts by fast atom bombardment / H. B. Ambroz, K. R. Jennings, T. J. Kemp // *Organic Mass Spectrometry* – aug 1988. – Vol. 23, no. 8. – P. 605–608.
104. Laali, K. Observation of diazonium ion - crown ether molecular complexes in the gas phase by field desorption and fast atom bombardment mass spectrometry / K. Laali, R. P. Lattimer // *The Journal of Organic Chemistry* – jan 1989. – Vol. 54, no. 2. – P. 496–498.
105. Broxton, T. J. Electrospray mass spectral studies of aromatic diazonium salts and diazotates / T. J. Broxton, R. Colton, J. C. Traeger // *Journal of Mass Spectrometry* – feb 1995. – Vol. 30, no. 2. – P. 319–323.
106. Broxton, T. J. Electrospray mass spectral studies of aromatic diazonium cations. Part 2. The surprising stability of some substituted 2-nitrobenzene diazonium cations to collisionally activated fragmentation / T. J. Broxton, R. Colton, J. C. Traeger // *Journal of Physical Organic Chemistry* – may 1995. – Vol. 8, no. 5. – P. 351–355.
107. Vrkic, A. K. Gas phase ion chemistry of para substituted benzene diazonium ions, their salt clusters and their related phenyl cations / A. K. Vrkic, R. A. O'Hair // *International Journal of*

- Mass Spectrometry – jul 2002. – Vol. 218, no. 2. – P. 131–160.
108. Guella, G. Gas-phase synthesis and detection of the benzenediazonium ion, $C_6H_5N_2^+$. A joint atmospheric pressure chemical ionization and guided ion beam experiment / G. Guella, D. Ascenzi, P. Franceschi, P. Tosi // Rapid Communications in Mass Spectrometry – 2005. – Vol. 19, no. 14. – P. 1951–1955.
 109. Scott, G. B. I. $C_mH_n^+$ Reactions with Atomic and Molecular Nitrogen: An Experimental Study / G. B. I. Scott, D. A. Fairley, C. G. Freeman, M. J. McEwan, V. G. Anicich // The Journal of Physical Chemistry A – feb 1999. – Vol. 103, no. 8. – P. 1073–1077.
 110. Snow, C. C. Stability of Diazochlorides / C. C. Snow // Industrial & Engineering Chemistry. – dec 1932. – Vol. 24, no. 12. – P. 1420–1423.
 111. Waters, W. A. Decomposition of Benzene-Diazonium Chloride / W. A. Waters // Nature – sep 1937. – Vol. 140, no. 3541. – P. 466–467.
 112. Waters, W. A. 23. Decomposition reactions of the aromatic diazo-compounds. Part I. Evidence for non-ionic reaction / W. A. Waters // Journal of the Chemical Society (Resumed) – 1937. – P. 113.
 113. DeTar, D. F. The Mechanisms of Diazonium Salt Reactions. II. A Redetermination of the Rates of the Thermal Decomposition of Six Diazonium Salts in Aqueous Solution / D. F. DeTar, A. R. Ballentine // Journal of the American Chemical Society – aug 1956. – Vol. 78, no. 16. – P. 3916–3920.
 114. Browe, K. R. The Volume Change of Activation in the Decomposition of Aromatic Diazonium Salts / K. R. Browe // Journal of the American Chemical Society – sep 1960. – Vol. 82, no. 17. – P. 4535–4537.
 115. Abramovitch, R. The thermal decomposition of diazonium salts: evidence for the formation of radical intermediates (1,2) / R. Abramovitch, W. Hymers, J. Rajan, R. Wilson // Tetrahedron Letters – jan 1963. – Vol. 4, no. 23. – P. 1507–1510.
 116. Narkiewicz-Michalek, J. Spectroscopic studies of arenediazonium ion stability in surfactant solutions / J. Narkiewicz-Michalek, A. Sienkiewicz, M. Szymula, C. Bravo-Diaz // Journal of Molecular Liquids – oct 2015. – Vol. 210. – P. 119–124.
 117. Meerwein, H. Über die Reduktion aromatischer Diazoverbindungen mit äthern, 1,3-Dioxolanen und tertiären Aminen / H. Meerwein, H. Allendörfer, P. Beekmann, F. Kunert, H. Morschel, F. Pawellek, K. Wunderlich // Angewandte Chemie – apr 1958. – Vol. 70, no. 8. – P. 211–215.
 118. Makarova, L. G. The decomposition of aryl diazonium borofluorides in nitrobenzene and ethyl benzoate in the presence of the free metal, copper powder / L. G. Makarova, M. K. Matveeva // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science – nov 1960. –

Vol. 9, no. 11. – P. 1838–1842.

119. Hill, H. Photochemical and thermal dediazonation of aryl diazonium salts in non-aqueous solvents : dissertation Degree of Doctor of Philosophy in the University of London / Howard Hill. – L., 1982. – P. 249.
120. Sukigara, M. Photochemistry of Aromatic Diazonium Salts / M. Sukigara, K. Honda, S. Kikuchi // The Journal of Photographic Science – mar 1970. – Vol. 18, no. 2. – P. 38–40.
121. Brown, L. L. Nitrogen Isotope Effects in the Decomposition of Diazonium Salts / L. L. Brown, J. S. Drury // The Journal of Chemical Physics – sep 1965. – Vol. 43, no. 5. – P. 1688–1691.
122. Winkler, M. Isolation of the Phenyl Cation in a Solid Argon Matrix / M. Winkler, W. Sander // Angewandte Chemie International Edition – Jun 2000. – Vol. 39, no. 11. – P. 2014–2016.
123. Bertorello, H. E. Thermal Decomposition Reactions of Carboxybenzenediazonium Salts. 1,4-Dehydro Aromatic Compounds from p-Carboxybenzenediazonium Salts / H. E. Bertorello // J. Org. Chem – 1970. – Vol. 35, no. 10. – P. 997–1001.
124. Bertorello, H. E. Thermal decomposition reactions of carboxybenzenediazonium salts. III Attempts to generate 1,3-dehydrobenzene in solution / H. E. Bertorello, R. A. Rossi, R. H. de Rossi // The Journal of Organic Chemistry – sep 1971. – Vol. 36, no. 19. – P. 2905–2907.
125. Ullrich, R. Decomposition of aromatic diazonium compounds / R. Ullrich, T. Greuer // Thermochemica Acta – oct 1993. – Vol. 225, no. 2. – P. 201–211.
126. Bräse, S. The Structural Influence in the Stability of Polymer-Bound Diazonium Salts / S. Bräse, S. Dahmen, C. Popescu, M. Schroen, F. Wortmann // Chemistry - A European Journal – sep 2004. – Vol. 10, no. 21. – P. 5285–5296.
127. Storey, P. D. Calorimetric studies of the thermal explosion properties of aromatic diazonium salts. / P.D. Storey // Preprints. 3rd International Symposium on Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries, - 1980. - Vol.3, No. 68. - Pp. 1435–1442.
128. Filimonov, V. D. A Simple and Effective Synthesis of Aryl Azides via Arenediazonium Tosylates / V. Filimonov, J. Parello, K. Kutonova, M. Trusova, P. Postnikov // Synthesis – aug 2013. – Vol. 45, no. 19. – P. 2706–2710.
129. Dangerous Goods - Transport – UNECE. - 2020. - Режим доступа:
<http://www.unece.org/trans/danger/danger.htm>
130. Schuster, P. Zur π -Elektronenstruktur organischer Diazoverbindungen / P. Schuster, O. E. Polansky // Monatshefte für Chemie – 1965. – Vol. 96, no. 2. – P. 396–410.
131. Klasinc, L. HMO Calculation of Some Substituted Phenyl diazonium Ions / L. Klasinc, D. Schulte-Frohlinde // Zeitschrift für Physikalische Chemie – jul 1968. – Vol. 60, no. 1-6. – P. 1–10.

132. Sukigara, M. Studies of the Photochemistry of Aromatic Diazo Compounds. III. The Electronic Structures of Some-Substituted Benzenediazonium Cations / M. Sukigara, S. ichi Kikuchi // Bulletin of the Chemical Society of Japan – may 1967. – Vol. 40, no. 5. – P. 1082–1086.
133. Mustroph, H. Zur Interpretation des UV/Vis-Spektralverhaltens substituierter Benzendiazoniumionen / H. Mustroph, J. Epperlein, H. Pietsch // Journal für Praktische Chemie – 1981. – Vol. 323, no. 5. – P. 705–715.
134. Dine, G. W. V. Isocyanide-cyanide and isoelectronic rearrangements / G. W. V. Dine, R. Hoffmann // Journal of the American Chemical Society – jun 1968. – Vol. 90, no. 12. – P. 3227–3232.
135. Vincent, M. A. Prototypes for aliphatic and aromatic diazonium ions. An ab initio study of the methane- and benzenediazonium ions / M. A. Vincent, L. Radom // Journal of the American Chemical Society – may 1978. – Vol. 100, no. 11. – P. 3306–3312.
136. Hehre, W. J. Molecular orbital theory of the electronic structure of organic compounds. XII. Conformations, stabilities, and charge distributions in monosubstituted benzenes / W. J. Hehre, L. Radom, J. A. Pople // Journal of the American Chemical Society – mar 1972. – Vol. 94, no. 5. – P. 1496–1504.
137. Dewar, M. J. S. Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters / M. J. S. Dewar, W. Thiel // Journal of the American Chemical Society – jun 1977. – Vol. 99, no. 15. – P. 4899–4907.
138. Kovalchuk, E. P. / E. P. Kovalchuk, N. I. Ganushchak, I. N. Krupak, N. D. Obushak, O. P. Polishchuk // Zh. Obshch. Khim. – 1988. – Vol. 58, no. 2370. – P. 2109EE.
139. Glaser, R. Diazonium ions: a theoretical study of pathways to automerization, thermodynamic stabilities, and topological electron density analysis of the bonding / R. Glaser // The Journal of Physical Chemistry – nov 1989. – Vol. 93, no. 24. – P. 7993–8003.
140. Glaser, R. Diazonium ions. Topological electron density analysis of cyclopropenyldiazonium dications and of their stability toward dediazonation / R. Glaser // Journal of Computational Chemistry – jul 1990. – Vol. 11, no. 6. – P. 663–679.
141. Glaser, R. Analysis of the remarkable difference in the stabilities of methyl- and ethyldiazonium ions / R. Glaser, G. S. C. Choy, M. K. Hall // Journal of the American Chemical Society – feb 1991. – Vol. 113, no. 4. – P. 1109–1120.
142. Glaser, R. Incipient nucleophilic attack as a probe for the electronic structure of diazonium ions. An analysis of neighboring-group interactions in β -(carboxyvinyl)diazonium ions / R. Glaser, C. J. Horan, E. D. Nelson, M. K. Hall // The Journal of Organic Chemistry – jan 1992. – Vol. 57, no. 1. – P. 215–228.

143. Glaser, R. Benzenediazonium Ion. Generality, Consistency, and Preferability of the Electron Density Based Dative Bonding Model / R. Glaser, C. J. Horan // *The Journal of Organic Chemistry* – nov 1995. – Vol. 60, no. 23. – P. 7518–7528.
144. Laali, K. Onium ions. 28. Methyl(4-diazoniophenyl)oxonium dication: a diazonium oxonium dication / K. Laali, G. A. Olah // *The Journal of Organic Chemistry* – aug 1985. – Vol. 50, no. 16. – P. 3006–3007.
145. Ambroz, H. B. Aryl cations - new light on old intermediates / H. B. Ambroz, T. J. Kemp // *Chemical Society Reviews* – 1979. – Vol. 8, no. 3. – P. 353.
146. Brint, R. P. The origin of the remarkable stability of the 1H-3,5-dimethylpyrazole-4-diazonium cation: an X-ray crystallographic and MNDO theoretical investigation / R. P. Brint, D. J. Coveney, F. L. Lalor, G. Ferguson, M. Parvez, P. Y. Siew // *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* – 1985. – no. 2. – P. 139.
147. Lazzaroni, S. Selectivity in the Reaction of Triplet Phenyl Cations / S. Lazzaroni, D. Dondi, M. Fagnoni, A. Albini // *The Journal of Organic Chemistry* – jan 2010. – Vol. 75, no. 2. – P. 315–323.
148. Pfister-Guillouzo, G. Theoretical Comparison of the Electronic Structures of $[\text{PhN}_2]^+$ and $[\text{PhP}_2]^+$ Can the Benzenediphosphonium Cation Exist in the Gas Phase? / G. Pfister-Guillouzo, A. Chrostowska, J. Sotiropoulos, V. D. Romanenko // *European Journal of Inorganic Chemistry* – nov 1998. – Vol. 1998, no. 11. – P. 1821–1825.
149. Weaver, M. N. Ab Initio Calculation of Inner-Sphere Reorganization Energies of Arenediazonium Ion Couples / M. N. Weaver, S. Z. Janicki, P. A. Petillo // *The Journal of Organic Chemistry* – feb 2001. – Vol. 66, no. 4. – P. 1138–1145.
150. Ussing, B. R. Isotope Effects, Dynamics, and the Mechanism of Solvolysis of Aryldiazonium Cations in Water / B. R. Ussing, D. A. Singleton // *Journal of the American Chemical Society* – mar 2005. – Vol. 127, no. 9. – P. 2888–2899.
151. Semenov, S. G. p-Hydroxyphenyldiazonium Cation and Conjugated Base: A Quantum Chemical Study / S. G. Semenov, I. Y. Sigolaeva // *Russian Journal of General Chemistry* – may 2005. – Vol. 75, no. 5. – P. 764–769.
152. Cruz, G. N. Molecular Dynamics Simulations of the Initial-State Predict Product Distributions of Dediazonation of Aryldiazonium in Binary Solvents / G. N. Cruz, F. S. Lima, L. G. Dias, O. A. E. Seoud, D. Horinek, H. Chaimovich, I. M. Cuccovia // *The Journal of Organic Chemistry* – aug 2015. – Vol. 80, no. 17. – P. 8637–8642.
153. Minaev, B. F. Structure and spectral properties of phenyldiazonium tetrachlorocuprate (II) / B. F. Minaev, S. V. Bondarchuk, A. Y. Fesak // *Russian Journal of Applied Chemistry* – jan 2010. –

- Vol. 83, no. 1. – P. 36–43.
154. Bondarchuk, S. V. Density functional study of ortho-substituted phenyl cations in polar medium and in the gas phase / S. V. Bondarchuk, B. F. Minaev // *Chemical Physics* – nov 2011. – Vol. 389, no. 1-3. – P. 68–74.
 155. Borosky, G. L. A Computational (DFT, MP2) and GIAO NMR Study of Substituent Effects in Benzenediazonium Mono- and Dications / G. L. Borosky, T. Okazaki, K. K. Laali // *European Journal of Organic Chemistry* – feb 2011. – Vol. 2011, no. 9. – P. 1771–1775.
 156. Ramirez, J. Electronic structure and optical spectra of semiconducting carbon nanotubes functionalized by diazonium salts / J. Ramirez, M. L. Mayo, S. Kilina, S. Tretiak // *Chemical Physics* – feb 2013. – Vol. 413. – P. 89–101.
 157. Doctorovich, F. Stabilization of Aliphatic and Aromatic Diazonium Ions by Coordination: An Experimental and Theoretical Study / F. Doctorovich, N. Escola, C. Trápani, D. A. Estrin, M. C. G. Lebrero, A. G. Turjanski // *Organometallics* – sep 2000. – Vol. 19, no. 19. – P. 3810–3817.
 158. Bondarchuk, S. V. Impact sensitivity of crystalline phenyl diazonium salts: A first-principles study of solid-state properties determining the phenomenon / S. V. Bondarchuk // *International Journal of Quantum Chemistry* – jul 2017. – Vol. 117, no. 21. – P. e25430.
 159. Bondarchuk, S. V. Impact sensitivity of aryl diazonium chlorides: Limitations of molecular and solid-state approach / S. V. Bondarchuk // *Journal of Molecular Graphics and Modelling* – jun 2019. – Vol. 89. – P. 114–121.
 160. Becke, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior / A. D. Becke // *Physical Review A* – sep 1988. – Vol. 38, no. 6. – P. 3098–3100.
 161. Lee, C. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. Yang, R. G. Parr // *Physical Review B* – jan 1988. – Vol. 37, no. 2. – P. 785–789.
 162. Kim, K. Comparison of Density Functional and MP2 Calculations on the Water Monomer and Dimer / K. Kim, K. D. Jordan // *The Journal of Physical Chemistry* – oct 1994. – Vol. 98, no. 40. – P. 10089–10094.
 163. Dunning, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen / T. H. Dunning // *The Journal of Chemical Physics* – jan 1989. – Vol. 90, no. 2. – P. 1007–1023.
 164. Halkier, A. Basis-set convergence in correlated calculations on Ne, N₂, and H₂O / A. Halkier, T. Helgaker, P. Jørgensen, W. Klopper, H. Koch, J. Olsen, A. K. Wilson // *Chemical Physics Letters* – apr 1998. – Vol. 286, no. 3-4. – P. 243–252.

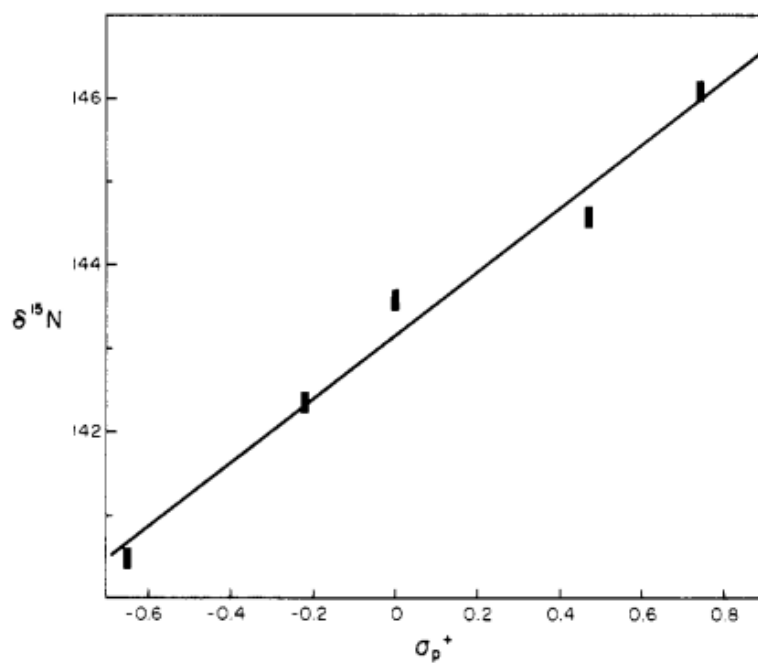
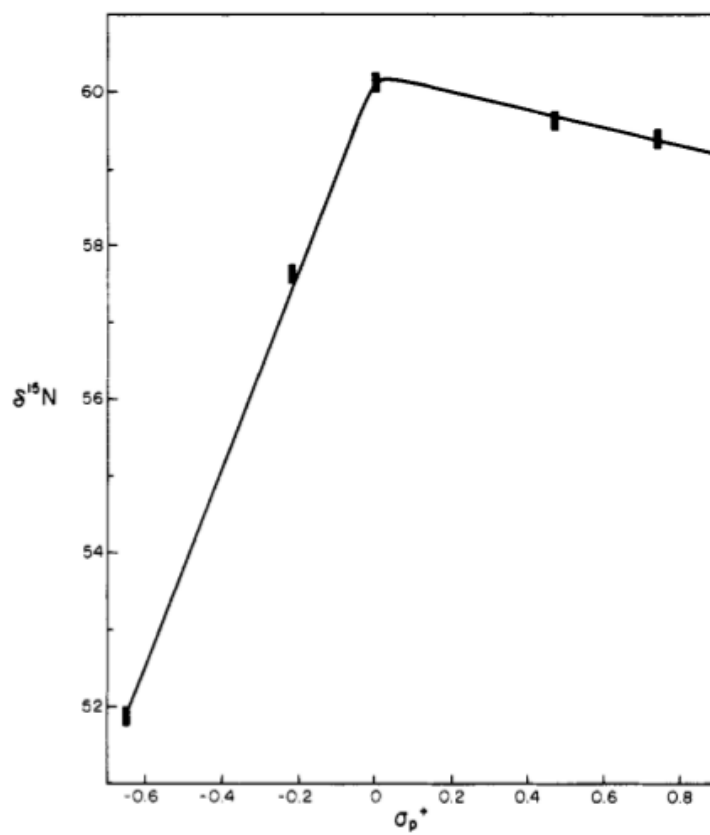
165. Цирельсон, В. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела: учебное пособие для вузов / Цирельсон, В. – М. : Лаборатория знаний, 2017. – Р. 522.
166. Bondarev, A. A. Scan of PES diazonium salts for CN bond / A. A. Bondarev. // Zenodo – 2020. – Режим доступа: <https://alexanderbondarev.github.io/Quant-DS/> doi: 10.5281/zenodo.4138796
167. Minaev, B. F. DFT study of electronic properties, structure and spectra of aryl diazonium cations / B. F. Minaev, S. V. Bondarchuk, M. A. Gîrțu // Journal of Molecular Structure: THEOCHEM – jun 2009. – Vol. 904, no. 1-3. – P. 14–20.
168. Jensen, F. Introduction to computational chemistry / F. Jensen. – 2nd ed edition. – Chichester, England ; Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2007. – OCLC: ocm70707839.
169. Molecular Orbitals and Population Analysis – 2020. - Режим доступа: http://www.huntresearchgroup.org.uk/teaching/teaching_comp_chem_year4/L7_bonding.pdf
170. Bondarchuk, S. V. Theoretical study of the triplet state aryl cations recombination: A possible route to unusually stable doubly charged biphenyl cations / S. V. Bondarchuk, B. F. Minaev, A. Y. Fesak // International Journal of Quantum Chemistry – jul 2013. – Vol. 113, no. 24. – P. 2580–2588.
171. Bondarchuk, S. V. State-Dependent Global and Local Electrophilicity of the Aryl Cations / S. V. Bondarchuk, B. F. Minaev // The Journal of Physical Chemistry A – apr 2014. – Vol. 118, no. 17. – P. 3201–3210.
172. Laali, K. K. DFT Study of Substituted and Benzannelated Aryl Cations: Substituent Dependency of Singlet/Triplet Ratio / K. K. Laali, G. Rasul, G. K. S. Prakash, G. A. Olah // The Journal of Organic Chemistry – may 2002. – Vol. 67, no. 9. – P. 2913–2918.
173. Lazzaroni, S. Geometry and Energy of Substituted Phenyl Cations / S. Lazzaroni, D. Dondi, M. Fagnoni, A. Albini // The Journal of Organic Chemistry – jan 2008. – Vol. 73, no. 1. – P. 206–211.
174. Smith, D. M. Designing aryl cations for direct observation in solution: ab initio MO calculations of UV spectra / D. M. Smith, Z. B. Maksic, H. Maskill // Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2 – apr 2002. – no. 5. – P. 906–913.
175. Wu, Z. Ab Initio Study of the SN1Ar and SN2Ar Reactions of Benzenediazonium Ion with Water. On the Conception of “Unimolecular Dediazoniation” in Solvolysis Reactions / Z. Wu, R. Glaser // Journal of the American Chemical Society – sep 2004. – Vol. 126, no. 34. – Pp. 10632–10639.
176. Swain, C. G. Mechanism of formation of aryl fluorides from arenediazonium fluoborates / C. G. Swain, R. J. Rogers // Journal of the American Chemical Society – feb 1975. – Vol. 97, no. 4. – P. 799–800.

177. Swain, C. G. Evidence for phenyl cation as an intermediated in reactions of benzenediazonium salts in solution / C. G. Swain, J. E. Sheats, K. G. Harbison // Journal of the American Chemical Society – feb 1975. – Vol. 97, no. 4. – P. 783–790.
178. Bondarev, A. A. Molecular orbital trace for PhN_2^+ / A. A. Bondarev. // 2018. – Режим доступа: https://www.youtube.com/playlist?list=PL5qseqn2svhL9RDIxBpQfJB_fO2m6-anu
179. Bondarev, A. A. Molecular orbital tracer / A. A. Bondarev. // Zenodo – 2018. – Режим доступа: <https://doi.org/10.5281/zenodo.1473203> doi: 10.5281/zenodo.1473203
180. Naumann, D. Arylphenon tetrafluoroborates: compounds of unexpected stability / D. Naumann, H. Butler, R. Gnann, W. Tyrra // Inorganic Chemistry – mar 1993. – Vol. 32, no. 6. – P. 861–863.
181. Naumann, D. Electrochemical Reduction of Arylphenon Tetrafluoroborates / D. Naumann, R. Gnann, N. Ignat'ev, S. Datsenko // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie – may 1995. – Vol. 621, no. 5. – P. 851–853.
182. Naumann, D. Synthesis of arylphenon trifluoromethanesulfonates via electrophilic substitution of F- and CF_3 -substituted aromatics / D. Naumann, W. Tyrra, R. Gnann, D. Pfolk // Journal of the Chemical Society, Chemical Communications – 1994. – no. 22. – P. 2651.
183. Naumann, D. The Direct Synthesis of Arylphenon Trifluoromethanesulfonates via electrophilic substitution / D. Naumann, W. Tyrra, R. Gnann, D. Pfolk, T. Gilles, K. Tebbe // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie – nov 1997. – Vol. 623, no. 11. – P. 1821–1834.
184. Colas, C. An Efficient Procedure for the Synthesis of Crystalline Aryldiazonium Trifluoroacetates - Synthetic Applications / C. Colas, M. Goeldner // European Journal of Organic Chemistry – jun 1999. – Vol. 1999, no. 6. – P. 1357–1366.
185. Zhang, Q. Synthesis of solid arenediazonium nitrates under nonaqueous condition / Q. Zhang, S. Zhang, X. Liu, J. Zhang // Synthetic Communications – jan 2001. – Vol. 31, no. 8. – P. 1243–1247.
186. Bondarev, A. A. Scan of PES diazonium salts for C-N bond / A. A. Bondarev. – 2020. – Режим доступа: <https://alexanderbondarev.github.io/DS-Scan-CN/> doi: 10.5281/zenodo.3980983
187. Bondarev, A. A. Scan of PES diazonium salts for N-X distance / A. A. Bondarev. // Zenodo – 2020. – Режим доступа: <https://alexanderbondarev.github.io/DS-Scan-NX/> doi: 10.5281/zenodo.3923790
188. Bondarev, A. A. Scan of PES diazonium salts for C-H bond / A. A. Bondarev. // Zenodo – 2020. – Режим доступа: <https://alexanderbondarev.github.io/DS-Scan-CH/> doi: 10.5281/zenodo.3923702
189. Smith, C. A. METLIN: A Metabolite Mass Spectral Database / C. A. Smith, G. O. Maille, E. J.

- Want, C. Qin, S. A. Trauger, T. R. Brandon, D. E. Custodio et al. // *Therapeutic Drug Monitoring* – dec 2005. – Vol. 27, no. 6. – P. 747–751.
190. Wolf, S. In silico fragmentation for computer assisted identification of metabolite mass spectra / S. Wolf, S. Schmidt, M. Müller-Hannemann, S. Neumann // *BM Bioinformatics*. – mar 2010. – Vol. 11, no. 1.
191. Mei, H. Synthesis of diazonium (perfluoroalkyl) benzenesulfonylimide zwitterions / H. Mei, D. VanDerveer, D. D. DesMarteau // *Journal of Fluorine Chemistry* – Jan 2013. – Vol. 145. – P. 35–40.
192. Kwak, S. Microdroplet Chemistry: Difference of Organic Reactions between Bulk Solution and Aqueous Microdroplets / S. Kwak, J. Yeo, S. Jung, I. Nam // *Academic Journal of Polymer Science* – May 2018. – Vol. 1, no. 1.
193. Falcone, C. E. Reaction screening and optimization of continuous-flow atropine synthesis by preparative electrospray mass spectrometry / C. E. Falcone, Z. Jaman, M. Wleklinski, A. Koswara, D. H. Thompson, R. G. Cooks // *The Analyst* – 2017. – Vol. 142, no. 15. – P. 2836–2845.
194. Müller, T. Accelerated Carbon-Carbon Bond-Forming Reactions in Preparative Electrospray / T. Müller, A. Badu-Tawiah, R. G. Cooks // *Angewandte Chemie International Edition* – oct 2012. – Vol. 51, no. 47. – P. 11832–11835.
195. Koval'chuk, E. P. Mechanism of the benzenediazonium tetrafluoroborate thermolysis in the solid state / E. P. Koval'chuk, O. V. Reshetnyak, Z. Y. Kozlovskaya, J. Błażejowski, R. Y. Gladyshevs'kyj, M. D. Obushak // *Thermochimica Acta* – may 2006. – Vol. 444, no. 1. – P. 1–5.
196. Cai, J. Kinetic Analysis of Solid-State Reactions: A General Empirical Kinetic Model / J. Cai, R. Liu // *Industrial & Engineering Chemistry Research* – Mar 2009. – Vol. 48, no. 6. – P. 3249–3253.
197. Bondarev, A. A. Deconvolution-Kinetic of decomposition diazonium salts / A. A. Bondarev. // *Zenodo* – 2018. – Режим доступа: <http://doi.org/10.5281/zenodo.2222245> doi: 10.5281/zenodo.2222245
198. Hoyos de Rossi, R. Thermal decomposition reactions of carboxybenzenediazonium salts. I 1,4-Dehydroaromatic compounds from o-carboxybenzenediazonium salts / R. Hoyos de Rossi, H. E. Bertorello, R. A. Rossi // *The Journal of Organic Chemistry* – oct 1970. – Vol. 35, no. 10. – P. 3328–3332.
199. Frisch, M. J. Gaussian 16 Revision C.01 / M. J. Frisch – 2016. – Gaussian Inc. Wallingford CT.
200. Neese, F. The ORCA program system / F. Neese // *WIREs Computational Molecular Science* – Jan 2012. – Vol. 2, no. 1. – P. 73–78.

201. Williams, T.; Kelley, C. Gnuplot 4.5: an interactive plotting program. 2011-07-06 – Режим доступа: <http://gnuplot.info>
202. Gnuplot – 2020-07-30. – Режим доступа: <http://gnuplot.info/>
203. Ticmanis, U. Principles of a STANAG for the estimation of the chemical stability of propellants by Heat Flow Calorimetry / U. Ticmanis, S. Wilker, G. Pantel, P. Guillaume, C. Balès, N. van der Meer // Proc. Int Annu. Conf. ICT – 2000 – Vol.31, no.2.
204. Guillaume, P. Microcalorimetric and Chemical Studies of Propellants. / P. Guillaume, M. Rat, S. Wilker, G. Pantel // Proc. Int Annu. Conf. ICT – 1998 – Vol.29, no.133.
205. STANAG 4582: Explosives, nitrocellulose based propellants - stability test procedures and requirements using HFC Brussels: North Atlantic Treaty Organization, Military Agency for Standardization, 2004. Режим доступа: <https://dokumen.tips/documents/nato-stanag-4582-explosives-nitrocellulose-based-propellants-stability.html>
206. Jelisavac, L. Comparative Examination of the Chemical Stability of Powders and Double – Base Rocket Propellants by Measuring Heat Activities and Stabilizer Content / L. Jelisavac, S. Stojiljković, S. Gačić, S. Brzić, N. Bobić // Scientific Technical Review – 2014. – Vol. 64, no. 1. – P. 48–54.
207. R: The R Project for Statistical Computing – 2020-07-30. – Режим доступа: <https://www.r-project.org/>
208. Sturm, M. OpenMS – An open-source software framework for mass spectrometry / M. Sturm, A. Bertsch, C. Gröpl, A. Hildebrandt, R. Hussong, E. Lange, N. Pfeifer et al. // BMC Bioinformatics – Dec 2008. – Vol. 9, no. 1. – P. 163.
209. Fletcher, R. Practical methods of optimization / R. Fletcher. – 2nd ed edition. – Chichester ; New York: Wiley, 1987.
210. Nelder, J. A. A Simplex Method for Function Minimization / J. A. Nelder, R. Mead // The Computer Journal – jan 1965. – Vol. 7, no. 4. – P. 308–313.
211. Bondarev, A. Mass spectra of diazonium salts / A. Bondarev. // Zenodo – 2020. – Режим доступа: <https://alexanderbondarev.github.io/MS-DS/> doi: 10.5281/zenodo.4139227

Приложение А

Рисунок А.1 - Зависимость сдвигов ЯМР ^{15}N для атома N^1 от константы ГамметаРисунок А.2 - Зависимость сдвигов ЯМР ^{15}N для атома N^2 от константы Гаммета

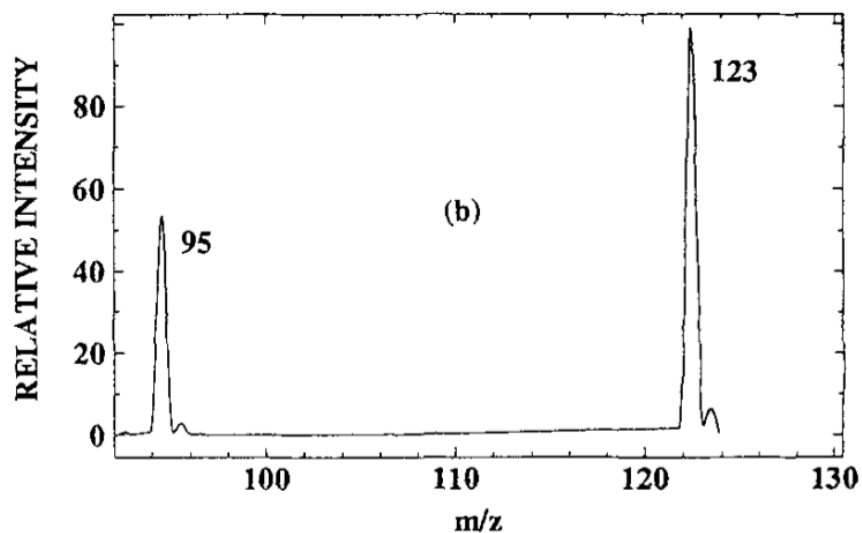


Рисунок А.3 - Первое экспериментальное наблюдение 4-фторбензолдiazоний катиона при ионизации электроспреем (ESI)

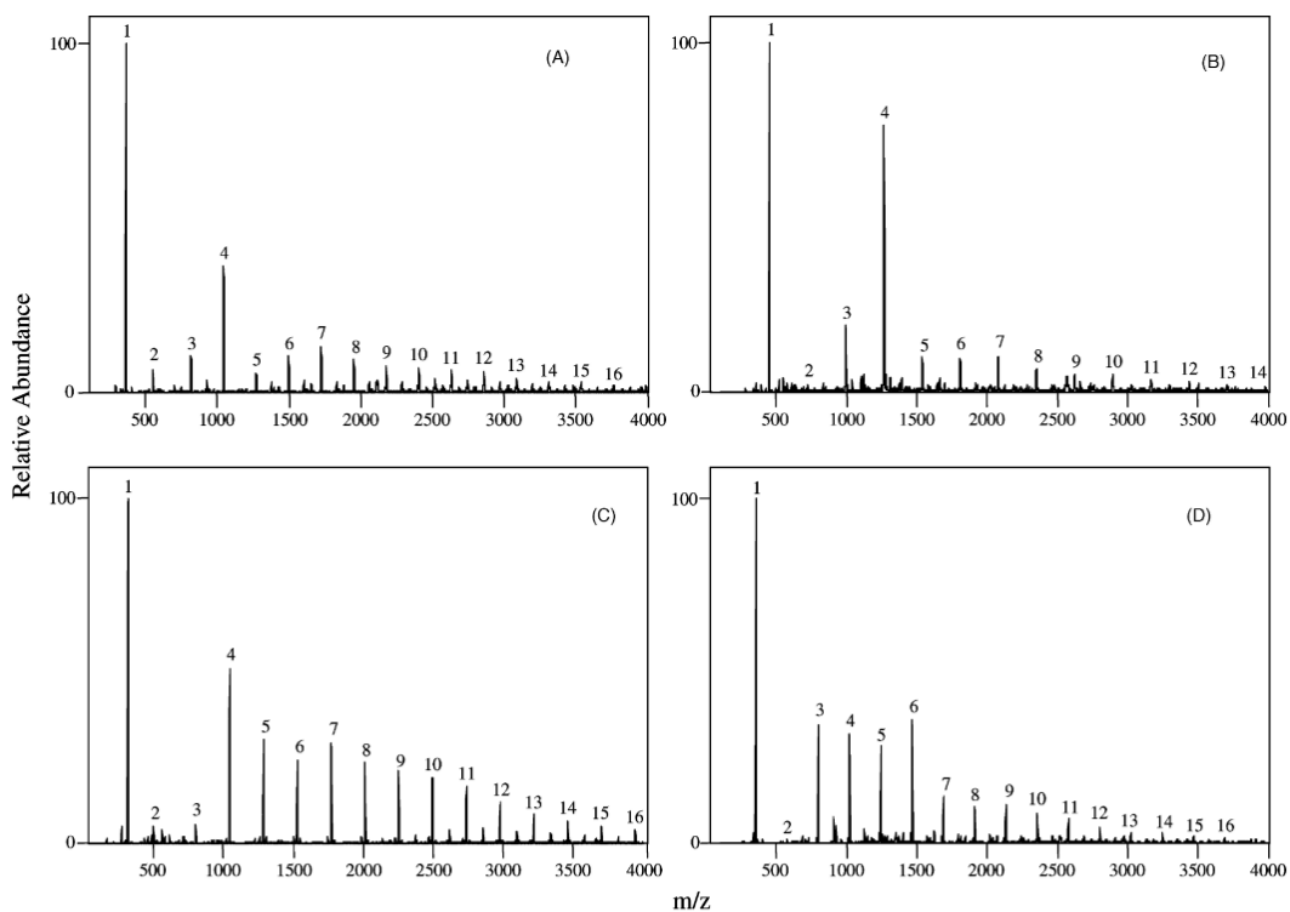


Рисунок А.4 - Масс спектры *para*-замещенных арендiazоний тетрафторборатов ($4\text{-XC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{BF}_4^-$), где X = (A) Cl, (B) Br, C (NO_2) и (D) OCH_3

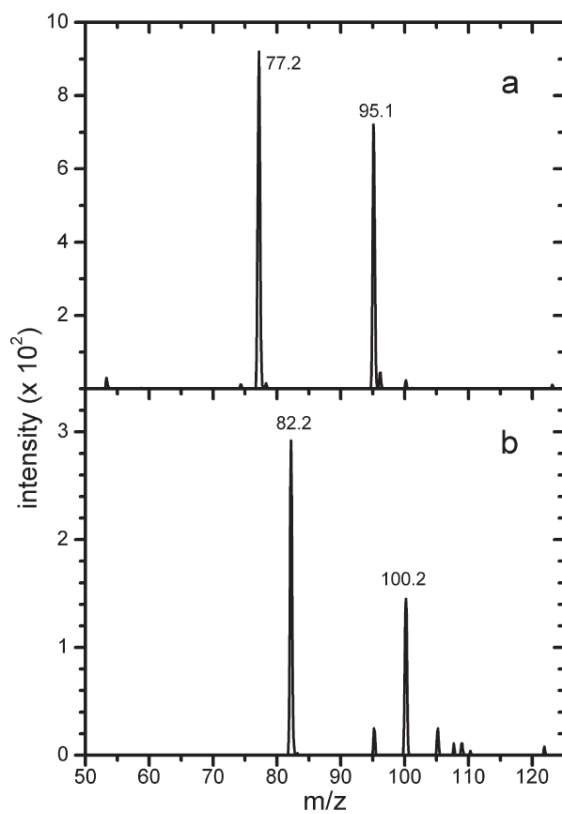


Рисунок А.5 - MS2 спектр полученного в АРСІ исследовании бензола для аддукт ионов (а) $m/z=105$ (b) $m/z=110$

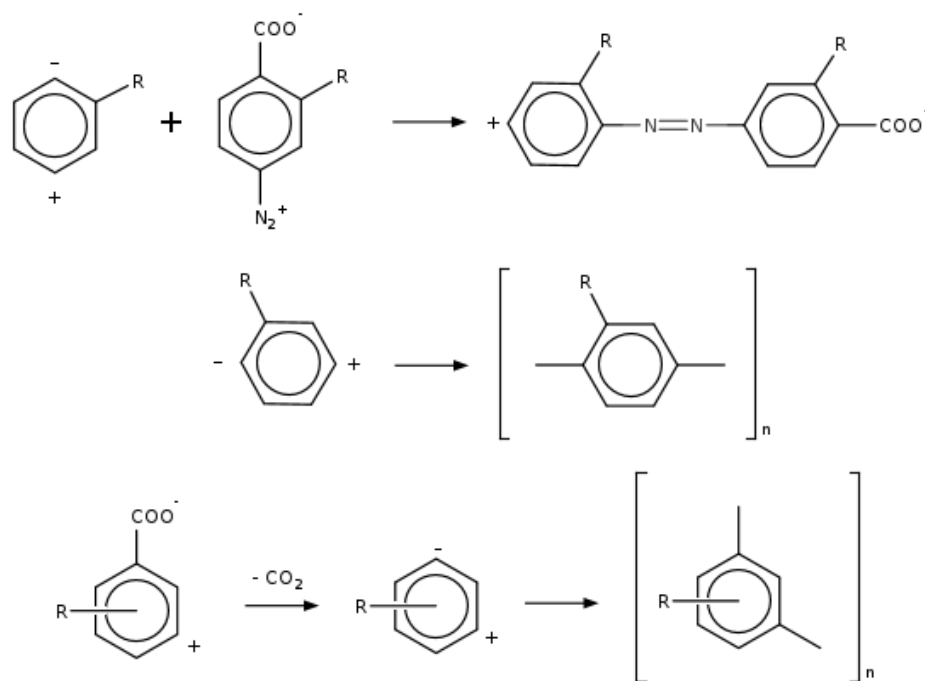


Схема А.1

Таблица А.1 - Стабильность иммобилизованных диазониевых солей

Resin	E_a [kJ mol ⁻¹]	A [x10 ¹¹ s ⁻¹]	Relative value vs resin 4	Half life- time at 20 °C Days
(5-diazonio-2-chlorophenyl)methyl-1-oxymethylpolystyrene tetrafluoro-borate (4)	105.6	25.53	1.00	21
(2-diazonio-2-nitrophenyl)carboxymethylpolystyrene tetrafluoroborate (5)	129.9	1940	284.17	6100
(4-diazoniophenyl)carboxymethylpolystyrene tetrafluoroborate (6)	112.9	742.8	0.69	15
(4-diazoniophenoxy)methylpolystyrene tetrafluoroborate (8^a)	126.2	299	403.41	8700
(4-diazoniophenoxy)methylpolystyrene tetrafluoroborate (8^b)	116.9	143.2	18.48	400
(4-diazoniophenyl)methyl-1-oxymethylpolystyrene tetrafluoroborate (9)	91.34	1.28	0.06	1.3
(5-diazonio-2-chlorophenyl)carboxymethylpolystyrene tetrafluoroborate (10)	115.5	92.56	16.09	350
(5-diazonio-2-chlorophenyl)carboxymethylpolystyrene chloride (11)	87.53	0.0641	0.24	5
(5-diazonio-2-chlorophenyl)carboxymethylpolystyrene hexafluorophosphate (12)	130.9	15530	53.53	1150

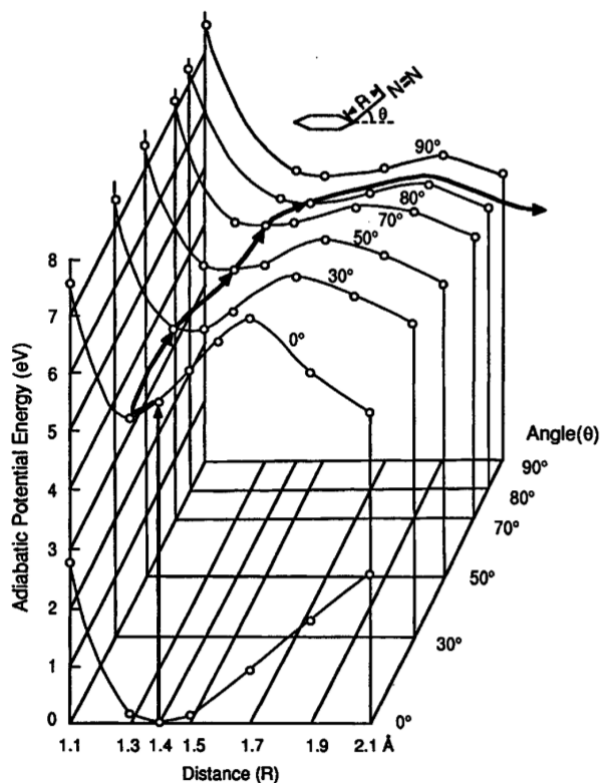


Рисунок А.6 - Поверхность потенциальной энергии и предполагаемый путь процесса фотодиссоциации бензолдиазоний катиона [84]

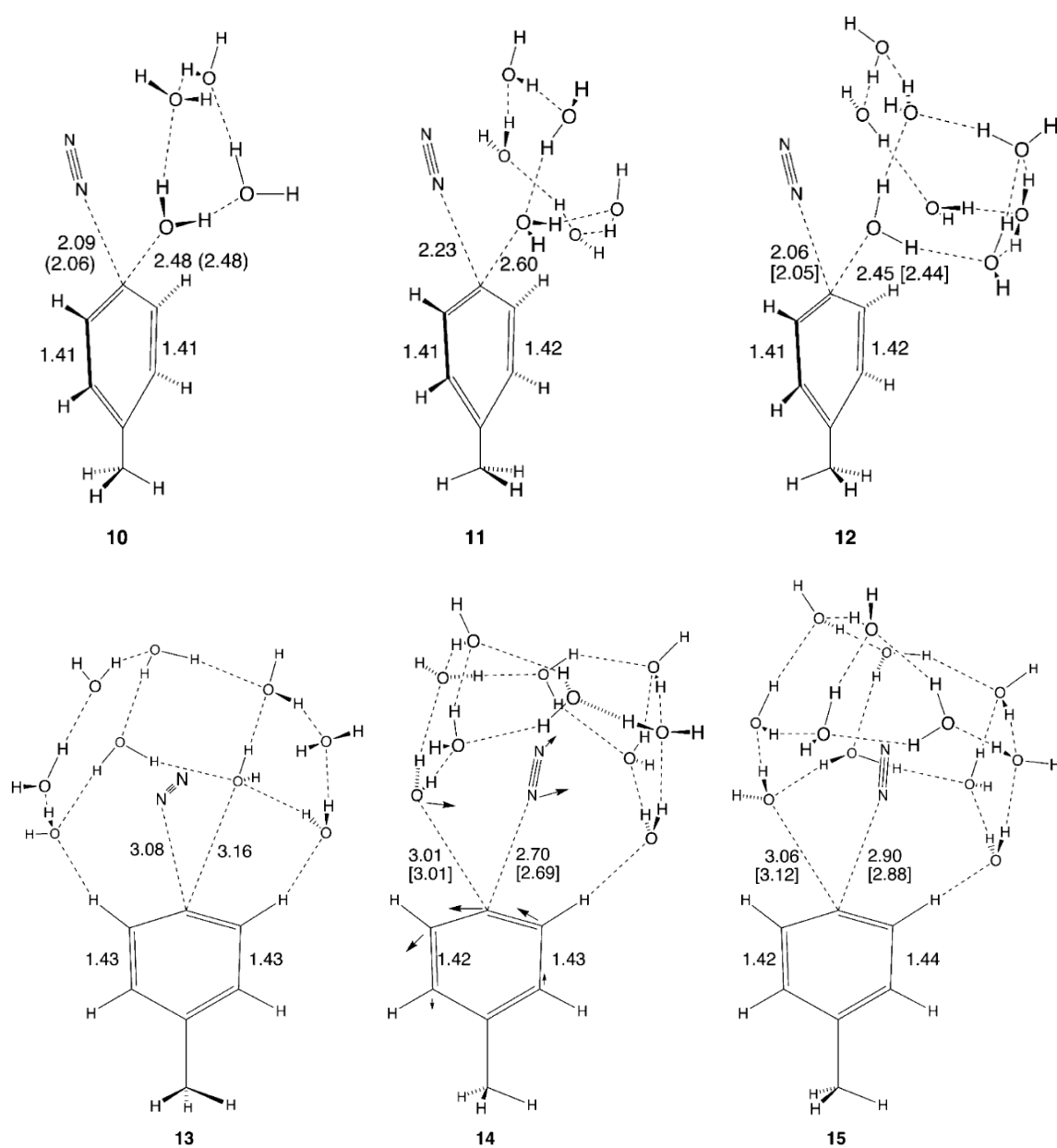


Рисунок А.7 - Переходные структуры 4-метилбензолдiazоний катиона в кластере молекул воды [154]

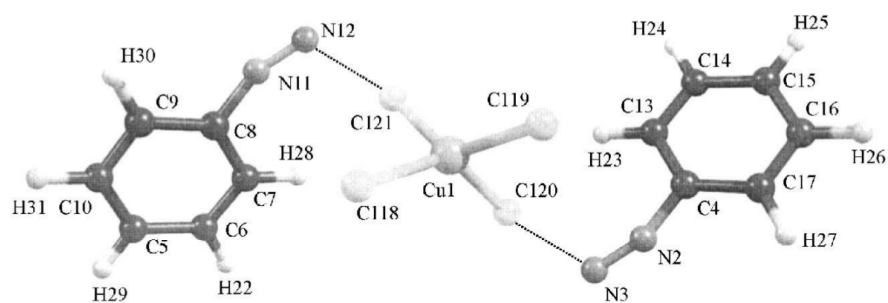


Рисунок А.8 - Оптимизированная структура тетрахлоркупрата бензолдiazония [157]

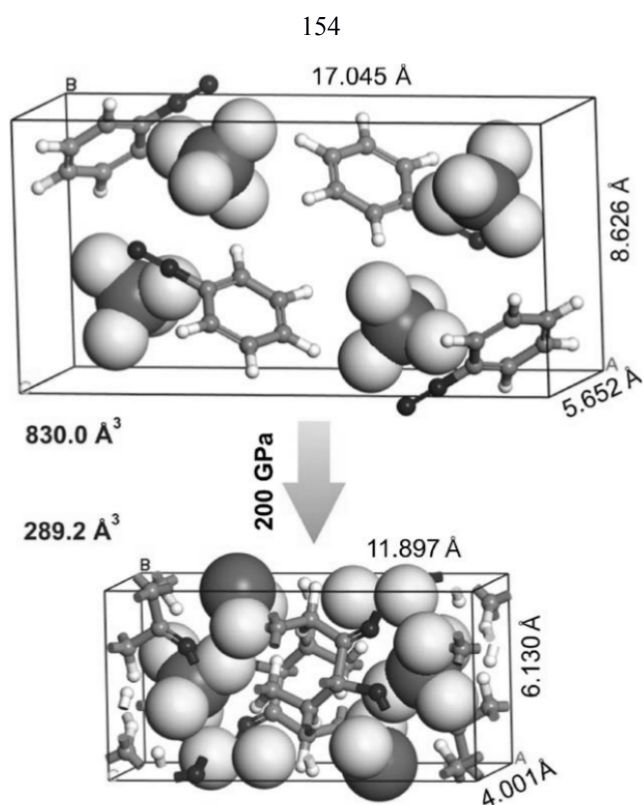


Рисунок А.9 - Трансформация кристаллической структуры тетрафторбората бензолдизония при статическом давлении 200 ГПа [162, 163]

Приложение Б

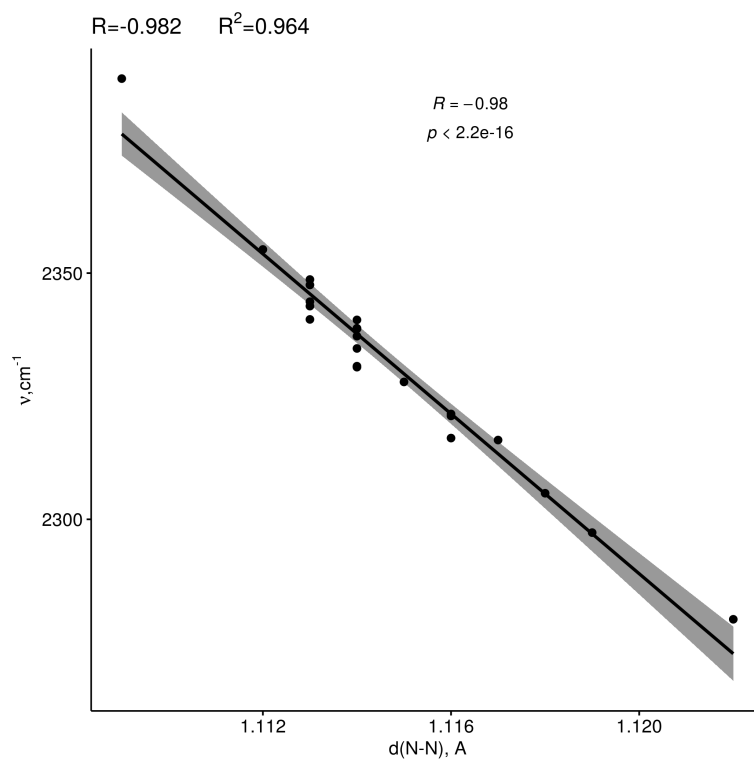


Рисунок Б.1 - Зависимость между $L \text{ N}^1\text{-N}^2$ и $\nu \text{ NN}$ для диазоний-катионов **1 - 27**

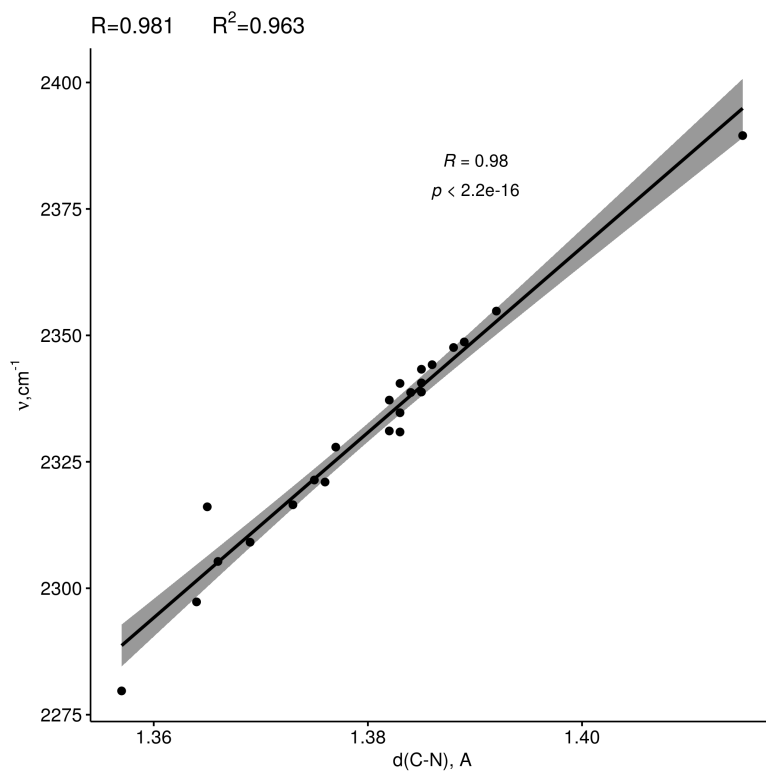


Рисунок Б.2 - Зависимость между $L \text{ C}^1\text{-N}^1$ и $\nu \text{ NN}$ для диазоний-катионов **1-27**

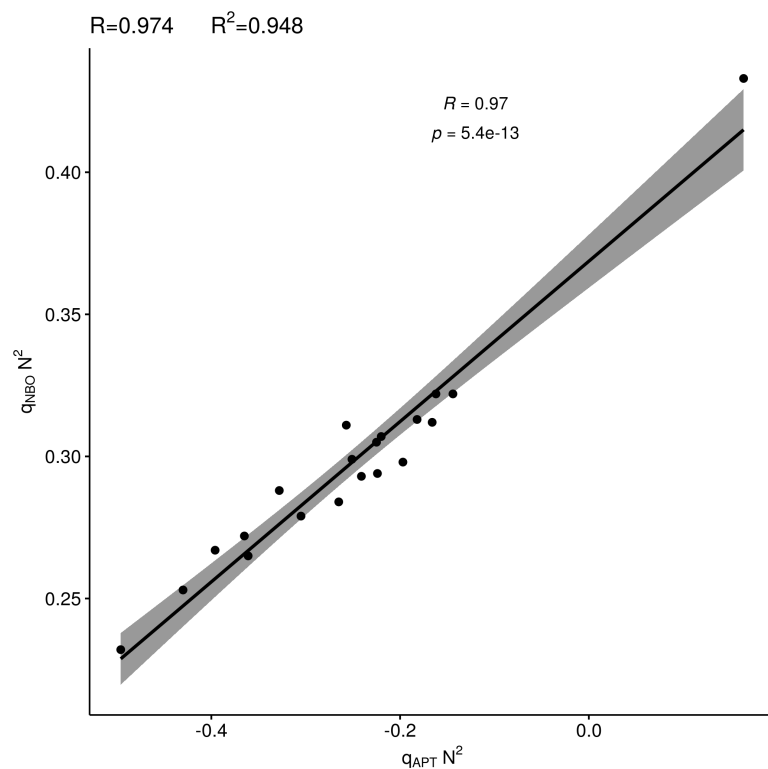


Рисунок Б.3 - Зависимости между $q_{\text{NBO}} N^2$ и $q_{\text{APT}} N^2$ для диазоний-катионов 1-27

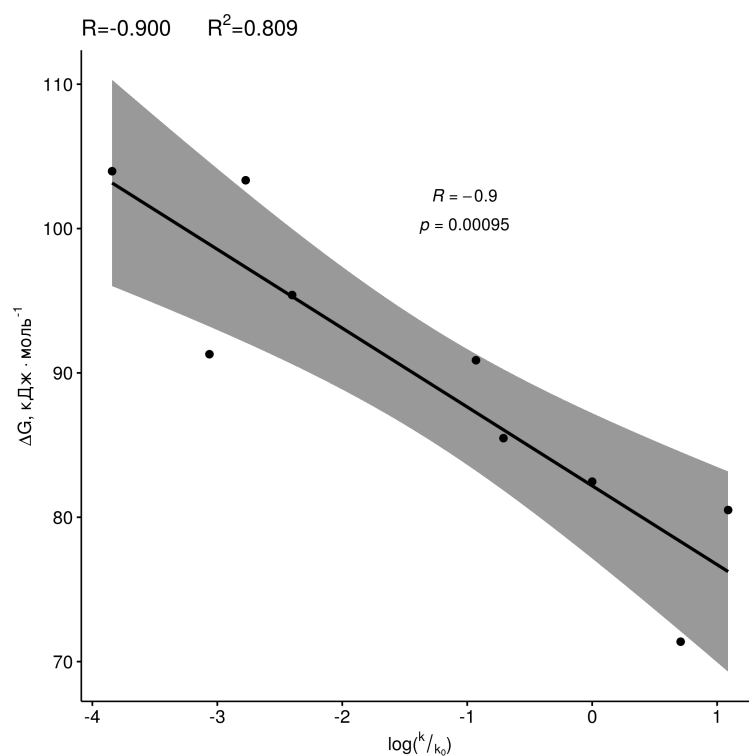


Рисунок Б.4 - Зависимость между вычисленными величинами ΔG диссоциации диазоний-катионов $\text{RC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+$ (1-3, 12-14, 19, 20, 22, 23) и относительными скоростями дediaзонирования $\log(k/k_H)$ соответствующих арендiazоний хлоридов $\text{RC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{Cl}^-$ [180, 181]

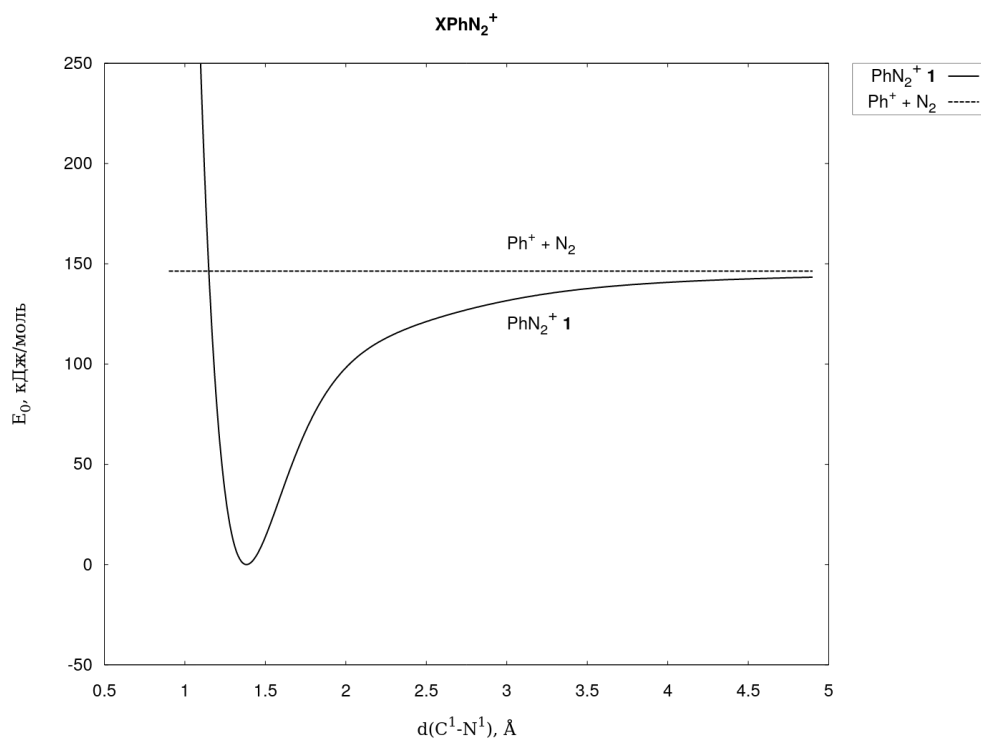


Рисунок Б.5 - Зависимость энергии диазониевого катиона $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+$ 1 от дистанций $\text{C}^1\text{-N}^1$ рассчитанная методом DFT B3LYP в базисе aug-cc-pvdz

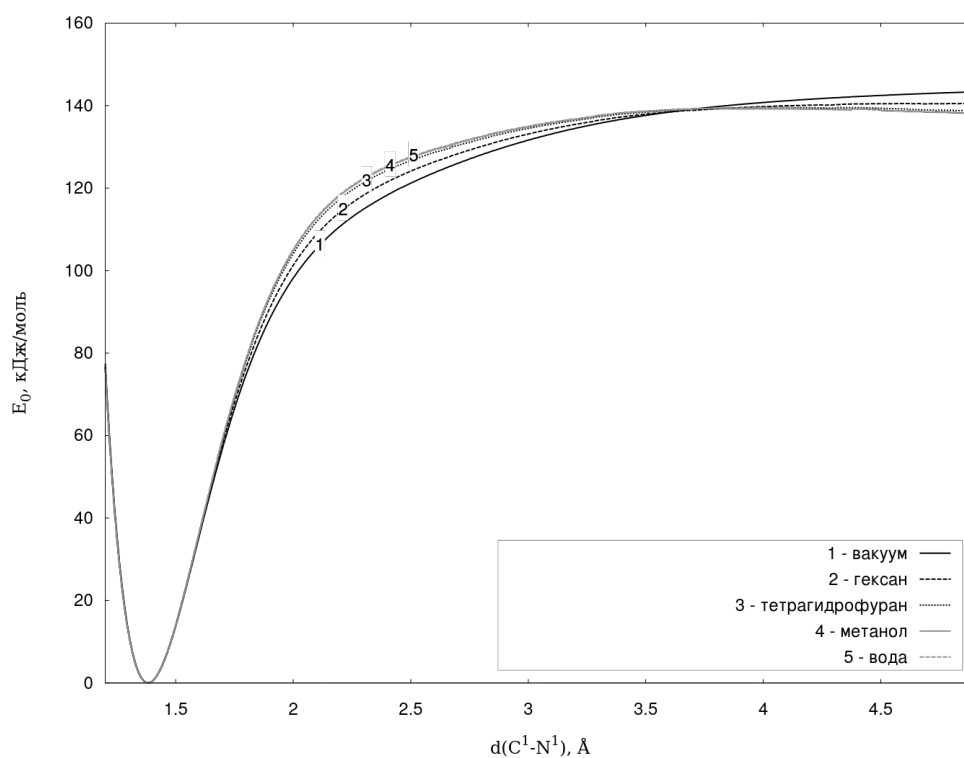


Рисунок Б.6 - Зависимость энергии диазониевого катиона 1 от дистанций $\text{C}^1\text{-N}^1$ рассчитанная методом DFT B3LYP в базисе aug-cc-pvdz с учетом сольватации методом CPCM

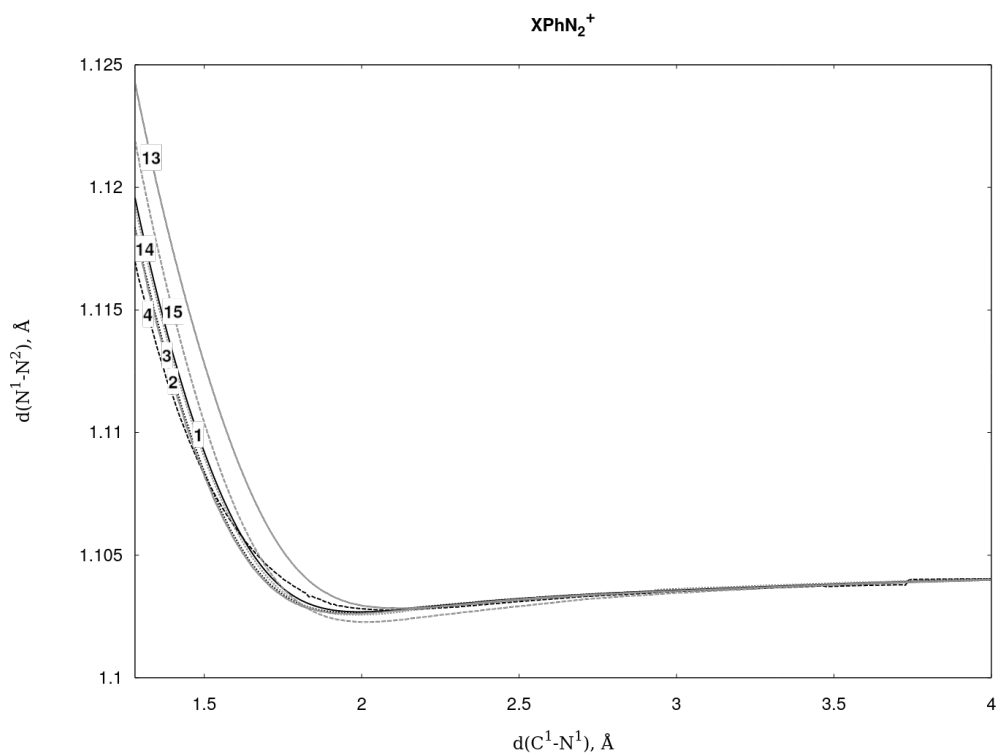


Рисунок Б.7 - Зависимость длины связи N^1-N^2 от дистанции C^1-N^1 диазониевых катионов **1-4**, **13-15** рассчитанная методом DFT B3LYP в aug-cc-pvdz

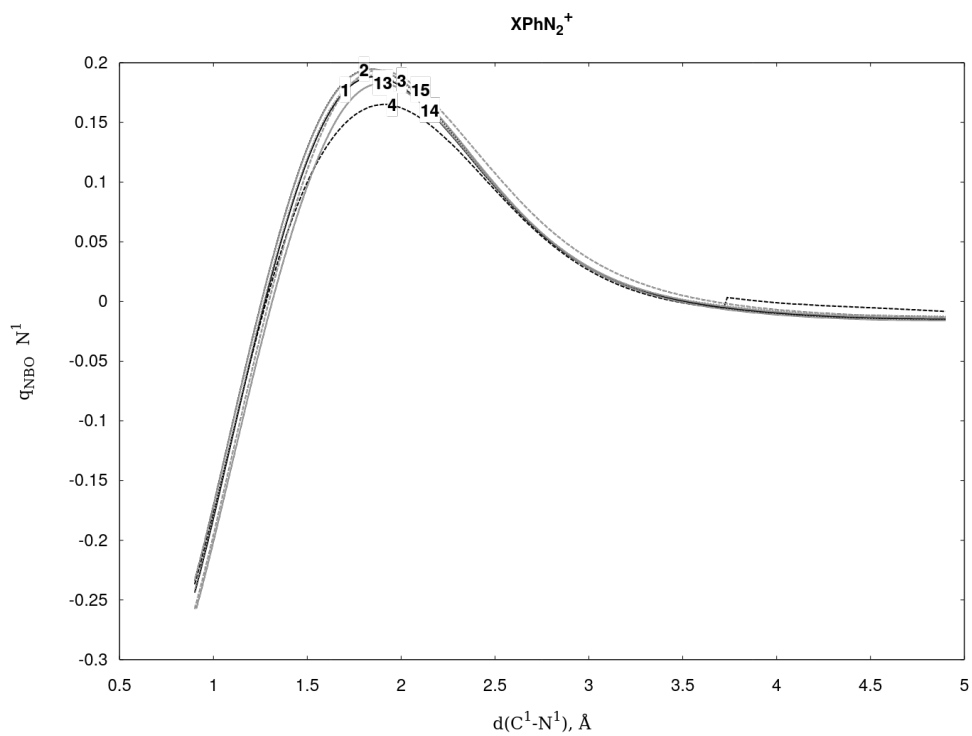


Рисунок Б.8 - Зависимость заряда NBO атома N^1 от дистанции C^1-N^1 диазониевых катионов **1-4**, **13-15** рассчитанная методом DFT B3LYP в aug-cc-pvdz

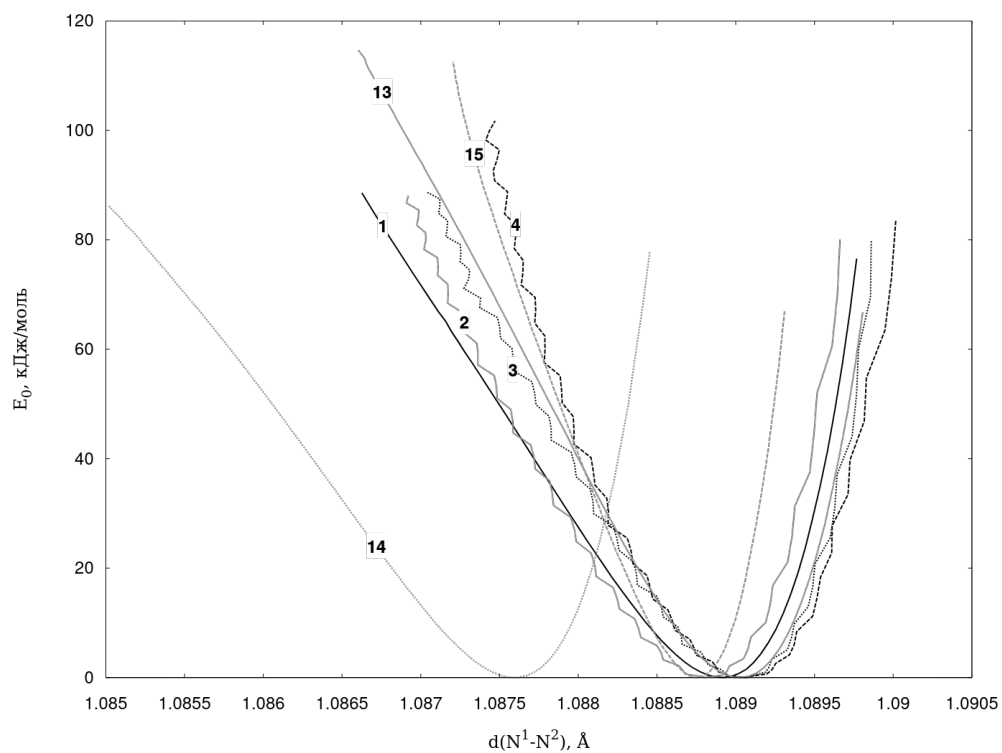


Рисунок Б.9 - Зависимость энергии диазониевых катионов от дистанций N^1-N^2 рассчитанные методом DFT B3LYP в базисе aug-cc-pvdz

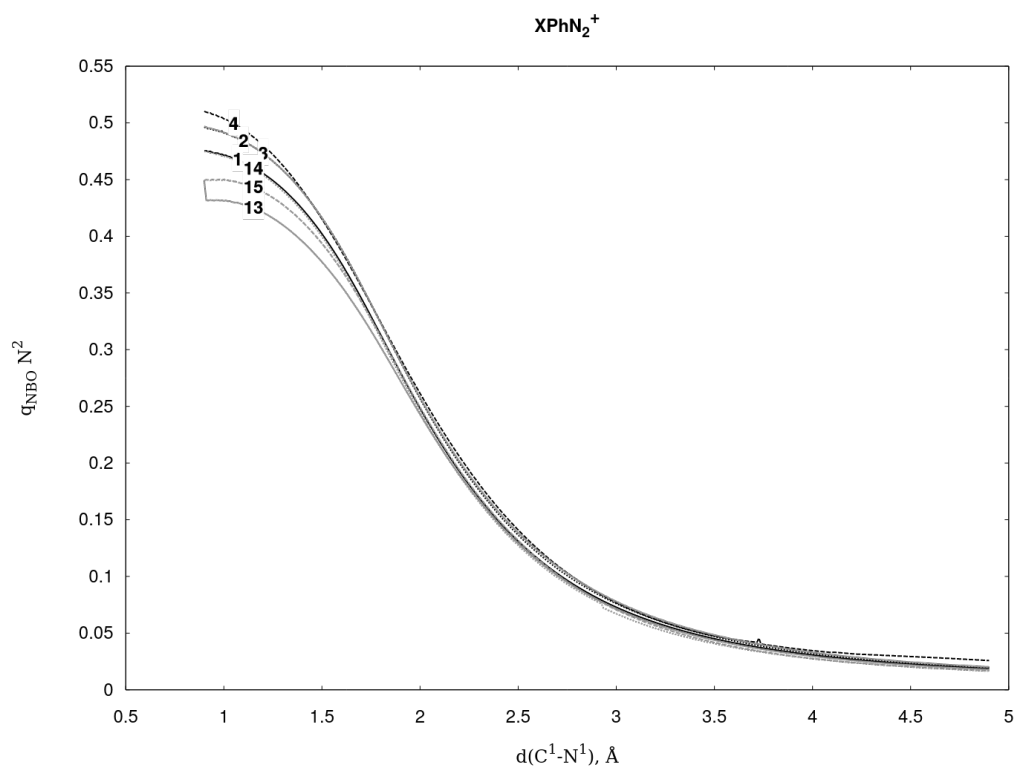


Рисунок Б.10 - Зависимость заряда NBO атома N^2 от дистанции C^1-N^1 рассчитанная методом DFT B3LYP в aug-cc-pvdz

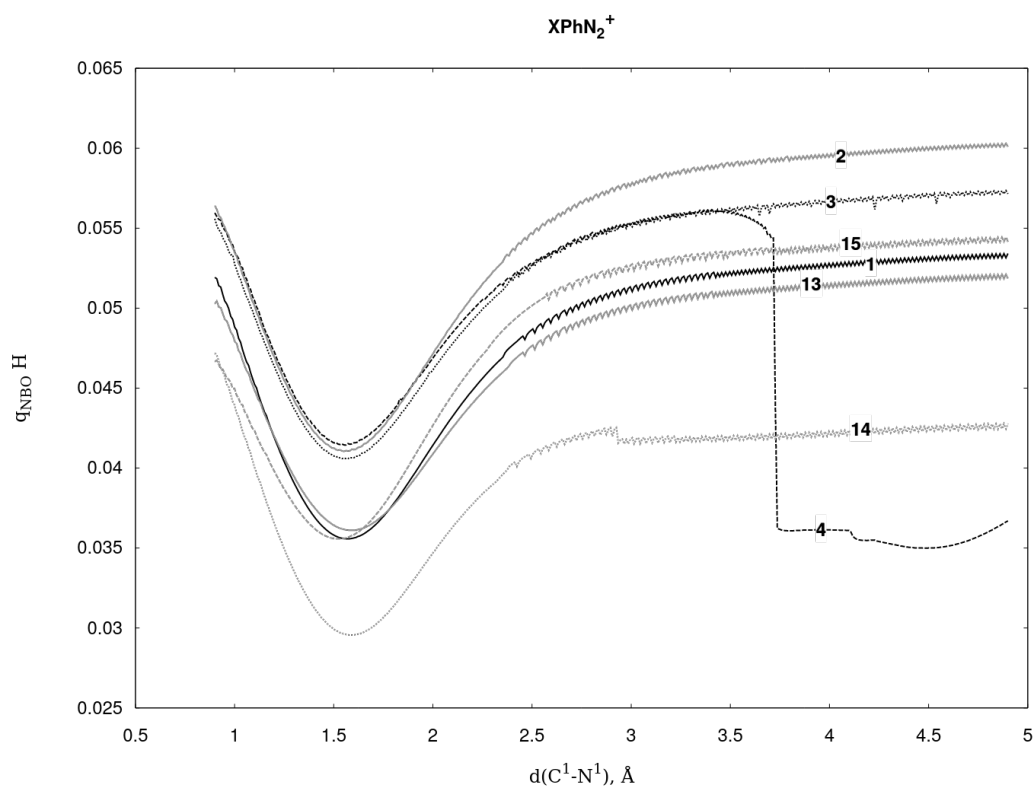


Рисунок Б.11 - Зависимость заряда NBO *орто*-протона Н от дистанции $\text{C}^1\text{-N}^1$ рассчитанная методом DFT B3LYP в aug-cc-pvdz

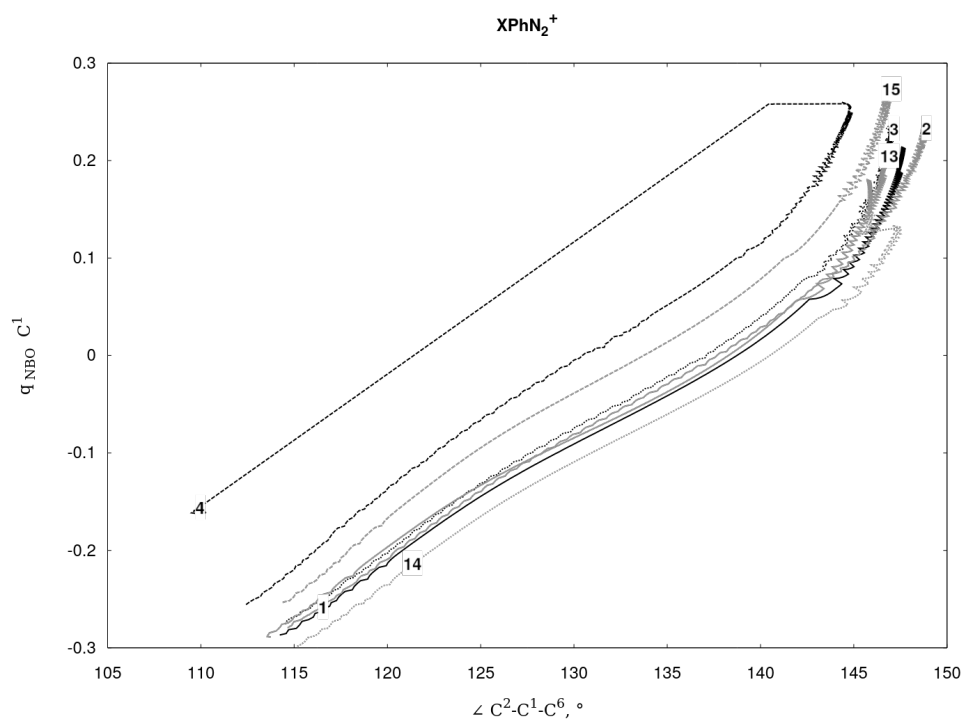


Рисунок Б.12 - Зависимость заряда NBO атома C^1 от угла $\angle \text{C}^2\text{-C}^1\text{-C}^6$ рассчитанная методом DFT B3LYP в aug-cc-pvdz

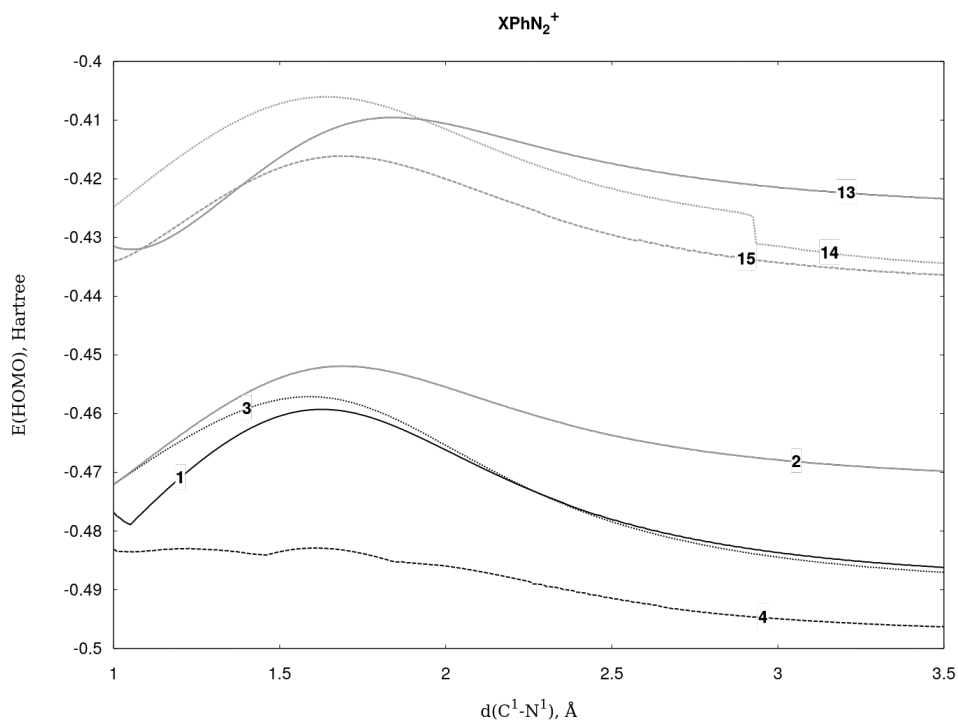


Рисунок Б.13 - Энергии LUMO орбиталей в зависимости от дистанции C¹-N¹ рассчитанная методом DFT B3LYP в aug-cc-pvdz

Таблица Б.1 - Изменение энергии занятых орбиталей N₂ или 4-NO₂C₆H₄⁺ при образовании катиона 4-NO₂C₆H₄N₂⁺ **2** рассчитанные методом TMO (DFT B3LYP aug-cc-pvdz)

№ МО мин.	Е МО мин.	№ МО исх.	Е МО исх., Hartree	исходн.	ΔЕ, Hartree	ΔЕ, %
0	-19.33478	0	-19.350488	4-NO₂C₆H₄⁺	0.015708	1.3
1	-19.33471	1	-19.350417	4-NO₂C₆H₄⁺	0.015707	1.3
3	-14.72595	2	-14.743886	4-NO₂C₆H₄⁺	0.017936	1.5
2	-14.74959	0	-14.441894	N₂	-0.307696	-25.4
4	-14.71653	1	-14.440486	N₂	-0.276044	-22.8
5	-10.49718	3	-10.550499	4-NO₂C₆H₄⁺	0.053319	4.4
6	-10.44816	4	-10.470755	4-NO₂C₆H₄⁺	0.022595	1.9
7	-10.43417	5	-10.47072	4-NO₂C₆H₄⁺	0.03655	3.0
8	-10.43414	6	-10.464166	4-NO₂C₆H₄⁺	0.030026	2.5
10	-10.40968	7	-10.458234	4-NO₂C₆H₄⁺	0.048554	4.0
9	-10.40969	8	-10.458196	4-NO₂C₆H₄⁺	0.048506	4.0
11	-1.40096	2	-1.123113	N₂	-0.277847	-23.0
12	-1.3838	9	-1.400377	4-NO₂C₆H₄⁺	0.016577	1.4
13	-1.21459	10	-1.231498	4-NO₂C₆H₄⁺	0.016908	1.4
14	-1.13349	11	-1.152042	4-NO₂C₆H₄⁺	0.018552	1.5

Продолжение таблицы Б.1

№ МО мин.	Е МО мин.	№ МО исх.	Е МО исх., Hartree	исходн.	ΔE , Hartree	ΔE , %
15	-1.05814	12	-1.034506	4-NO ₂ C ₆ H ₄ ⁺	-0.023634	-2.0
16	-0.98386	13	-1.025974	4-NO ₂ C ₆ H ₄ ⁺	0.042114	3.5
17	-0.95511	14	-0.893622	4-NO ₂ C ₆ H ₄ ⁺	-0.061488	-5.1
18	-0.85013	15	-0.875542	4-NO ₂ C ₆ H ₄ ⁺	0.025412	2.1
19	-0.84078	16	-0.82055	4-NO ₂ C ₆ H ₄ ⁺	-0.02023	-1.7
21	-0.75173	17	-0.74445	4-NO ₂ C ₆ H ₄ ⁺	-0.00728	-0.6
20	-0.78163	18	-0.739333	4-NO ₂ C ₆ H ₄ ⁺	-0.042297	-3.5
22	-0.7469	19	-0.707327	4-NO ₂ C ₆ H ₄ ⁺	-0.039573	-3.3
23	-0.72175	20	-0.707311	4-NO ₂ C ₆ H ₄ ⁺	-0.014439	-1.2
25	-0.68966	21	-0.693771	4-NO ₂ C ₆ H ₄ ⁺	0.004111	0.3
24	-0.70916	22	-0.675402	4-NO ₂ C ₆ H ₄ ⁺	-0.033758	-2.8
26	-0.68057	23	-0.665147	4-NO ₂ C ₆ H ₄ ⁺	-0.015423	-1.3
28	-0.65351	24	-0.641378	4-NO ₂ C ₆ H ₄ ⁺	-0.012132	-1.0
27	-0.66482	3	-0.551624	N ₂	-0.113196	-9.4
30	-0.62348	4	-0.461595	N ₂	-0.161885	-13.4
29	-0.64798	5	-0.461584	N ₂	-0.186396	-15.4
31	-0.59388	6	-0.425409	N ₂	-0.168471	-13.9
32	-0.57338	25	-0.613254	4-NO ₂ C ₆ H ₄ ⁺	0.039874	3.3
34	-0.48067	26	-0.513353	4-NO ₂ C ₆ H ₄ ⁺	0.032683	2.7
33	-0.49292	27	-0.511723	4-NO ₂ C ₆ H ₄ ⁺	0.018803	1.6
35	-0.45953	28	-0.475708	4-NO ₂ C ₆ H ₄ ⁺	0.016178	1.3
36	-0.45938	29	-0.475215	4-NO ₂ C ₆ H ₄ ⁺	0.015835	1.3
37	-0.44717	30	-0.463407	4-NO ₂ C ₆ H ₄ ⁺	0.016237	1.3
$\Sigma \Delta E$				N ₂	-1.491535	-123.3
$\Sigma \Delta E$				4-NO ₂ C ₆ H ₄ ⁺	0.281931	23.3
$\Sigma \Delta E$	-166.49356		-165.283956		-1.209604	-100.0

№ МО мин., Е МО мин. – номер и энергия орбитали в минимуме энергии;; № МО исх., Е МО исх. – номер и энергия орбиталей исходных N₂ или 4-NO₂C₆H₄⁺; исходн. – исходная частица, к которой относится молекулярная орбиталь; ΔE , – изменение энергии при образовании катиона 4-NO₂C₆H₄N₂⁺.

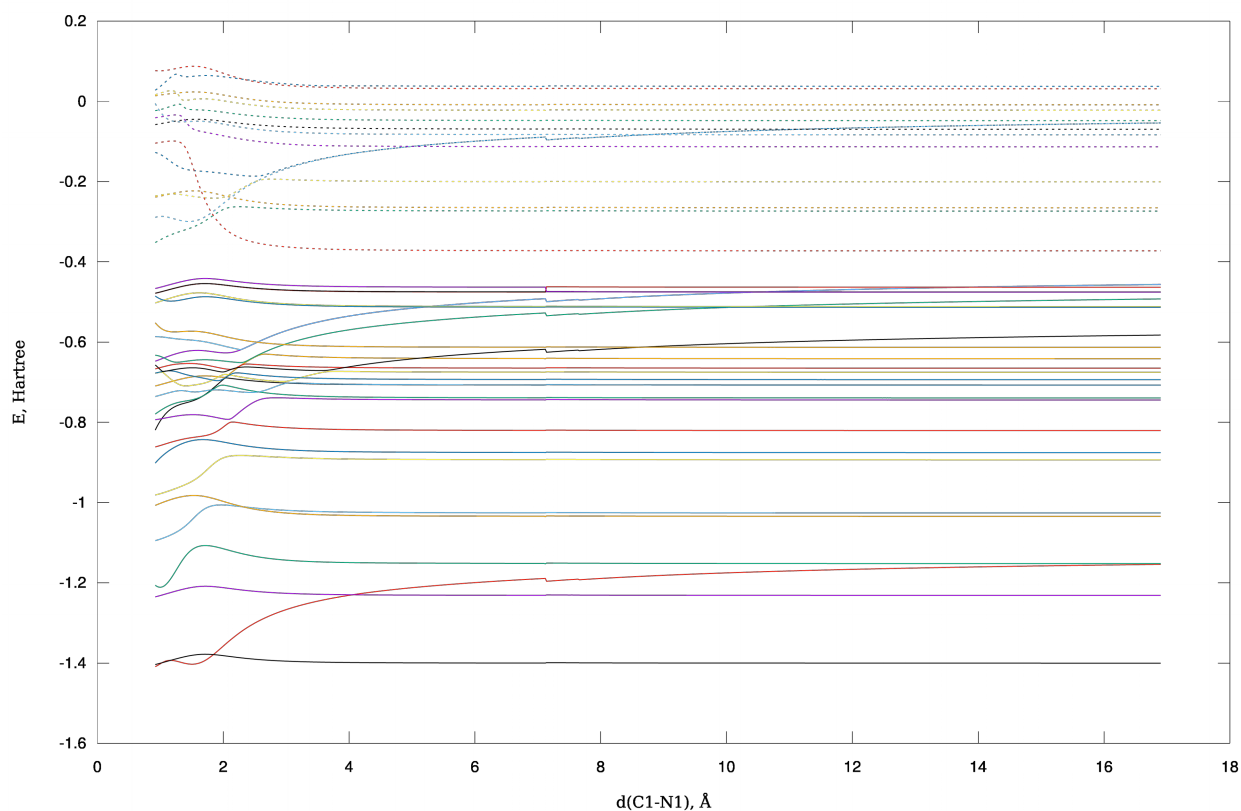


Рисунок Б.14 - Зависимость энергии орбиталей катиона $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+$ **2** от дистанции $\text{C}^1\text{-N}^1$ рассчитанная методом ТМО на основе сканирования ППЭ (DFT B3LYP aug-cc-pvdz)

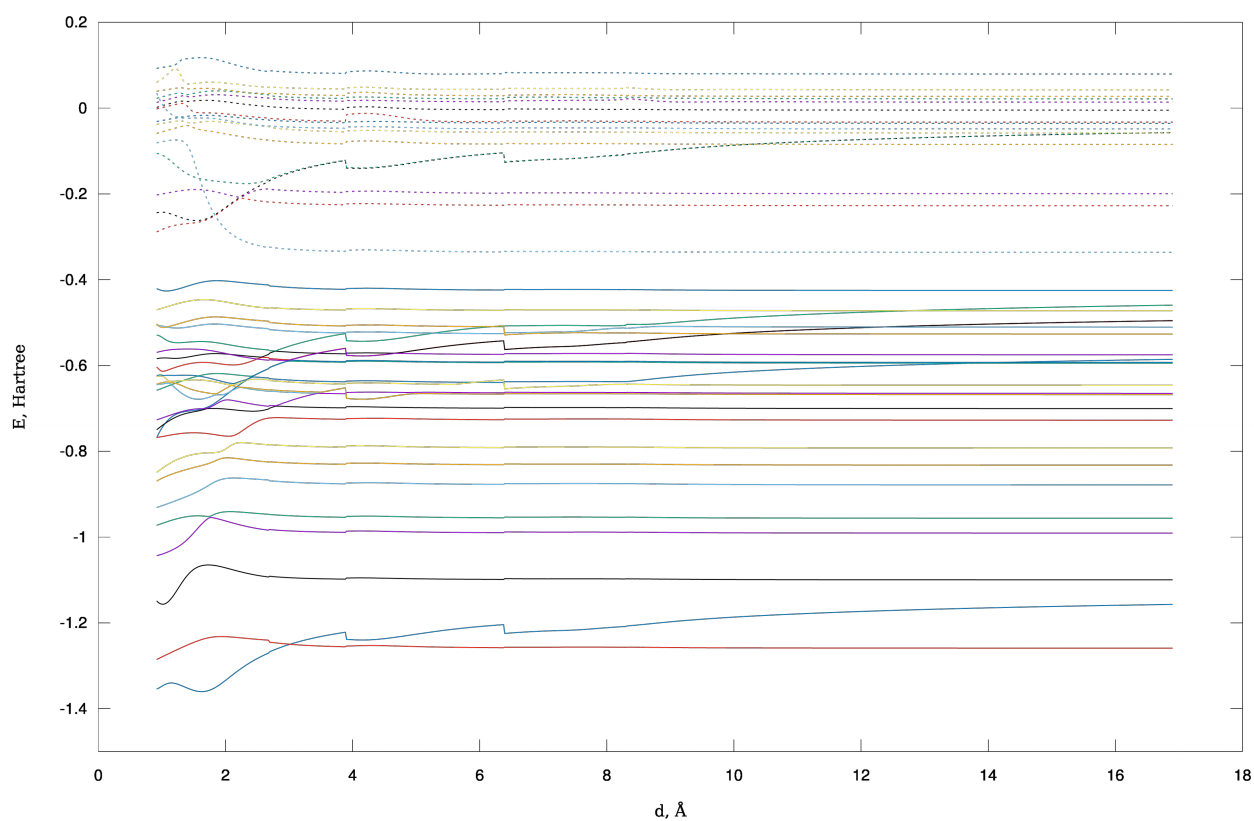


Рисунок Б.15 - Зависимость энергии орбиталей катиона $4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+$ **13** от дистанции $\text{C}^1\text{-N}^1$ рассчитанная методом ТМО на основе сканирования ППЭ (DFT B3LYP aug-cc-pvdz)

Таблица Б.2 - Изменение энергии занятых орбиталей N₂ или 4-МеОС₆Н₄⁺ при образовании катиона 4-МеОС₆Н₄Н₂⁺ **13** рассчитанные методом ТМО (DFT B3LYP/aug-cc-pvdz)

№ МО мин.	Е МО мин.	№ МО исх.	Е МО исх., Hartree	исходн.	ΔЕ, Hartree	ΔЕ, %
0	-19.35988	0	-19.364731	4-МеОС ₆ Н ₄ ⁺	0.004851	0.4
1	-14.70375	0	-14.441894	N ₂	-0.261856	-22.2
2	-14.66349	1	-14.440486	N ₂	-0.223004	-18.9
4	-10.45025	1	-10.492699	4-МеОС ₆ Н ₄ ⁺	0.042449	3.6
3	-10.45176	2	-10.462386	4-МеОС ₆ Н ₄ ⁺	0.010626	0.9
5	-10.40305	3	-10.431352	4-МеОС ₆ Н ₄ ⁺	0.028302	2.4
6	-10.39783	4	-10.430956	4-МеОС ₆ Н ₄ ⁺	0.033126	2.8
7	-10.38465	5	-10.413234	4-МеОС ₆ Н ₄ ⁺	0.028584	2.4
8	-10.37624	6	-10.411742	4-МеОС ₆ Н ₄ ⁺	0.035502	3.0
9	-10.37101	7	-10.391611	4-МеОС ₆ Н ₄ ⁺	0.020601	1.7
10	-1.3508	2	-1.123113	N ₂	-0.227687	-19.3
11	-1.25309	8	-1.259043	4-МеОС ₆ Н ₄ ⁺	0.005953	0.5
12	-1.09284	9	-1.099739	4-МеОС ₆ Н ₄ ⁺	0.006899	0.6
13	-1.00844	10	-0.990705	4-МеОС ₆ Н ₄ ⁺	-0.017735	-1.5
14	-0.95278	11	-0.956163	4-МеОС ₆ Н ₄ ⁺	0.003383	0.3
15	-0.90587	12	-0.878302	4-МеОС ₆ Н ₄ ⁺	-0.027568	-2.3
16	-0.84272	13	-0.832238	4-МеОС ₆ Н ₄ ⁺	-0.010482	-0.9
17	-0.81165	14	-0.792356	4-МеОС ₆ Н ₄ ⁺	-0.019294	-1.6
20	-0.70694	3	-0.551624	N ₂	-0.155316	-13.2
18	-0.75744	15	-0.72758	4-МеОС ₆ Н ₄ ⁺	-0.02986	-2.5
19	-0.71181	16	-0.700445	4-МеОС ₆ Н ₄ ⁺	-0.011365	-1.0
21	-0.7049	17	-0.667795	4-МеОС ₆ Н ₄ ⁺	-0.037105	-3.2
25	-0.63284	18	-0.665004	4-МеОС ₆ Н ₄ ⁺	0.032164	2.7
22	-0.67096	19	-0.646098	4-МеОС ₆ Н ₄ ⁺	-0.024862	-2.1
23	-0.65115	20	-0.64062	4-МеОС ₆ Н ₄ ⁺	-0.01053	-0.9
24	-0.63441	21	-0.594487	4-МеОС ₆ Н ₄ ⁺	-0.039923	-3.4
26	-0.62266	22	-0.593032	4-МеОС ₆ Н ₄ ⁺	-0.029628	-2.5
27	-0.59735	4	-0.461595	N ₂	-0.135755	-11.5
28	-0.58095	5	-0.461584	N ₂	-0.119366	-10.1
29	-0.56159	23	-0.575039	4-МеОС ₆ Н ₄ ⁺	0.013449	1.1
30	-0.54593	6	-0.425409	N ₂	-0.120521	-10.2
31	-0.5111	24	-0.526717	4-МеОС ₆ Н ₄ ⁺	0.015617	1.3
32	-0.49781	25	-0.510477	4-МеОС ₆ Н ₄ ⁺	0.012667	1.1

Продолжение таблицы Б.2

№ МО мин.	Е МО мин.	№ МО исх.	Е МО исх., Hartree	исходн.	ΔE , Hartree	ΔE , %
33	-0.45111	26	-0.472404	4-MeOC ₆ H ₄ ⁺	0.021294	1.8
34	-0.41608	27	-0.425164	4-MeOC ₆ H ₄ ⁺	0.009084	0.8
$\Sigma \Delta E$				N ₂	-1.243505	-105.6
$\Sigma \Delta E$				4-MeOC ₆ H ₄ ⁺	0.066199	5.6
$\Sigma \Delta E$	-140.03513		-138.857824		-1.177306	-100.0

№ МО мин., Е МО мин. – номер и энергия орбитали в минимуме энергии; № МО исх., Е МО исх. – номер и энергия орбиталей исходных N₂ или 4-MeOC₆H₄⁺; исходн. – исходная частица, к которой относится молекулярная орбиталь; ΔE , – изменение энергии при образовании катиона 4-MeOC₆H₄N₂⁺.

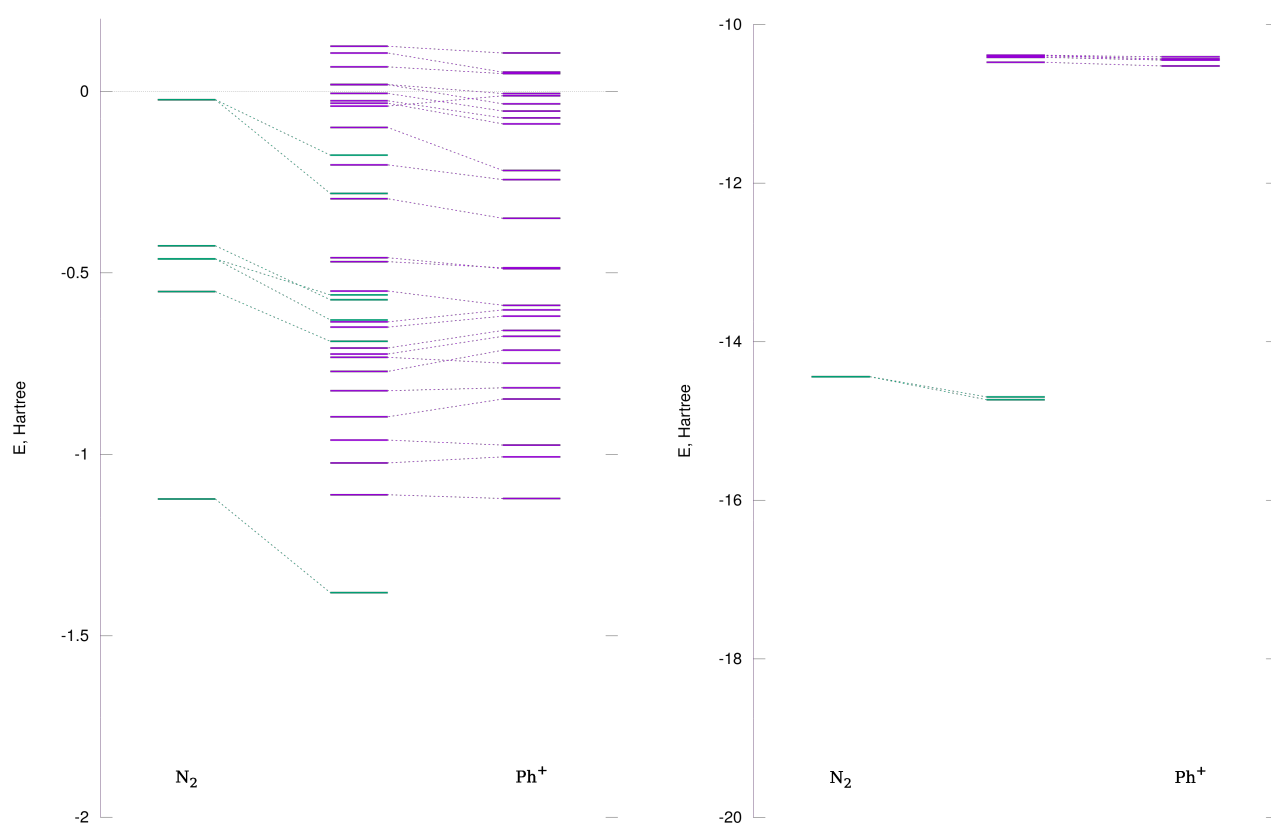


Рисунок Б.16 - Диаграмма трансформации орбиталей в процессе дедиазонирования катиона **1** рассчитанная методом ТМО на основе сканирования ППЭ (DFT B3LYP/aug-cc-pvdz)

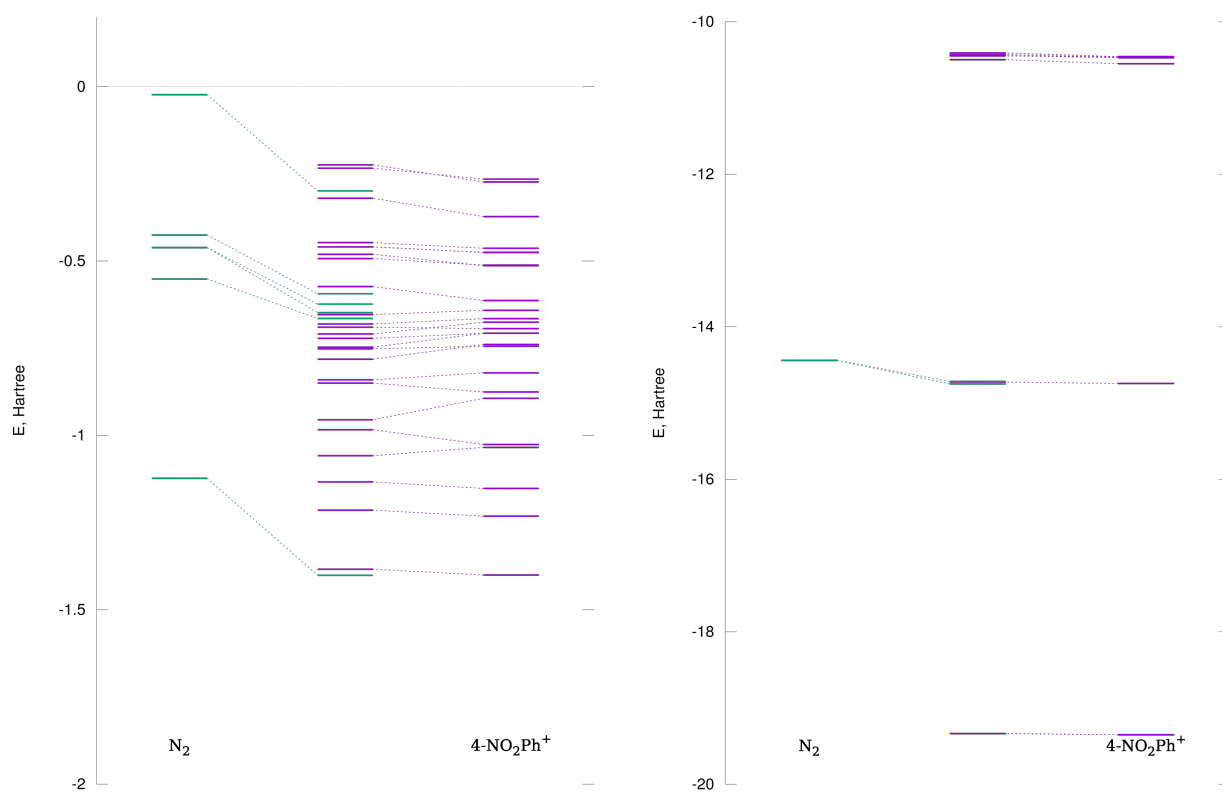


Рисунок Б.17 - Диаграмма трансформации орбиталей в процессе дедиазотирования катиона **2** рассчитанная методом ТМО на основе сканирования ППЭ (DFT B3LYP/aug-cc-pvdz)

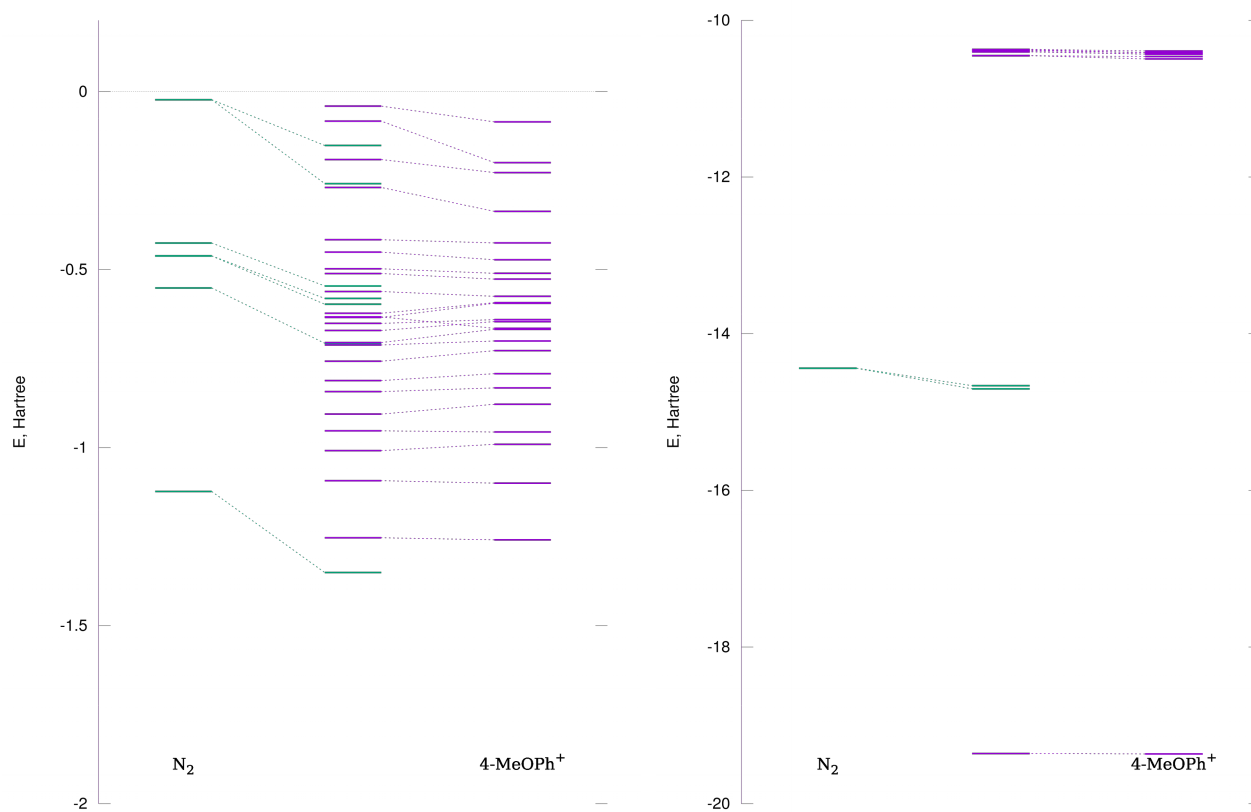


Рисунок Б.18 - Диаграмма трансформации орбиталей в процессе дедиазотирования катиона **13** рассчитанная методом ТМО на основе сканирования ППЭ (DFT B3LYP/aug-cc-pvdz)

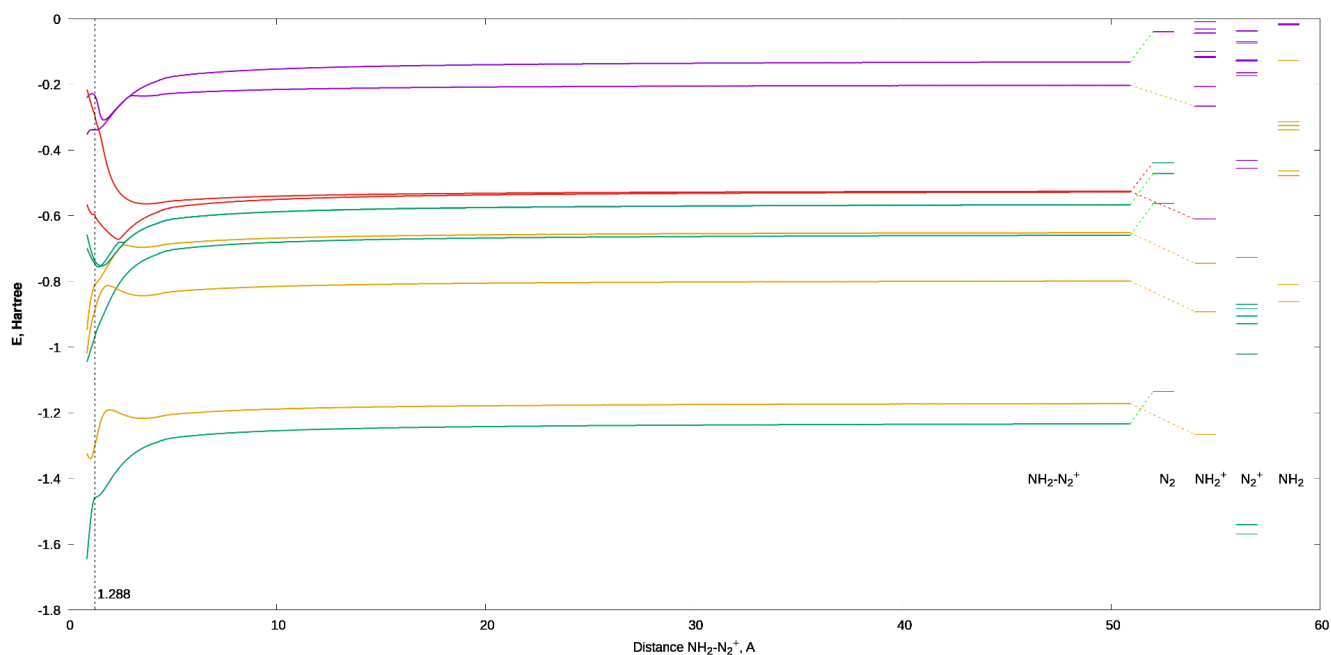
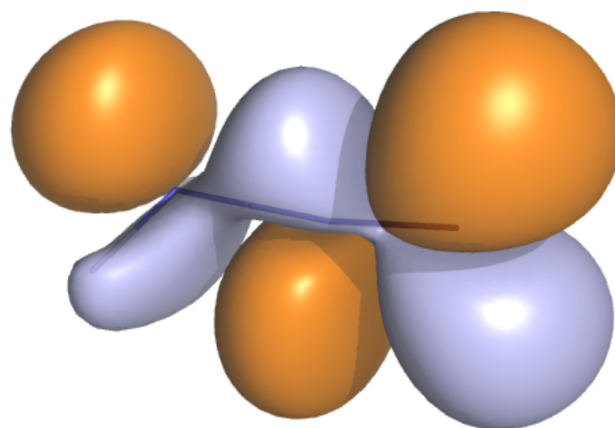
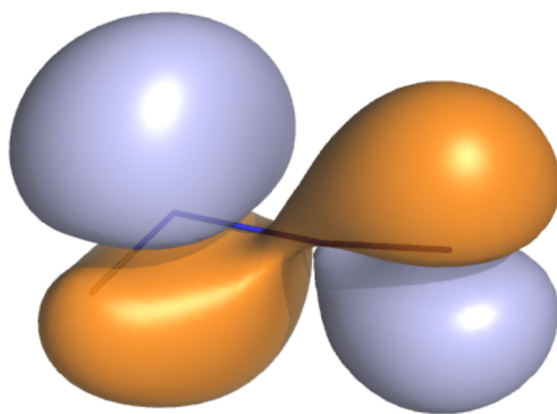


Рисунок Б.19 - Зависимость энергии орбиталей катиона NH_2N_2^+ от дистанции $\text{H}_2\text{N}-\text{N}^1$ рассчитанная методом ТМО на основе сканирования ППЭ (DFT B3LYP/aug-cc-pvdz)

MO10: $d=1.381$; $E=-165.10145$; $E(\text{MO})=-0.61097$

MO13: $d=1.381$; $E=-165.10145$; $E(\text{MO})=-0.32114$



MO10: $d=11.914$; $E=-164.97927$; $E(\text{MO})=-0.54603$

MO13: $d=11.914$; $E=-164.97927$; $E(\text{MO})=-0.53754$

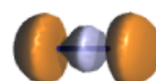
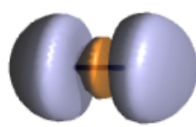


Рисунок Б.20 - Особый случай, трансформация MO10 и MO13 NH_2N_2^+ , в молекулярные орбитали N_2 и NH_2^+ соответственно, с очень медленным разделением, вплоть до $d(\text{NH}_2^+-\text{N}_2)>50 \text{ \AA}$

Таблица Б.3 - Структурные параметры NH_2N_2^+ рассчитанные методом DFT B3LYP/aug-cc-pvdz

Частица	$d(\text{NH}_2^+-\text{N}_2)$, Å	$d(\text{N}^1-\text{N}^2)$, Å	$d(\text{N}-\text{H})$, Å	$\angle(\text{H}-\text{N}-\text{H})$, °	$\angle(\text{N}-\text{N}-\text{N})$, °
N_2	-	1.104	-	-	-
NH_2^+	-	-	1.062	107.0	-
N_2^+	-	1.117	-	-	-
NH_2	-	-	1.034	102.9	-
NH_2N_2^+ (оптим.)	1.288	1.116	1.024	121.1	175.7
$[\text{NH}_2 + \text{N}_2]^+$	16.900	1.106	1.051	105.9	-
$[\text{NH}_2 + \text{N}_2]^+$	50.900	1.106	1.051	105.9	-

оптим. - в точке с оптимизированной геометрией.

Таблица Б.4 - Термодинамика различных путей распада NH_2N_2^+ рассчитанная методом DFT B3LYP/aug-cc-pvdz

Реакция	ΔE_0 , кДж/моль	ΔG^{298} , кДж/моль	ΔH^{298} , кДж/моль	$\Delta S \cdot 298.15$, кДж/моль
$s\text{-NH}_2\text{N}_2^+ = s\text{-NH}_2^+ + s\text{-N}_2$	369.89	310.51	349.26	38.78
$s\text{-NH}_2\text{N}_2^+ = t\text{-NH}_2^+ + s\text{-N}_2$	234.16	171.93	211.72	39.82
$s\text{-NH}_2\text{N}_2^+ = d\text{-NH}_2 + d\text{-N}_2^+$	663.78	603.88	645.97	42.11

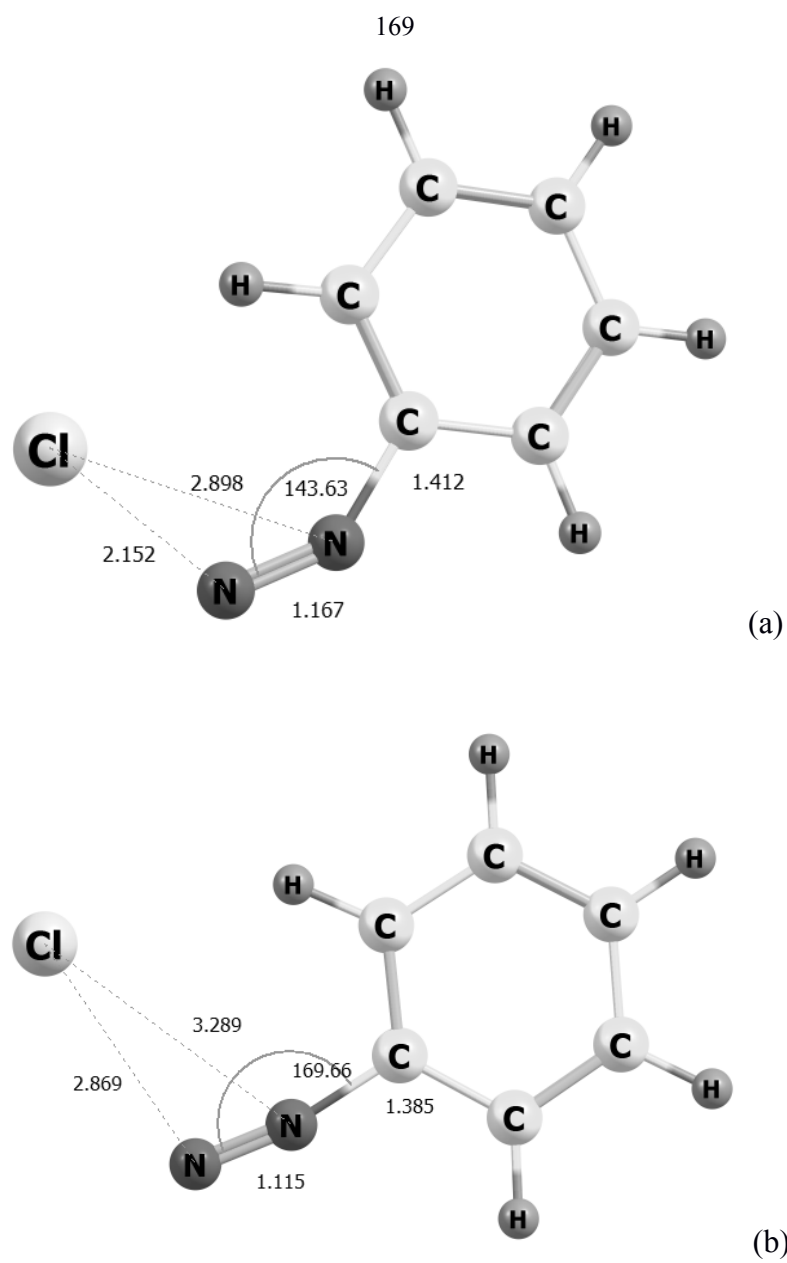
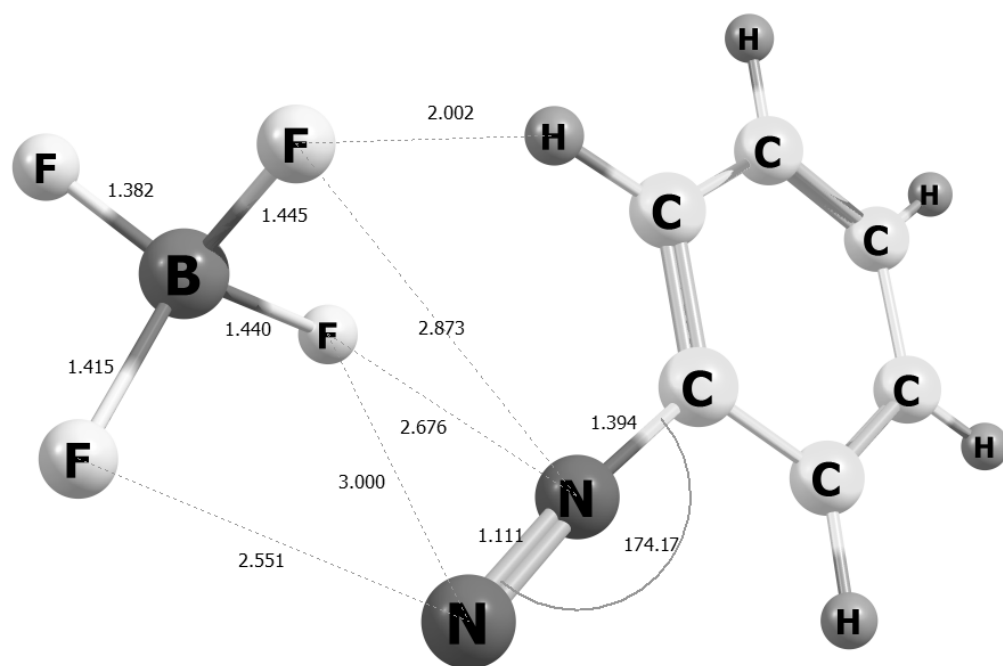
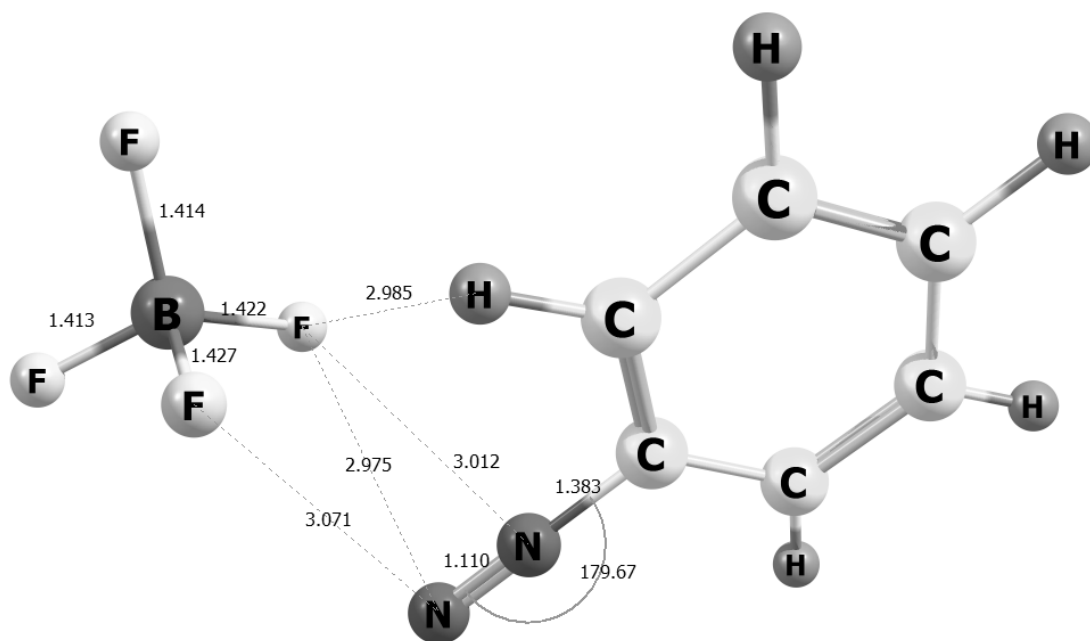


Рисунок Б.21 - Строение бензолдiazоний хлорида 1-Cl , вычисленное методом $\text{rb3lyp/aug-cc-pvdz}$ в газовой фазе (a) и воде (b) (метод CPCM)



(a)



(b)

Рисунок Б.22 - Строение **1-BF₄** (a,b), вычисленное методом **rb3lyp/aug-cc-pvdz** в газовой фазе (a) и воде (b) (метод **CPCM**)

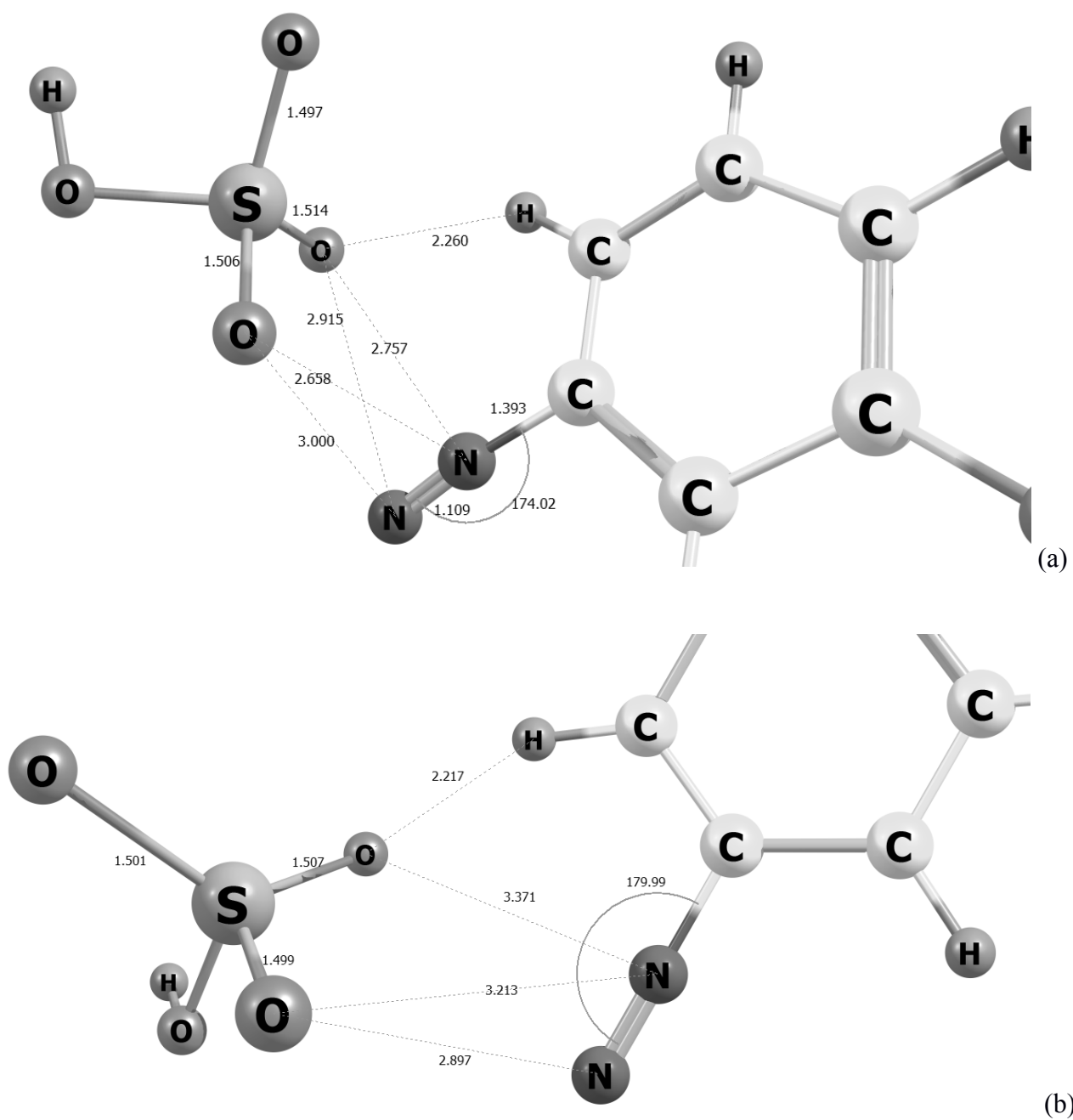


Рисунок Б.23 - Строение **1-HSO₄**, вычисленное методом **rb3lyp/aug-cc-pvdz** в газовой фазе (a) и воде (b) (метод **CPCM**)

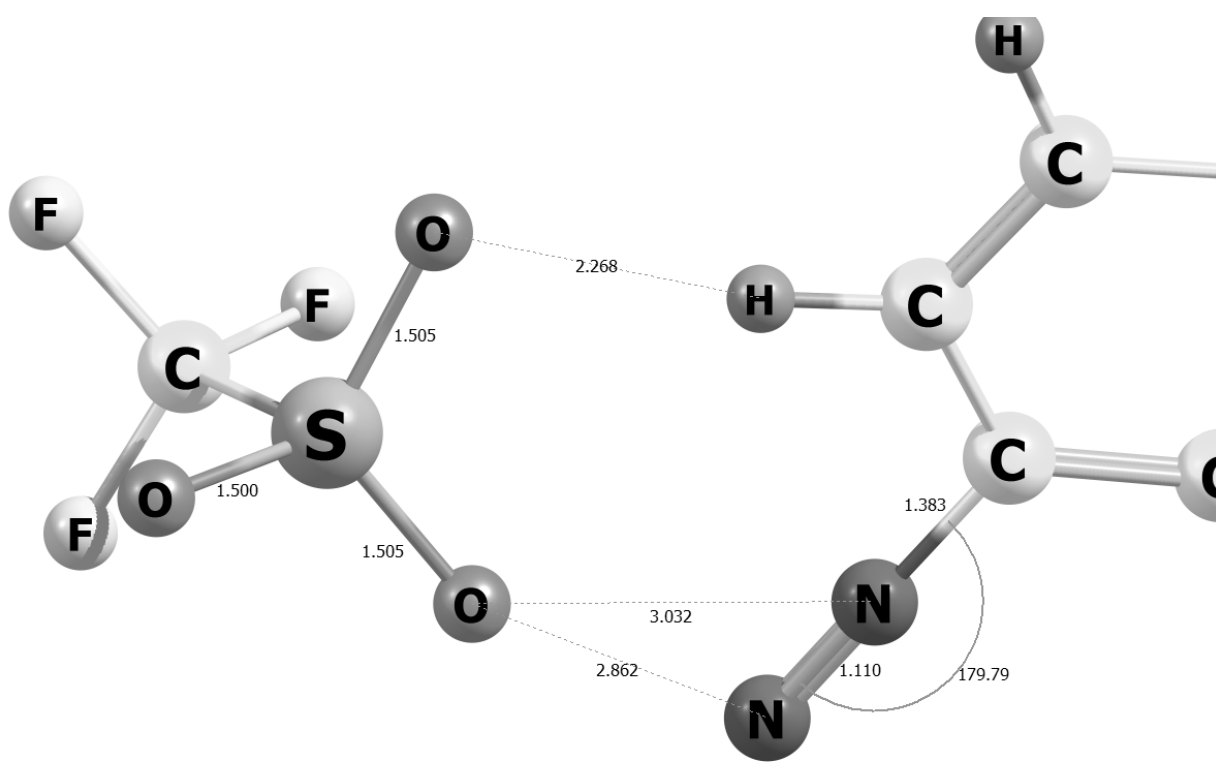
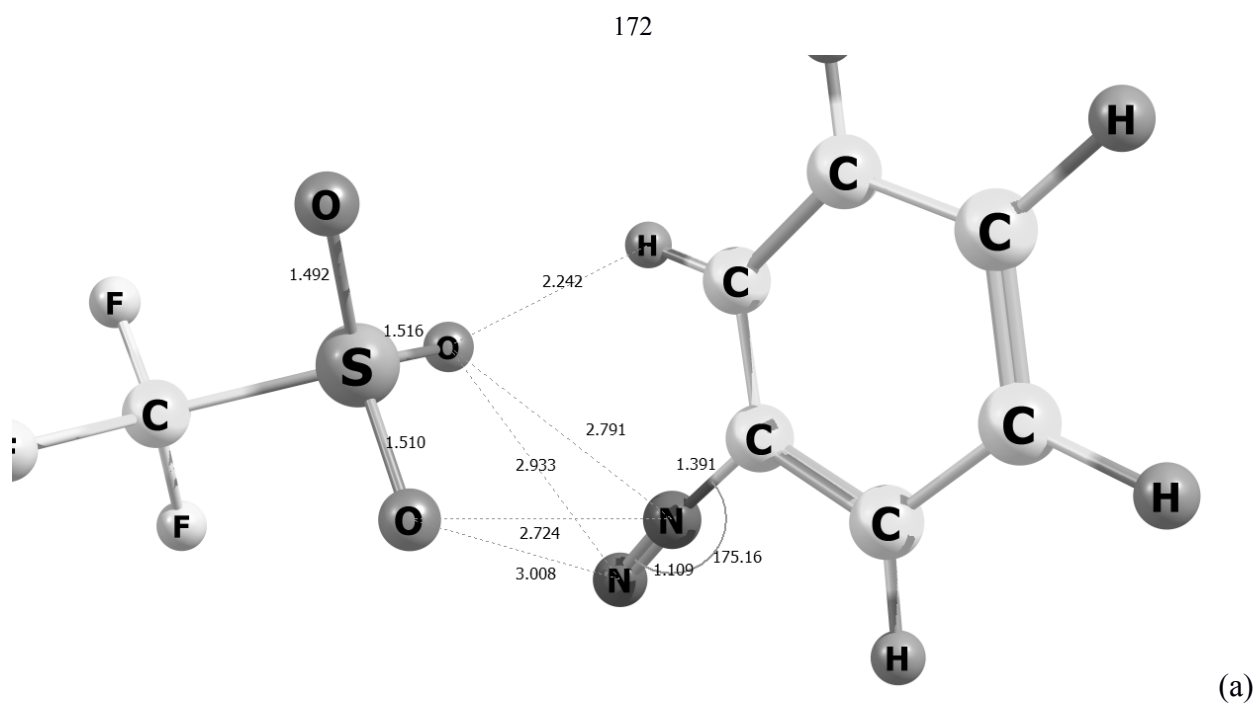


Рисунок Б.24 - Строение **1-TfO**, вычисленное методом **gb3lyp/aug-cc-pvdz** в газовой фазе (a) и в воде (b) (метод **CPCM**)

Рисунок Б.25 - Строение **1-TsO**, вычисленное методом `rb3lyp/aug-cc-pvdz` в газовой фазе (а) и воде (b) (метод `CPCM`)

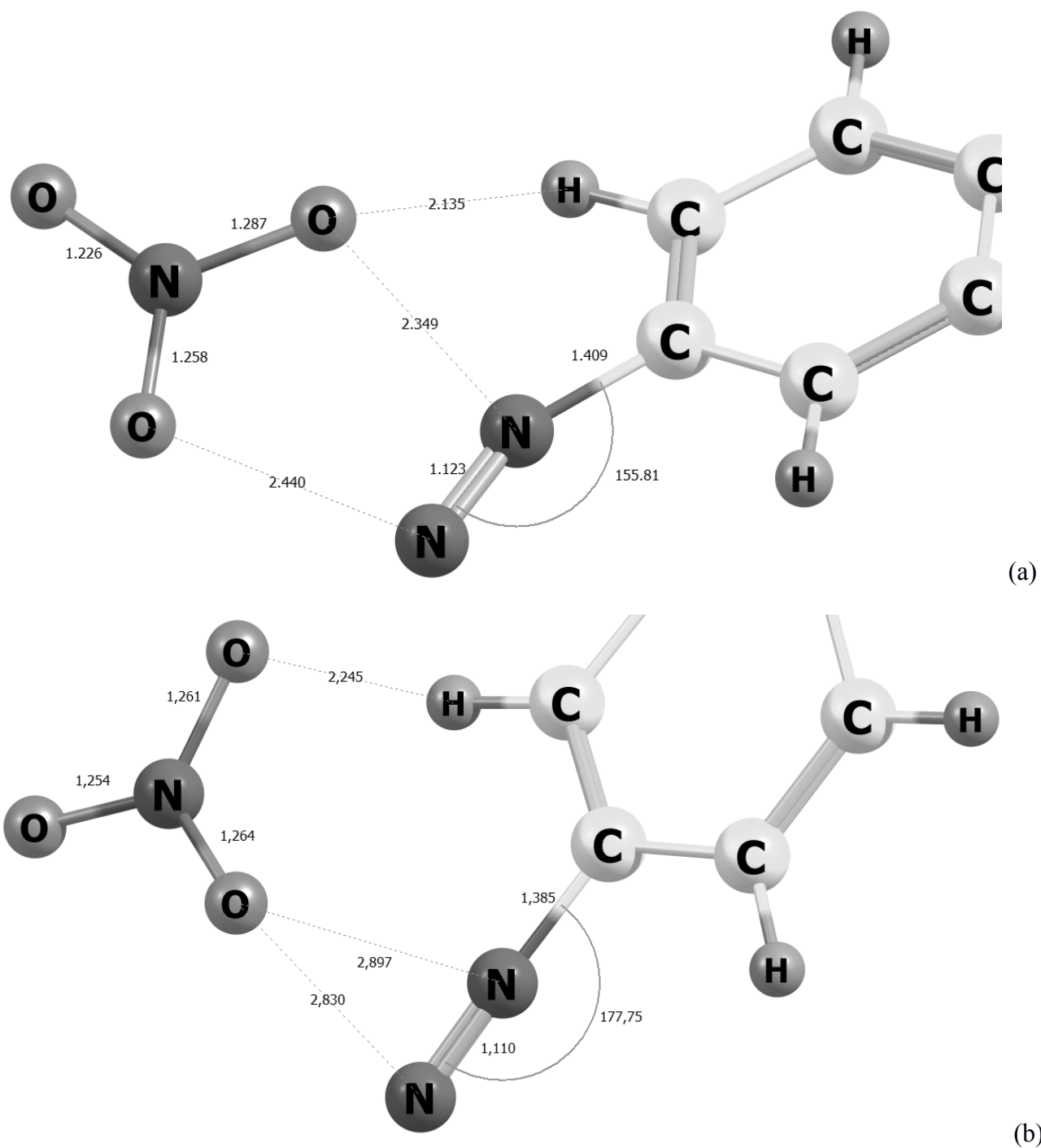


Рисунок Б.26 - Строение **1-NO₃**, вычисленное методом **rb3lyp/aug-cc-pvdz** в газовой фазе (a) и в воде (b) (метод **CPCM**)

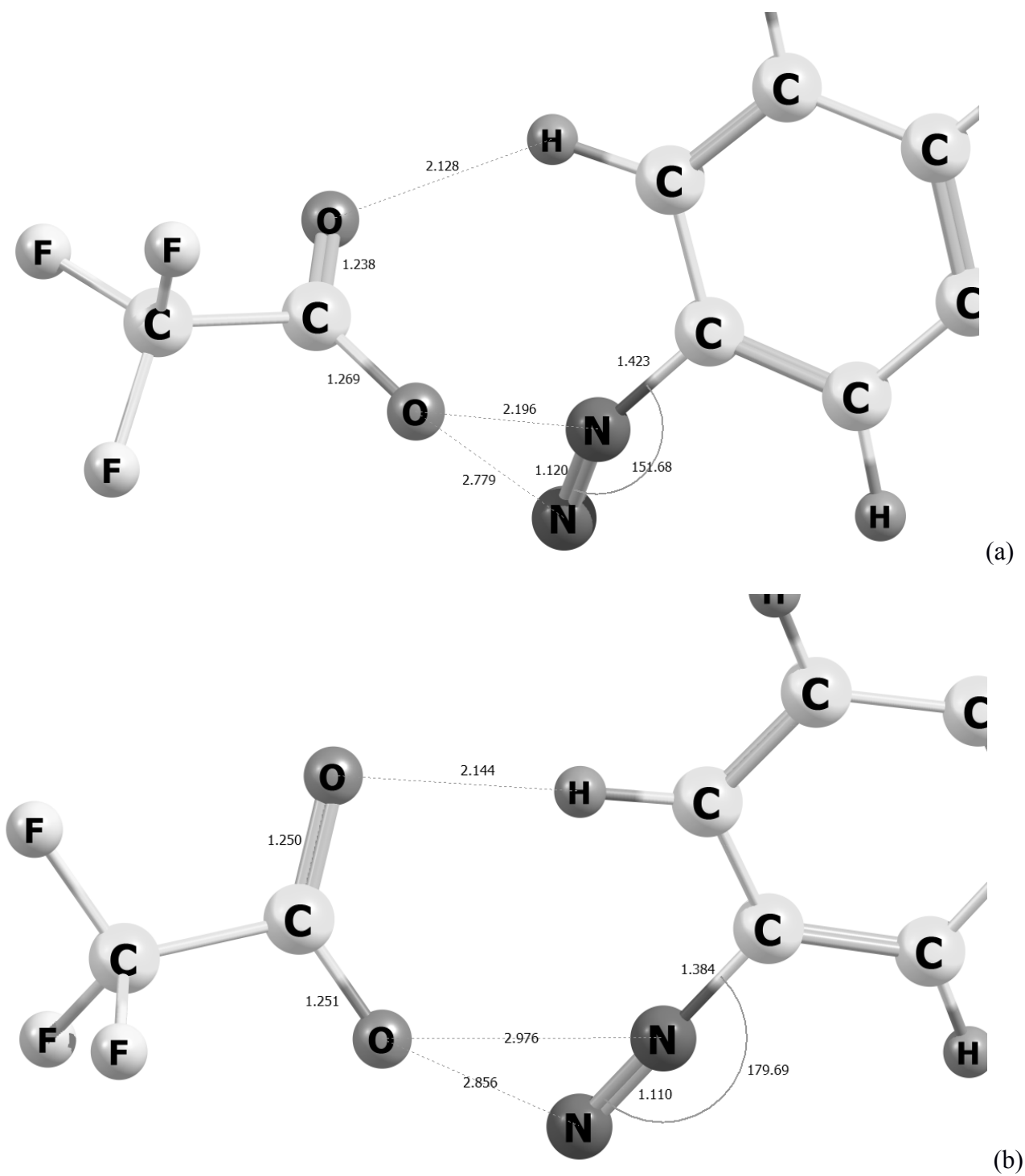


Рисунок Б.27 - Строение **1-CF₃COO⁻**, вычисленное методом **rb3lyp/aug-cc-pvdz** в газовой фазе (a) и воде (b) (метод **CPCM**)

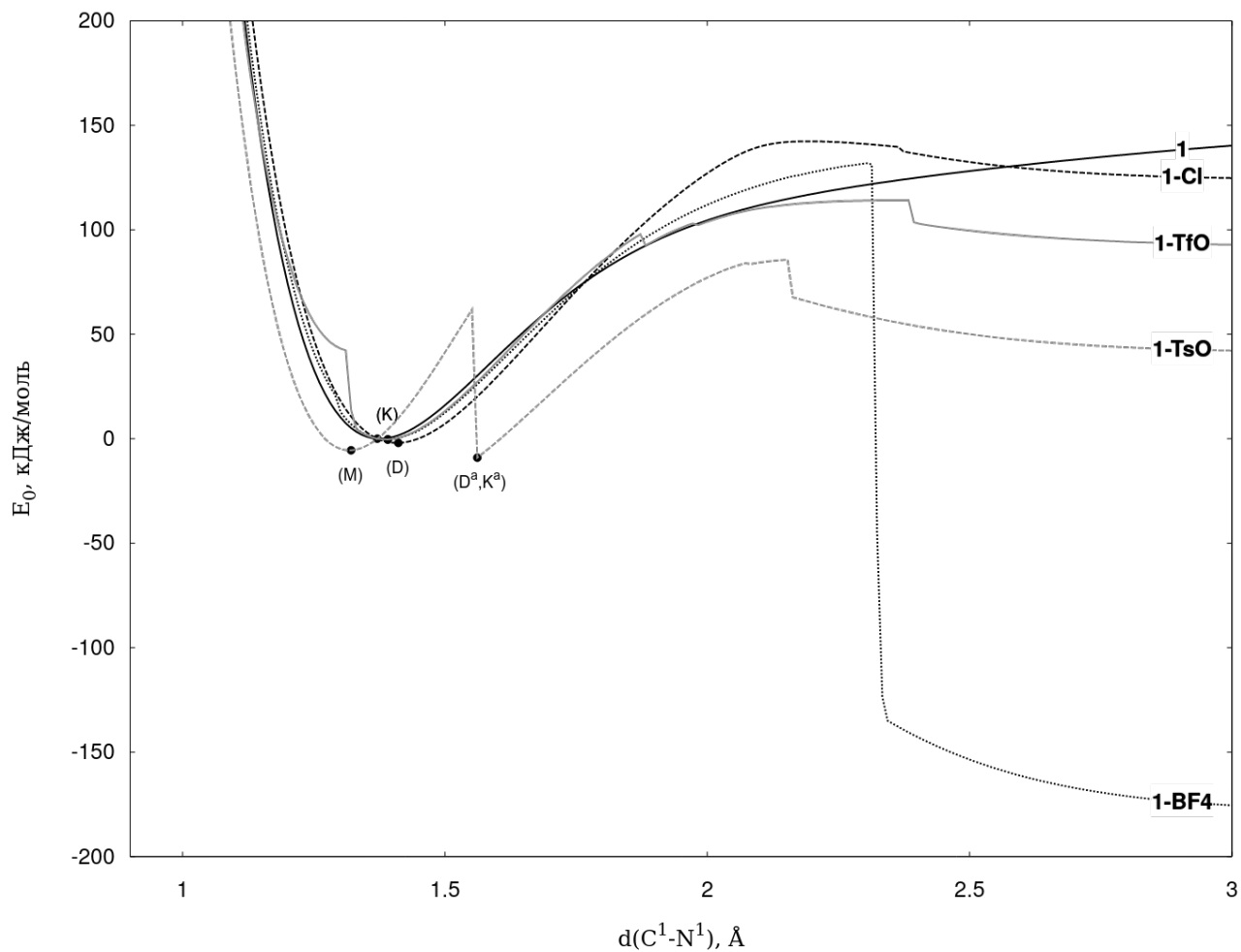


Рисунок Б.28 - Зависимость энергии diaзониевых солей **1-Cl**, **1-BF₄**, **1-TfO** и **1-TsO** от дистанций C^1-N^1 рассчитанные методом DFT B3LYP в базисе 6-31G(d,p) (на графике указаны типы структур K, D, M в точках соответствующим минимумам потенциальной энергии)

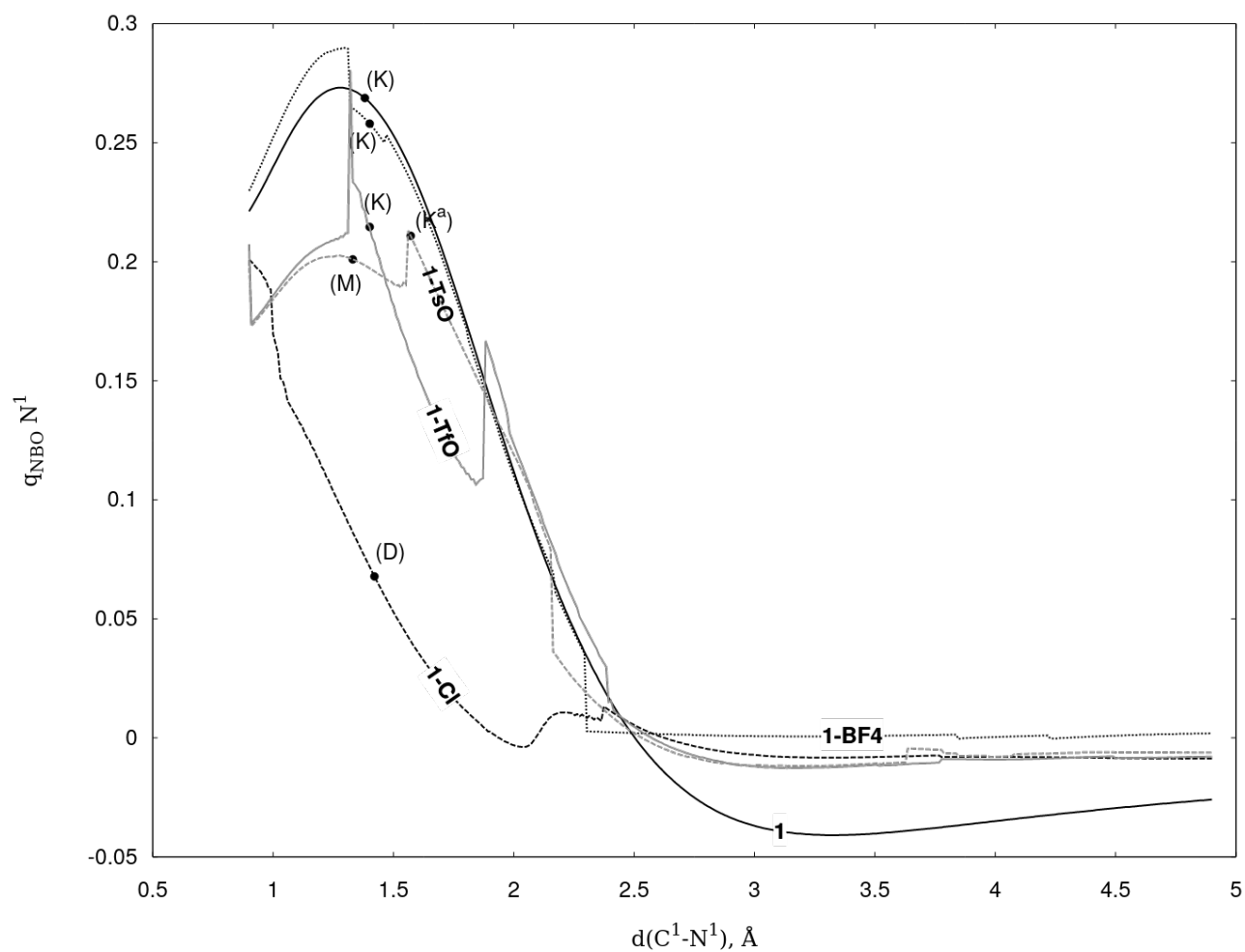


Рисунок Б.29 - Зависимость заряда атома N^1 от дистанции C^1-N^1 для диазониевых солей **1-Cl**, **1-BF₄**, **1-TfO** и **1-TsO** рассчитанные методом Löwdin (NBO) DFT B3LYP в базисе 6-31G(d,p) (на графике указаны типы структур K, D, M в точках соответствующим минимумам потенциальной энергии)

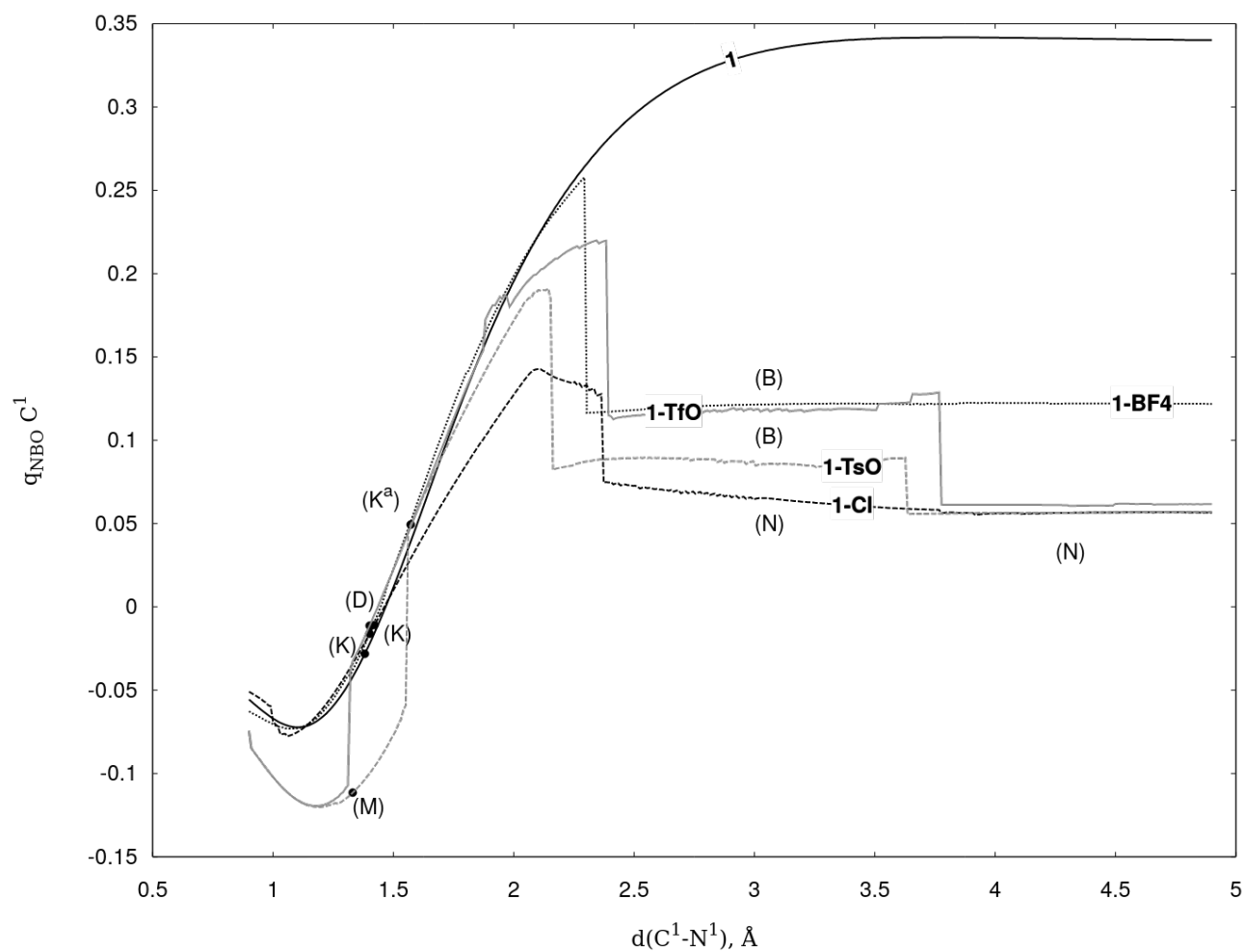


Рисунок Б.30 - Зависимость заряда атома C^1 от дистанции C^1-N^1 для диазониевых солей **1-Cl**, **1-BF₄**, **1-TfO** и **1-TsO** рассчитанные методом Löwdin (NBO) DFT B3LYP в базисе 6-31G(d,p) (на графике указаны типы структур K, D, M в точках соответствующим минимумам потенциальной энергии)

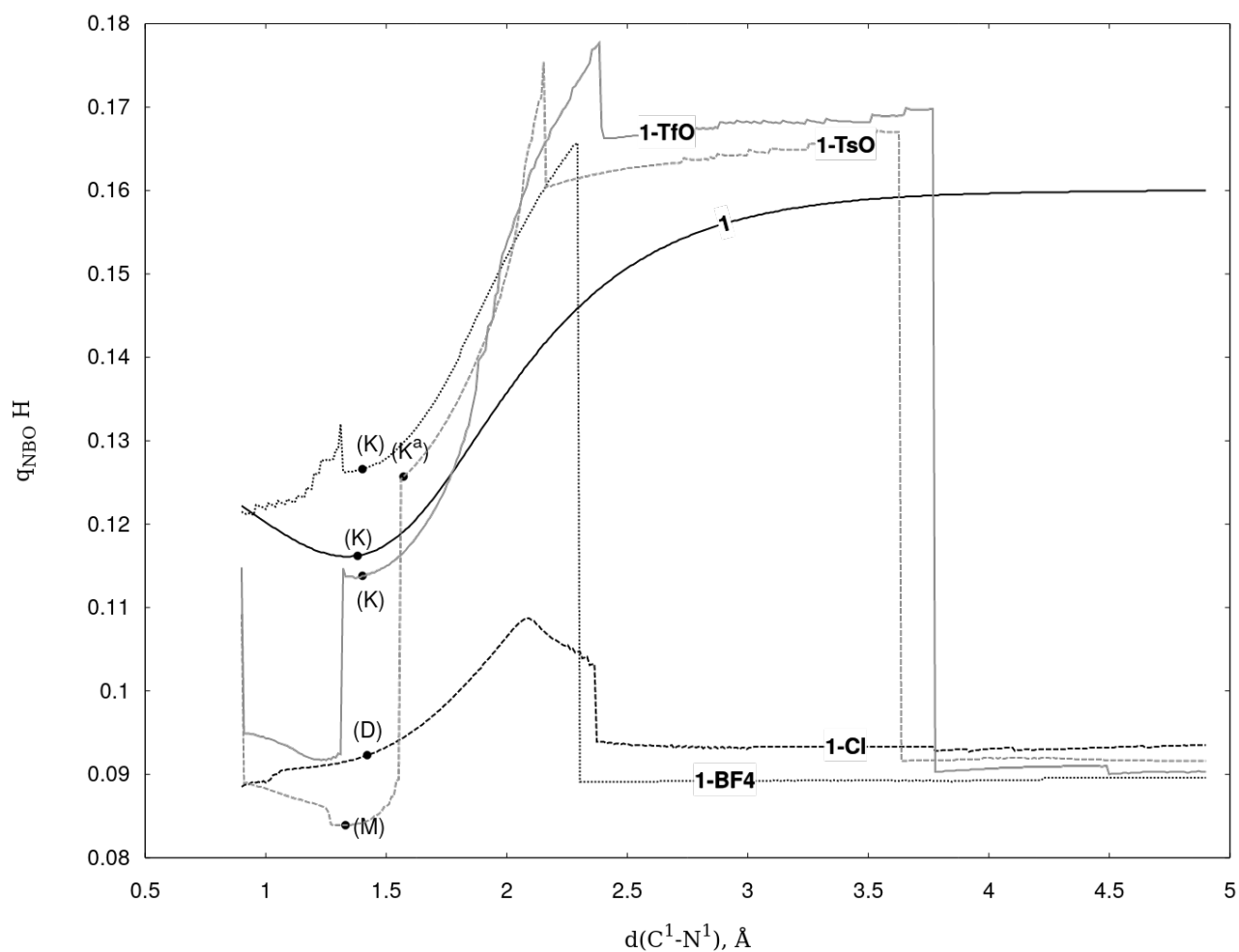


Рисунок Б.31 - Зависимость заряда *орто*-протона от дистанции $\text{C}^1\text{-N}^1$ для диазониевых солей **1-Cl**, **1-BF₄**, **1-TfO** и **1-TsO** рассчитанные методом Löwdin (NBO) DFT B3LYP в базисе 6-31G(d,p) (на графике указаны типы структур K, D, M в точках соответствующим минимумам потенциальной энергии)

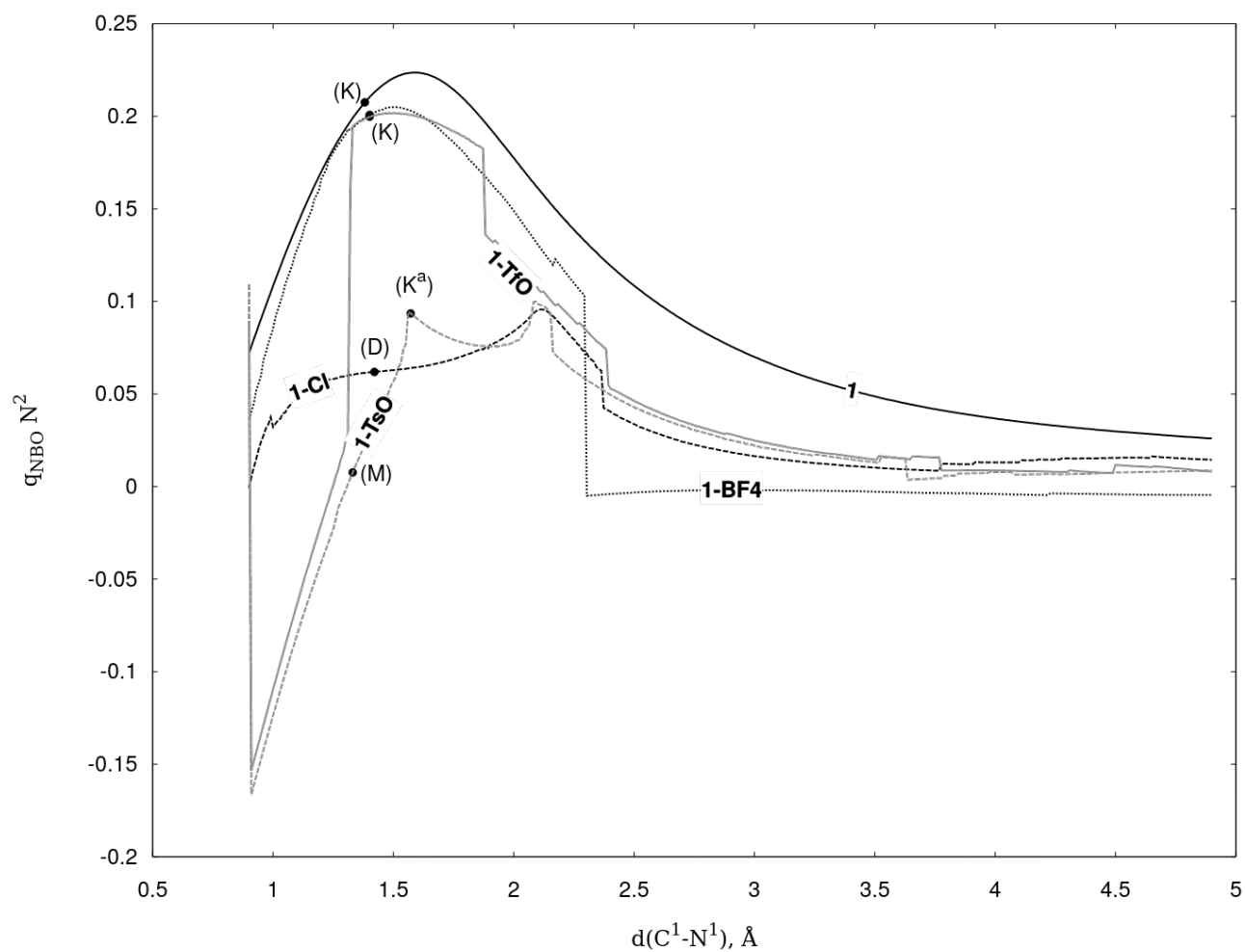


Рисунок Б.32 - Зависимость заряда атома N^2 от дистанции C^1-N^1 для диазониевых солей **1-Cl**, **1-BF4**, **1-TfO** и **1-TsO** рассчитанные методом Löwdin (NBO) DFT B3LYP в базисе 6-31G(d,p) (на графике указаны типы структур K, D, M в точках соответствующим минимумам потенциальной энергии)

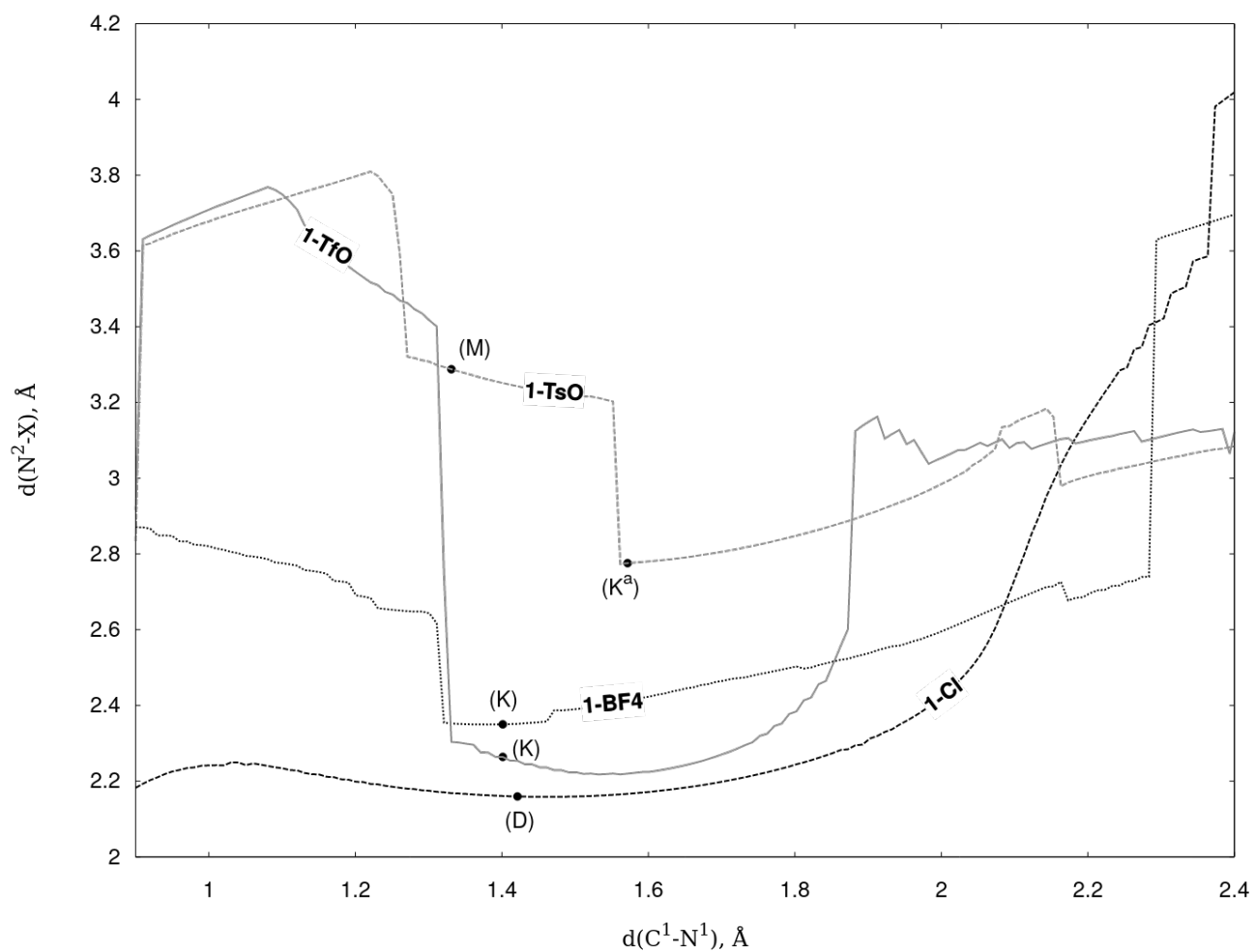


Рисунок Б.33 - Зависимость дистанции N^2-X в структурах диазониевых солей **1-Cl**, **1-BF₄**, **1-TfO** и **1-TsO** от дистанций C^1-N^1 рассчитанные методом DFT B3LYP в базисе 6-31G(d,p) (на графике указаны типы структур К, D, М в точках соответствующим минимумам потенциальной энергии)

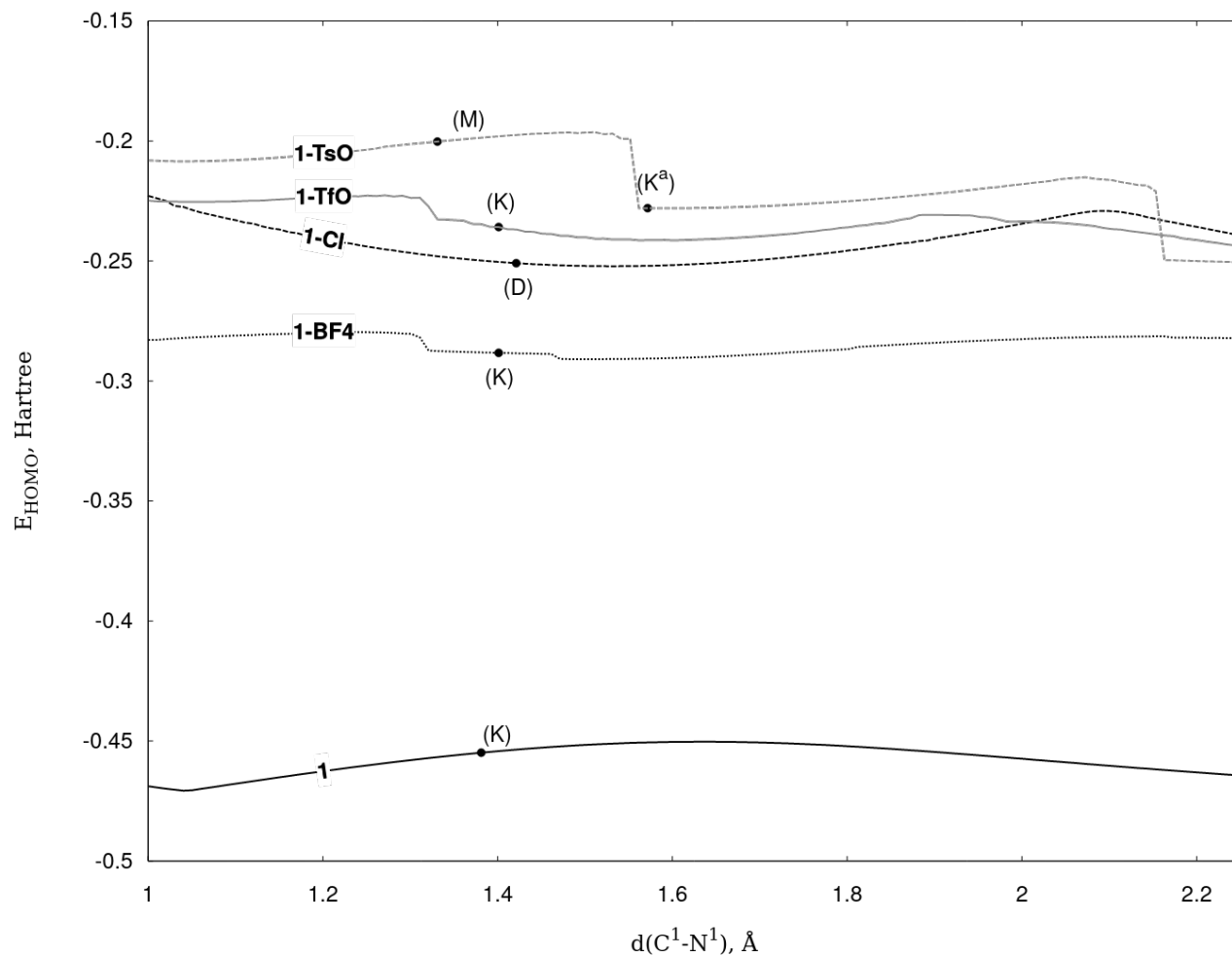


Рисунок Б.34 - Зависимость энергии HOMO орбитали при изменении дистанции $\text{C}^1\text{-N}^1$ для диазониевых солей **1-Cl**, **1-BF₄**, **1-TfO** и **1-TsO** рассчитанные методом DFT B3LYP в базисе 6-31G(d,p) (на графике указаны типы структур K, D, M в точках соответствующим минимумам потенциальной энергии)

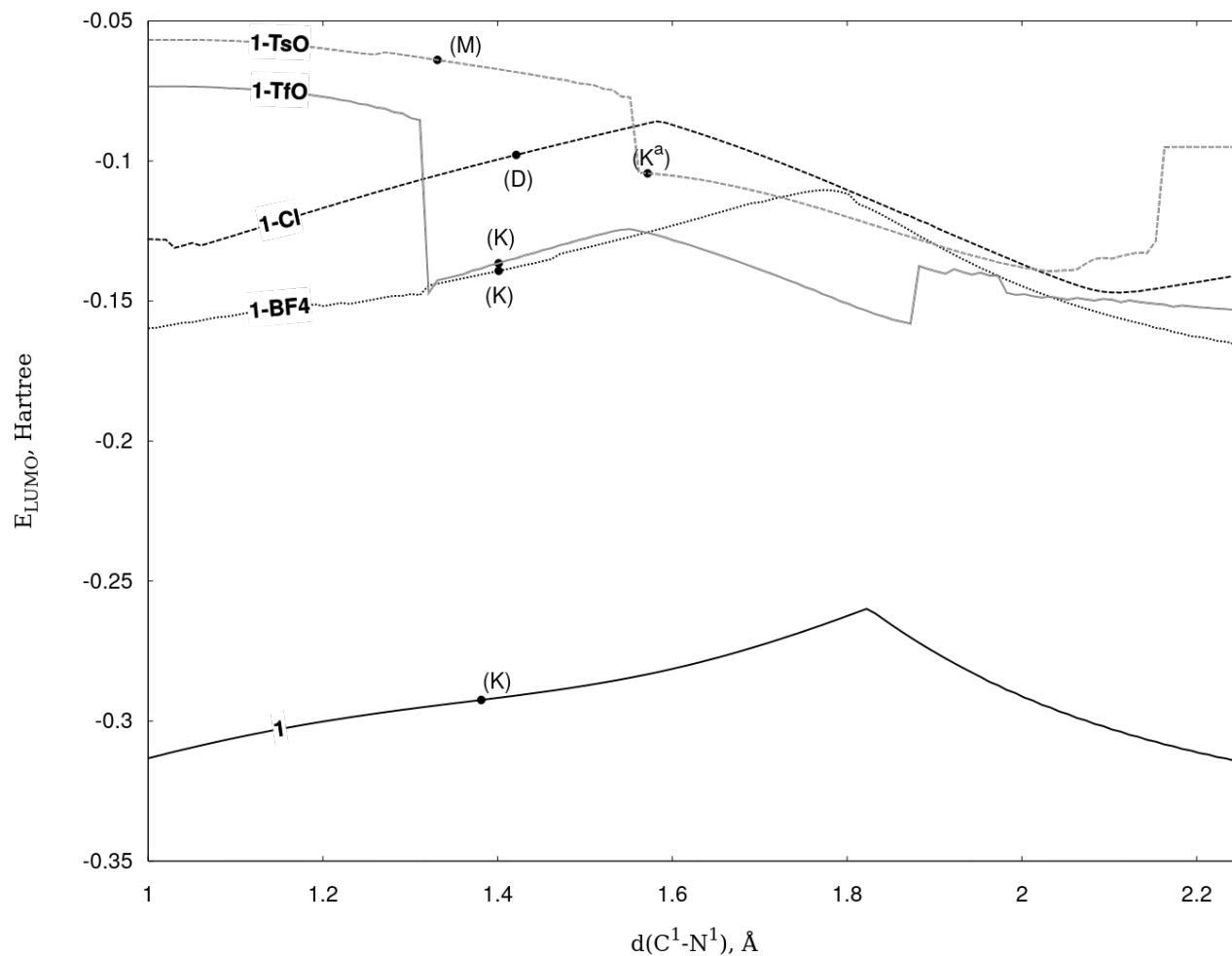


Рисунок Б.35 - Зависимость энергии LUMO орбитали при изменении дистанции $\text{C}^1\text{-N}^1$ для диазониевых солей **1-Cl**, **1-BF4**, **1-TfO** и **1-TsO** рассчитанные методом DFT B3LYP в базисе aug-cc-pvdz (на графике указаны типы структур K, D, M в точках соответствующим минимумам потенциальной энергии)

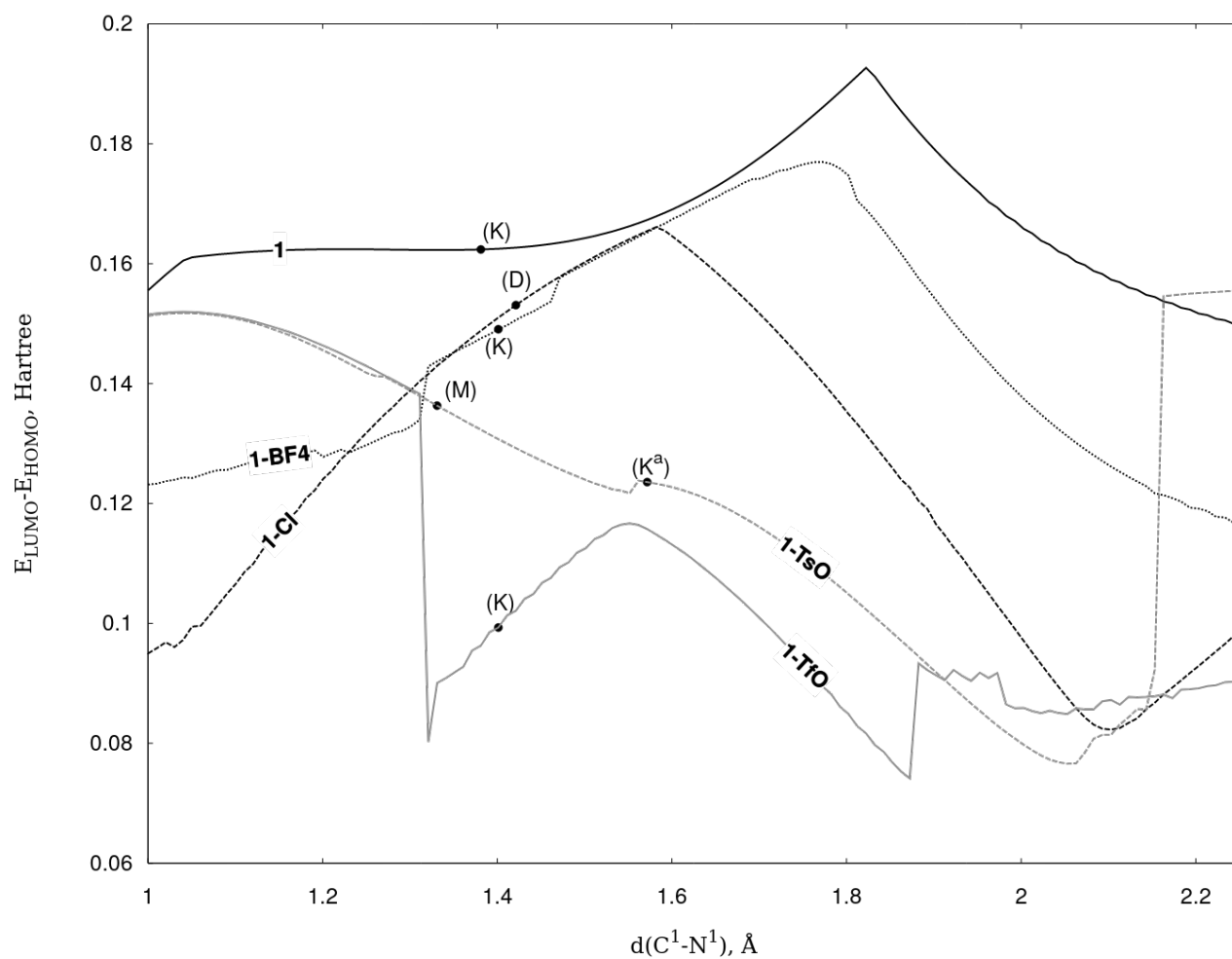


Рисунок Б.36 - Зависимость разности энергий LUMO и HOMO орбиталей при изменении дистанции $\text{C}^1\text{-N}^1$ для диазониевых солей **1-Cl**, **1-BF₄**, **1-TfO** и **1-TsO** DFT B3LYP в базисе 6-31G(d,p) (на графике указаны типы структур K, D, M в точках соответствующим минимумам потенциальной энергии)

Таблица Б.5 - Наблюдаемые структуры ДС в основных минимумах потенциальной энергии при сканировании дистанции C¹-N¹

Анион \ Катион	C ₆ H ₅ N ₂ ⁺	4-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺	4-MeOC ₆ H ₄ N ₂ ⁺
-	K d=1.391Å (E _a = 123) N d>2.324Å	K d=1.401Å (E _a = 135) N d>2.464Å	K d=1.351Å (E _a =7) K d=1.441Å (E _a = 148) N d>2.514Å
BF ₄ ⁻	D d=1.411Å (E _a = 133) B d=2.143Å>	D d=1.411Å (E _a = 151.5) B d=2.163Å>	D d=1.401Å (E _a = 147) B d>2.193Å
Cl ⁻	M d=1.321Å (E _a = 19) K d=1.441Å (E _a = 103) B d>2.344Å	M d=1.331Å (E _a = 29) K^a d=1.482Å (E _a =75) N d>1.862Å	M d=1.351Å (E _a = 19) K^a d=1.482Å (E _a = 113) B d>2.464Å
HSO ₄ ⁻	K d=1.393Å (E _a = 108) B d>2.394Å	M d=1.332Å (E _a = 14) K d=1.433Å (E _a = 98) N d>2.006Å	K d=1.372Å (E _a = 135) N d>2.649Å
TfO ⁻	M d=1.321Å (E _a = 19) K^a d=1.441Å (E _a = 103) B d>2.173Å N d>3.964Å	M d=1.381Å (E _a = 22) D^a d=1.441Å (E _a = 118) B d>1.961Å N d>3.163Å	M d=1.321Å (E _a = 19) K^a d=1.441Å (E _a = 103) B d>2.132Å N d>3.563Å
TsO ⁻	M d=1.321Å (E _a = 80) D^a d=1.602Å (E _a = 110) B d>2.163Å	M d=1.321Å (E _a = 108) D d=1.682Å (E _a = 41) N d>1.872Å	M d=1.321Å (E _a = 62) K^a d=1.552Å (E _a = 99) N d>2.013Å
NO ₃ ⁻	D d=1.431Å (E _a = 110) B d>1.963Å	D d=1.431Å (E _a = 203) N d>2.243Å	M d=1.321Å (E _a = 155) R d>1.953Å
CH ₃ COO ⁻	M d=1.321Å (E _a = 72) D^a d=1.582Å (E _a = 76) B d>2.113Å	D d=1.421Å (E _a = 105) B d>1.983Å	D d=1.391Å (E _a = 147) B d>2.063Å
CF ₃ COO ⁻	K d=1.391Å (E _a = 123) N d>2.324Å	K d=1.401Å (E _a = 135) N d>2.464Å	K d=1.351Å (E _a =7) K d=1.441Å (E _a = 148) N d>2.514Å

d - дистанция C¹-N¹, Å; E_a - энергетический барьер, кДж/моль; обозначения вида структуры: **K** - классическая структура диазониевого катиона; **D** - диазенильная структура; **M** - структура подобная комплексу Мейзенгеймера; **N** - продукт нуклеофильного замещения; **B** - бензин подобная структура; **R** - продукт перегруппировки; **a** - искаженная структура.

Таблица Б.6 - Основные структурные параметры и энергии в точках минимумов и максимумов скана ППЭ при увеличении дистанции N²-X рассчитанные методом DFT B3LYP в базисе 6-31G(d,p)

ДС	d(N ² -X), Å	∠C ¹ -N ¹ -N ² , °	d(C ¹ -N ¹), Å	d(N ¹ -N ²), Å	E, кДж/моль	T.C.
1-Cl	2.162	144.2	1.408	1.168	0	D
	2.722	164.0	1.326	1.136	219.0	TS(M)
	6.457	179.9	1.315	1.143	52.8	Mp
1-BF₄	2.382	174.6	1.388	1.114	0	K
	2.283	168.8	1.385	1.114	11.9	TS(K)
	2.264	177.0	1.386	1.115	3.0	K
	5.700	178.2	1.349	1.124	68.4	TS(K)
	6.462	178.9	1.352	1.123	61.1	K
1-TfO	1.831	145.3	1.403	1.159	11.2	D
	1.841	146.4	1.403	1.155	17.1	TS(D)
	2.262	162.8	1.386	1.124	3.0	Ka
	2.504	165.9	1.387	1.118	5.8	TS
	2.361	164.8	1.395	1.121	0	Ka
1-TsO	1.921	146.7	1.404	1.153	0.4	D
	1.931	148.1	1.404	1.151	0.6	TS(D)
	2.011	151.1	1.401	1.144	0	D
	2.041	152.5	1.348	1.137	304.0	TS(M)
	6.217	179.9	1.312	1.145	19.9	Mp
1-HSO₄	1.922	155.1	1.393	1.142	22.5	D
	1.931	176.1	1.387	1.132	34.6	TS(K)
	2.322	172.0	1.390	1.118	0	K
	2.342	164.5	1.320	1.135	134.6	Mp
	6.172	179.8	1.315	1.143	20.4	K(M)
1-CF₃COO	1.831	143.8	1.405	1.165	0	D
	2.001	154.8	1.343	1.134	214.1	TS(M)
	5.175	179.9	1.314	1.143	12.6	Mp
2-Cl	2.031	137.8	1.414	1.182	0.6	D
	2.041	141.3	1.412	1.181	1.1	TS(D)
	2.112	142.5	1.411	1.174	0	D
	2.802	152.5	1.327	1.140	101.7	M(O)
	4.154	179.0	1.320	1.138	45.9	M
2-BF₄	2.342	174.5	1.394	1.113	0	K
	2.742	169.6	1.396	1.109	11.6	TS(K)
	2.726	176.6	1.391	1.109	6.5	K

Продолжение таблицы Б.6

ДС	$d(N^2-X)$, Å	$\angle C^1-N^1-N^2$, °	$d(C^1-N^1)$, Å	$d(N^1-N^2)$, Å	E, кДж/моль	Т.С.
2-TsO	1.541	131.8	1.420	1.209	0	D
	2.011	164.4	1.393	1.137	11.5	TS(K)
	2.192	172.6	1.390	1.127	9.6	Ka
	2.572	160.7	1.406	1.120	14.8	TS(D)
	2.753	146.5	1.430	1.126	12.7	Da
2-CF₃COO	1.701	138.6	1.413	1.182	0	D
	2.071	153.2	1.336	1.144	72.9	TS(D)
	3.273	179.8	1.320	1.137	6.0	M
13-Cl	2.182	144.9	1.397	1.168	0	D
	3.203	164.9	1.346	1.126	76.1	Ka
	4.084	178.9	1.320	1.137	55.8	M
	6.307	176.3	1.344	1.128	94.5	TS(K)
	7.108	178.0	1.343	1.131	88.8	K
13-BF₄	2.382	177.1	1.372	1.117	0	K
	2.522	178.9	1.369	1.114	3.4	TS(K)
	2.552	179.0	1.369	1.114	3.4	K
	4.044	177.9	1.353	1.122	23.3	TS(K)
	5.353	179.2	1.346	1.126	14.6	K
13-TfO	2.182	159.0	1.377	1.131	1.6	Ka, Da
	2.202	172.2	1.373	1.126	3.1	TS(K)
	2.452	178.2	1.371	1.121	0	K
	2.345	164.0	1.375	1.123	3.6	TS(Ka)
	2.306	165.2	1.373	1.125	1.6	Ka, Da
	4.285	178.7	1.351	1.123	16.0	TS(K)
	5.332	179.2	1.348	1.125	11.1	K
13-HSO₄	1.821	144.0	1.393	1.165	9.4	D
	1.831	145.8	1.392	1.160	14.3	TS(D)
	1.951	151.2	1.386	1.147	7.6	Ka, Da
	1.961	176.2	1.378	1.136	14.9	TS(K)
	2.332	165.3	1.383	1.125	0	K
	2.686	170.4	1.377	1.117	4.9	K
13-CF₃COO	1.851	143.9	1.395	1.166	0	D
	2.222	171.6	1.375	1.123	30.9	TS(K)
	2.382	163.0	1.386	1.120	20.4	Ka, Da
	3.165	177.0	1.346	1.120	51.0	TS(K)
	3.840	179.2	1.339	1.127	41.6	K

Т.С. - тип структуры: К - классическая структура диазониевого катиона; D - диазенильный тип; TS - переходное состояние в максимуме энергии; М, М^Р - структура подобная комплексу Мейзенгеймера в орто- и пара-положению, ^а - искаженный тип структуры.

Таблица Б.7 - Энергии процессов перехода орто-протона арильного катиона к аниону с образованием соответствующих бензин производных (В), рассчитанные методом DFT B3LYP в базисе aug-cc-pvdz

Процесс	ΔE_0 , кДж/моль	ΔG , кДж/моль
$s\text{-C}_6\text{H}_5^+ \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4 + \text{H}^+$	905.5	853.8
$s\text{-C}_6\text{H}_5^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4 + \text{HCl}$	-484.8	-500.3
$s\text{-C}_6\text{H}_5^+ + \text{BF}_4^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4 + \text{HBF}_4$	-331.0	-340.8
$s\text{-C}_6\text{H}_5^+ + \text{HSO}_4^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	-422.0	-415.5
$s\text{-C}_6\text{H}_5^+ + \text{TfO}^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4 + \text{HOTf}$	-384.4	-379.8
$s\text{-C}_6\text{H}_5^+ + \text{TsO}^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4 + \text{HOTs}$	-458.7	-453.8
$s\text{-C}_6\text{H}_5^+ + \text{CF}_3\text{COO}^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4 + \text{CF}_3\text{COOH}$	-466.3	-456.3
$s\text{-4-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4^+ \rightarrow 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_3 + \text{H}^+$	842.4	792.0
$s\text{-4-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4^+ + \text{Cl}^- \rightarrow 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_3 + \text{HCl}$	-547.9	-562.1
$s\text{-4-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4^+ + \text{BF}_4^- \rightarrow 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_3 + \text{HBF}_4$	-394.1	-402.5
$s\text{-4-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4^+ + \text{HSO}_4^- \rightarrow 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$	-485.1	-477.2
$s\text{-4-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4^+ + \text{TfO}^- \rightarrow 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_3 + \text{HOTf}$	-447.5	-441.6
$s\text{-4-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4^+ + \text{TsO}^- \rightarrow 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_3 + \text{HOTs}$	-521.8	-515.6
$s\text{-4-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4^+ + \text{CF}_3\text{COO}^- \rightarrow$ $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_3 + \text{CF}_3\text{COOH}$	-529.4	-518.0
$t\text{-4-MeOC}_6\text{H}_4^+ \rightarrow 4\text{-MeOC}_6\text{H}_3 + \text{H}^+$	939.2	883.9
$t\text{-4-MeOC}_6\text{H}_4^+ + \text{Cl}^- \rightarrow 4\text{-MeOC}_6\text{H}_3 + \text{HCl}$	-451.0	-470.2
$t\text{-4-MeOC}_6\text{H}_4^+ + \text{BF}_4^- \rightarrow 4\text{-MeOC}_6\text{H}_3 + \text{HBF}_4$	-297.3	-310.7
$t\text{-4-MeOC}_6\text{H}_4^+ + \text{HSO}_4^- \rightarrow 4\text{-MeOC}_6\text{H}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$	-388.2	-385.4
$t\text{-4-MeOC}_6\text{H}_4^+ + \text{TfO}^- \rightarrow 4\text{-MeOC}_6\text{H}_3 + \text{HOTf}$	-350.7	-349.7
$t\text{-4-MeOC}_6\text{H}_4^+ + \text{TsO}^- \rightarrow 4\text{-MeOC}_6\text{H}_3 + \text{HOTs}$	-424.9	-423.7
$t\text{-4-MeOC}_6\text{H}_4^+ + \text{CF}_3\text{COO}^- \rightarrow 4\text{-MeOC}_6\text{H}_3 +$ CF_3COOH	-432.6	-426.2

s, t - наиболее низкое по энергии синглетное или триплетное состояние.

Таблица Б.8 - Энергии процессов перехода орто-протона свободного ДК к аниону с образованием соответствующих интермедиатов (I), рассчитанные методом DFT B3LYP в базисе aug-cc-pvdz

Процесс	ΔE_0 , кДж/моль	ΔG , кДж/моль
$C_6H_5N_2^+ \rightarrow C_6H_4N_2 + H^+$	1155.4	1090.0
$C_6H_5N_2^+ + Cl^- \rightarrow C_6H_4N_2 + HCl$	-234.9	-264.1
$C_6H_5N_2^+ + BF_4^- \rightarrow C_6H_4N_2 + HBF_4$	-81.1	-104.6
$C_6H_5N_2^+ + HSO_4^- \rightarrow C_6H_4N_2 + H_2SO_4$	-172.1	-179.3
$C_6H_5N_2^+ + TfO^- \rightarrow C_6H_4N_2 + HOTf$	-134.5	-143.6
$C_6H_5N_2^+ + TsO^- \rightarrow C_6H_4N_2 + HOTs$	-208.8	-217.7
$C_6H_5N_2^+ + CF_3COO^- \rightarrow C_6H_4N_2 + CF_3COOH$	-216.5	-220.1
$4-NO_2C_6H_4N_2^+ \rightarrow 4-NO_2C_6H_3N_2 + H^+$	1100.1	1034.2
$4-NO_2C_6H_4N_2^+ + Cl^- \rightarrow 4-NO_2C_6H_3N_2 + HCl$	-290.2	-319.9
$4-NO_2C_6H_4N_2^+ + BF_4^- \rightarrow 4-NO_2C_6H_3N_2 + HBF_4$	-136.4	-160.3
$4-NO_2C_6H_4N_2^+ + HSO_4^- \rightarrow 4-NO_2C_6H_3N_2 + H_2SO_4$	-227.4	-235.0
$4-NO_2C_6H_4N_2^+ + TfO^- \rightarrow 4-NO_2C_6H_3N_2 + HOTf$	-189.8	-199.4
$4-NO_2C_6H_4N_2^+ + TsO^- \rightarrow 4-NO_2C_6H_3N_2 + HOTs$	-264.1	-273.4
$4-NO_2C_6H_4N_2^+ + CF_3COO^- \rightarrow 4-NO_2C_6H_3N_2 + CF_3COOH$	-271.7	-275.8
$4-MeOC_6H_4N_2^+ \rightarrow 4-MeOC_6H_3N_2 + H^+$	1184.1	1119.2
$4-MeOC_6H_4N_2^+ + Cl^- \rightarrow 4-MeOC_6H_3N_2 + HCl$	-206.2	-234.9
$4-MeOC_6H_4N_2^+ + BF_4^- \rightarrow 4-MeOC_6H_3N_2 + HBF_4$	-52.4	-75.4
$4-MeOC_6H_4N_2^+ + HSO_4^- \rightarrow 4-MeOC_6H_3N_2 + H_2SO_4$	-143.3	-150.1
$4-MeOC_6H_4N_2^+ + TfO^- \rightarrow 4-MeOC_6H_3N_2 + HOTf$	-105.8	-114.5
$4-MeOC_6H_4N_2^+ + TsO^- \rightarrow 4-MeOC_6H_3N_2 + HOTs$	-180.1	-188.5
$4-MeOC_6H_4N_2^+ + CF_3COO^- \rightarrow 4-MeOC_6H_3N_2 + CF_3COOH$	-187.7	-190.9

Приложение В

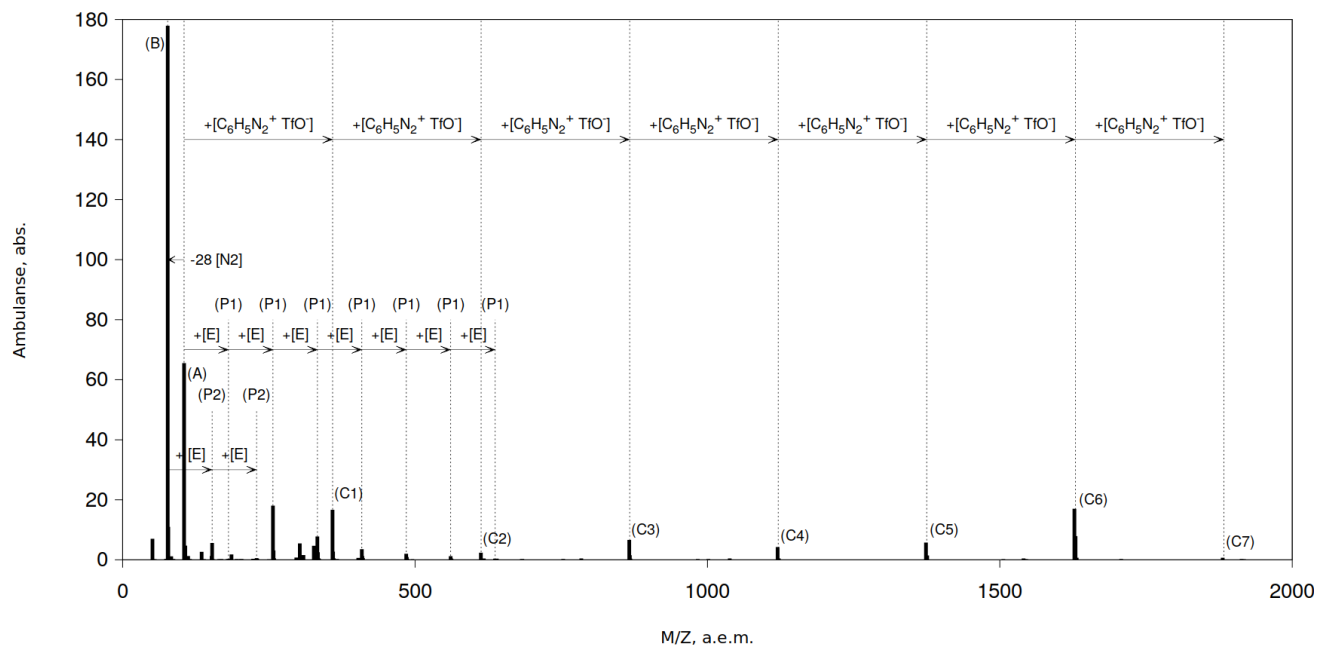


Рисунок В.1 - Интегральный ESI/MS спектр $C_6H_5N_2^+ TfO^-$ 1-TfO в положительном режиме ионизации. $A=[C_6H_5N_2^+]$; $B=[C_6H_5^+]$; Кластера $C_n=[C_6H_5N_2^+]_{n+1}[TfO^-]_n$; полимерные катионы $P1=[C_6H_5N_2(C_6H_4)_n]^+$; $E=[C_6H_4]$; полимерные катионы $P2=[C_6H_5(C_6H_4)_n]^+$

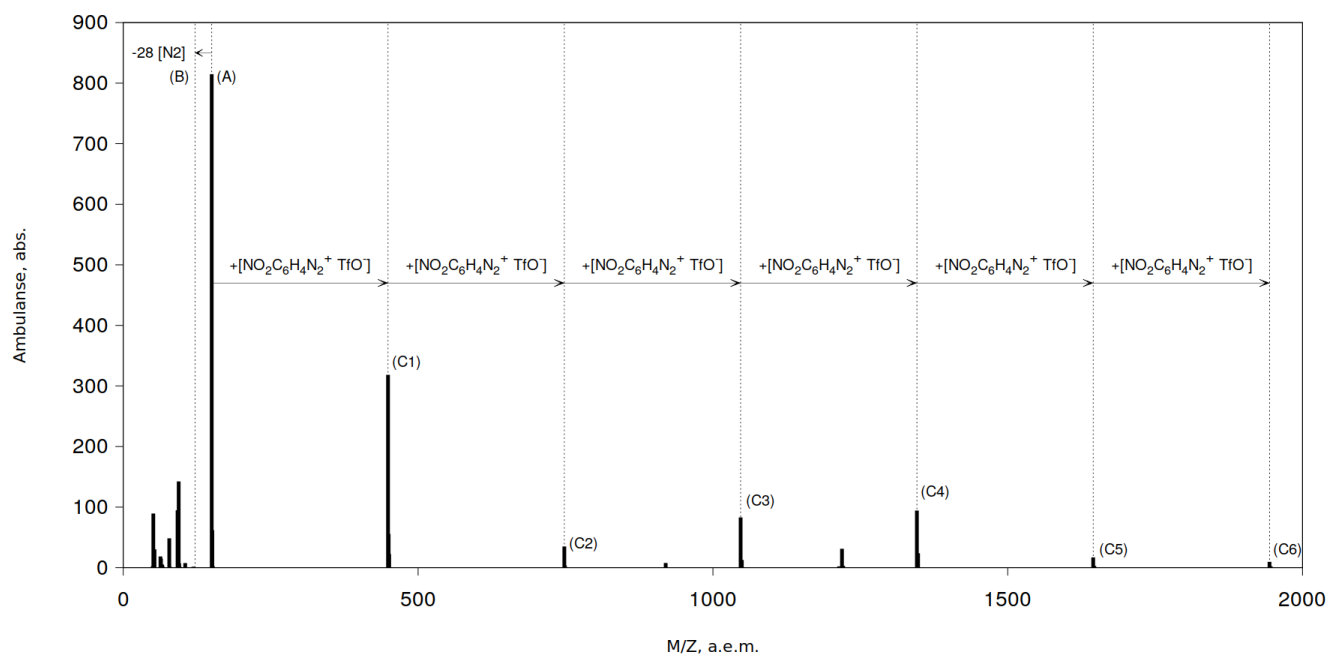


Рисунок В.2 - Интегральный ESI/MS спектр $2-NO_2C_6H_4N_2^+ TfO^-$ 4-TfO в положительном режиме ионизации. $A=[2-NO_2C_6H_4N_2^+]$; $B=[2-NO_2C_6H_4^+]$; кластера $C_n=[2-NO_2C_6H_4N_2^+]_{n+1}[TfO^-]_n$

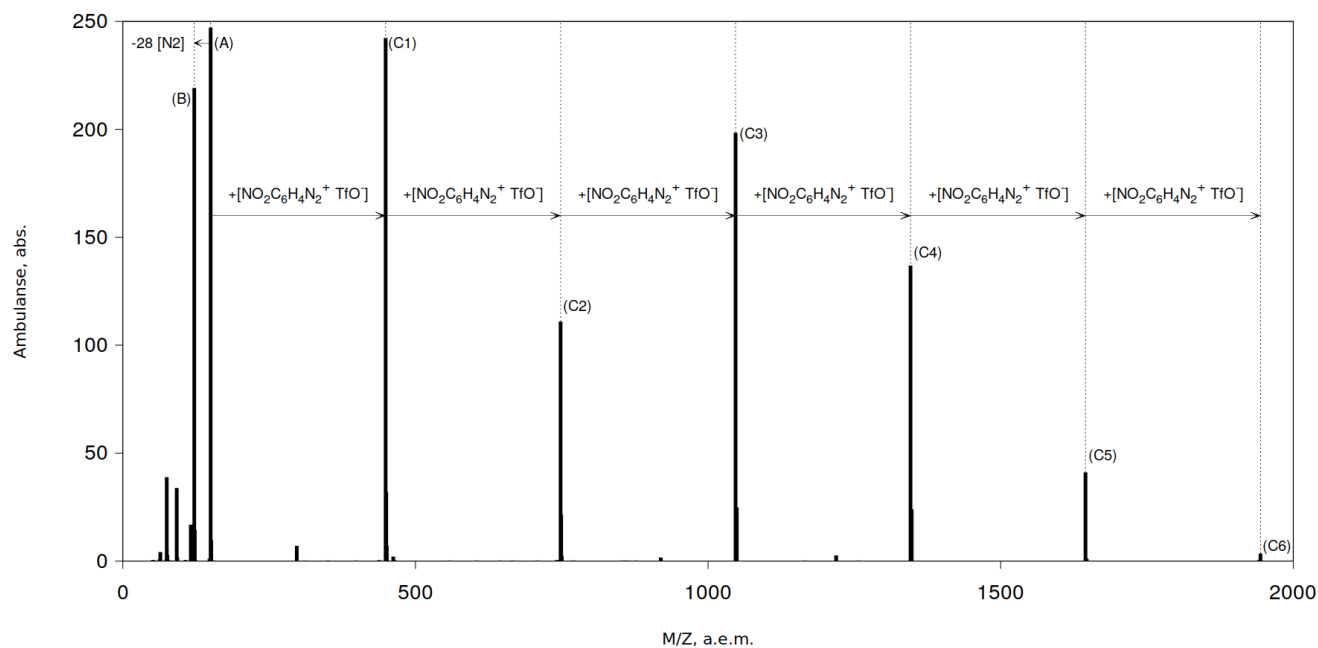


Рисунок В.3 - Интегральный ESI/MS спектр 3-NO₂C₆H₄N₂⁺ TfO⁻ 3-TfO в положительном режиме ионизации. A=[3-NO₂C₆H₄N₂⁺]; B=[3-NO₂C₆H₄⁺]; кластера C_n=[3-NO₂C₆H₄N₂⁺]_{n+1}[TfO⁻]_n

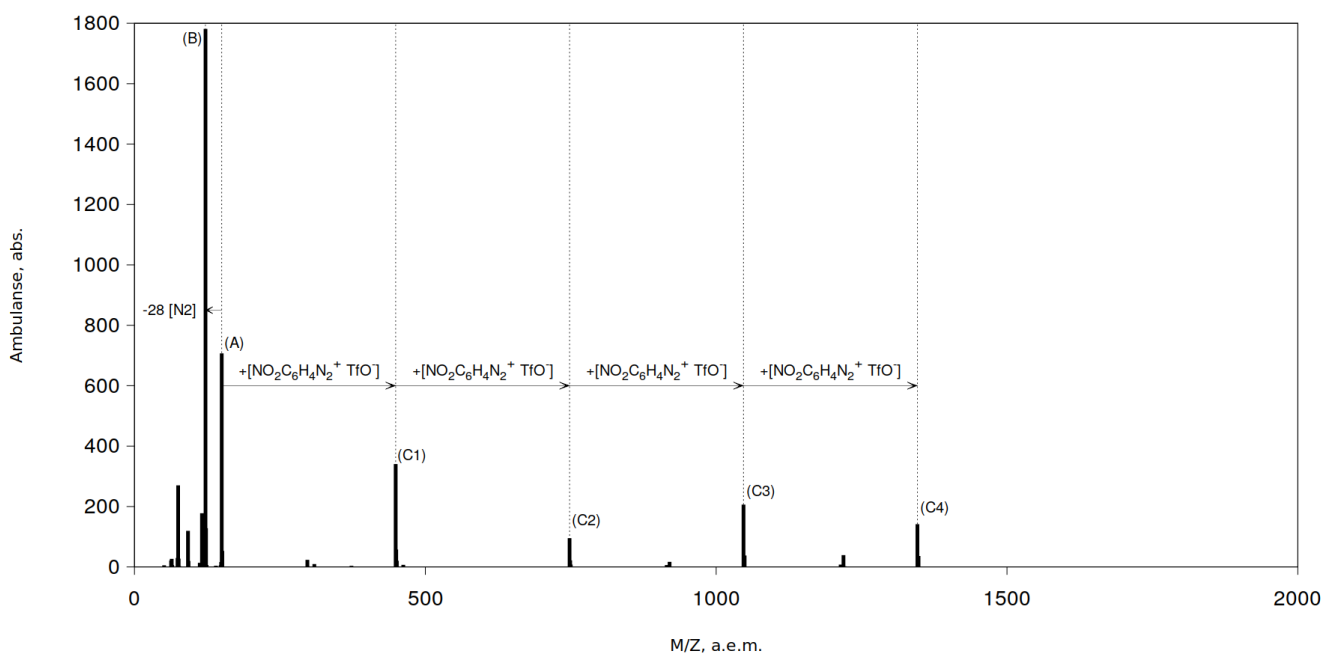


Рисунок В.4 - Интегральный ESI/MS спектр 4-NO₂C₆H₄N₂⁺ TfO⁻ 2-TfO в положительном режиме ионизации. A=[4-NO₂C₆H₄N₂⁺]; B=[4-NO₂C₆H₄⁺]; кластера C_n=[4-NO₂C₆H₄N₂⁺]_{n+1}[TfO⁻]_n

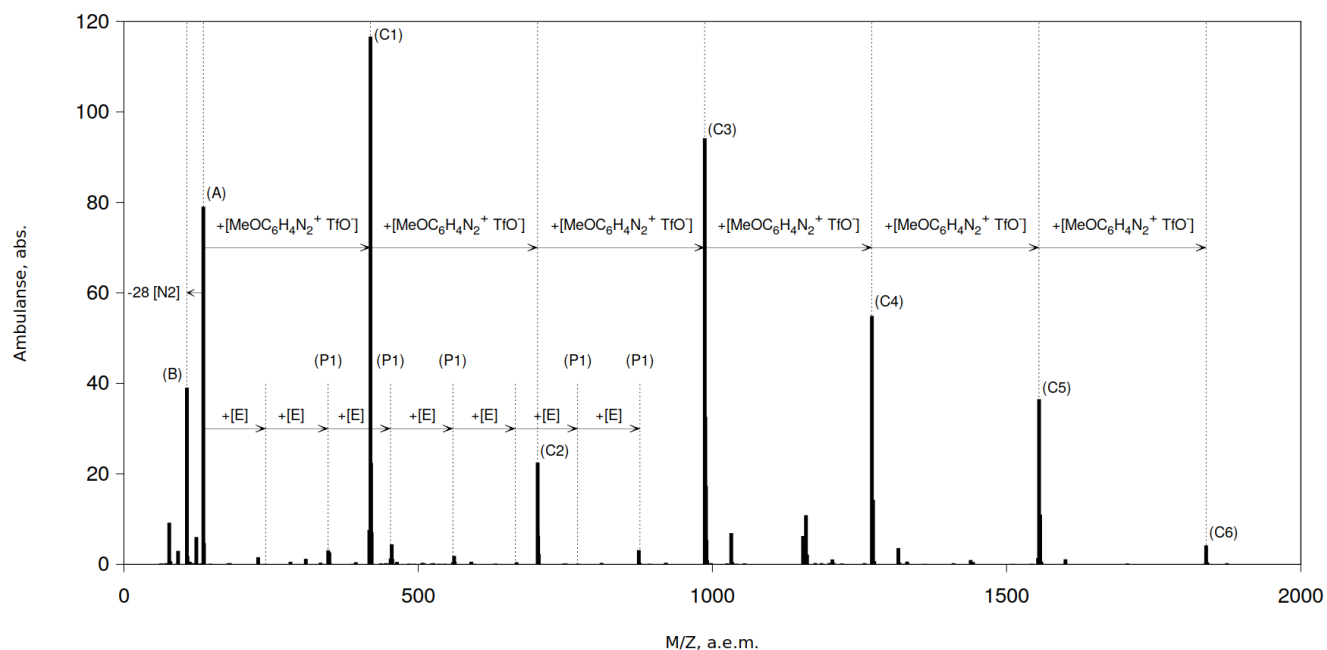


Рисунок В.5 - Интегральный ESI/MS спектр $4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{TfO}^-$ **13-TfO** в положительном режиме ионизации. $A=[4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+]$; $B=[4\text{-MeOC}_6\text{H}_4^+]$; кластера $C_n=[4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+]_{n+1}[\text{TfO}^-]_n$; полимерные катионы $P1=[\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{N}_2(\text{MeOC}_6\text{H}_3)_n]^+$; $E=[\text{MeOC}_6\text{H}_3]$

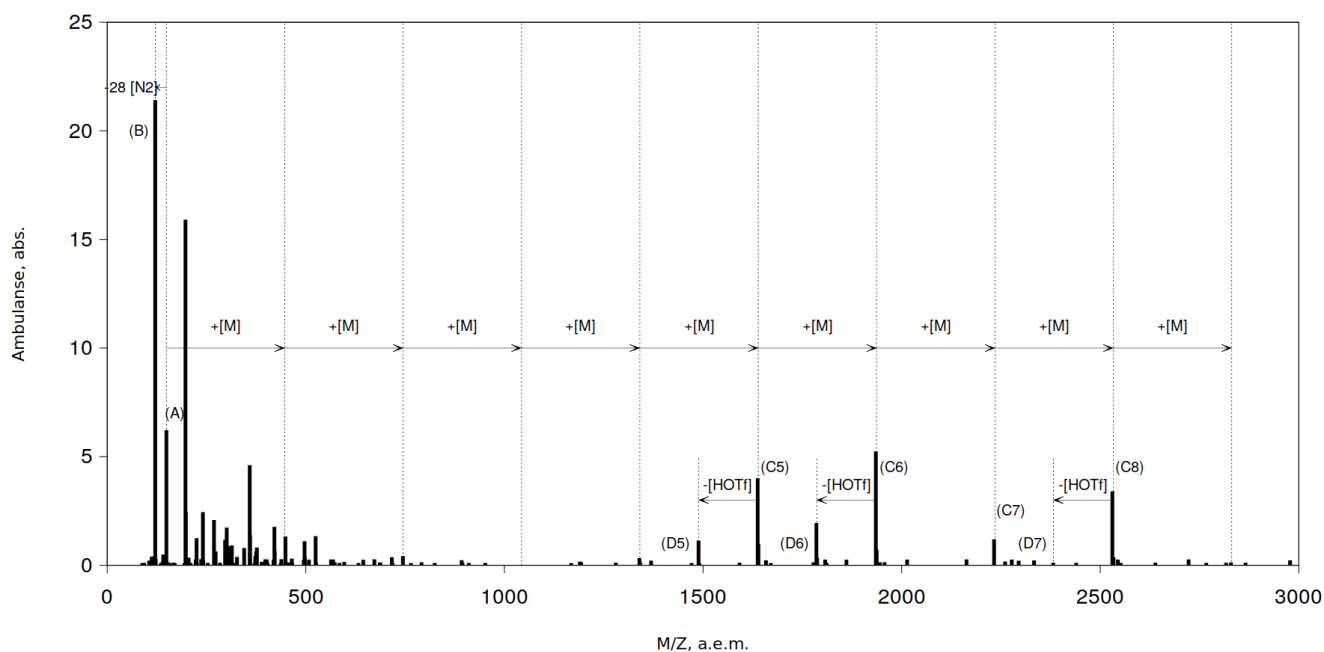


Рисунок В.6 - Интегральный ESI/MS спектр $2\text{-HCO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{TfO}^-$ **11-TfO** в положительном режиме ионизации. $M=[\text{HCO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{TfO}^-]$; $A=[2\text{-HCO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+]$; $B=[2\text{-HCO}_2\text{C}_6\text{H}_4^+]$; Кластера $C_n=[2\text{-HCO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+]_{n+1}[\text{TfO}^-]_n$; $D_n=[2\text{-HCO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2][2\text{-HCO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+]_n[\text{TfO}^-]_{n-1}$.

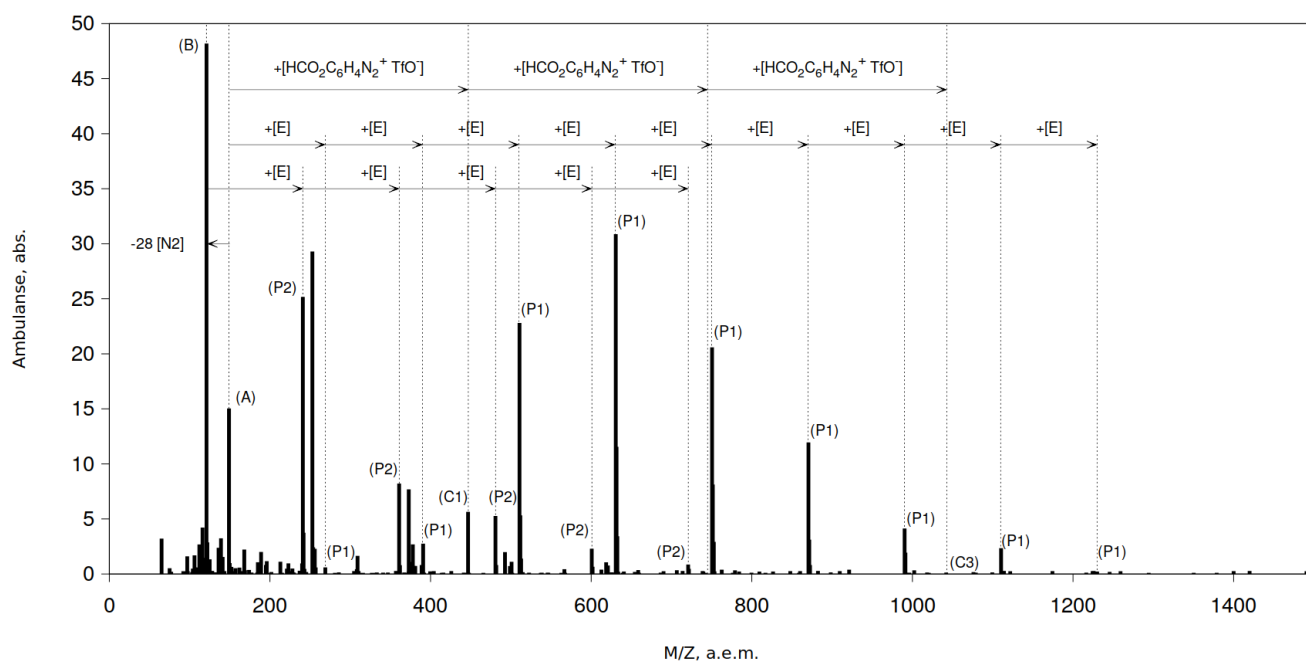


Рисунок В.7 - Интегральный ESI/MS спектр $4\text{-HCO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{TfO}^-$ **10-TfO** в положительном режиме ионизации. $A=[4\text{-HCO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+]$; $B=[4\text{-HCO}_2\text{C}_6\text{H}_4^+]$; Кластера $C_n=[4\text{-HCO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+]_{n+1}[\text{TfO}^-]_n$; полимерные катионы $P1=[\text{HCO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2(\text{HCO}_2\text{C}_6\text{H}_3)_n]^+$; $E=[\text{HCO}_2\text{C}_6\text{H}_3]$; полимерные катионы $P2=[\text{HCO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{HCO}_2\text{C}_6\text{H}_3)_n]^+$.

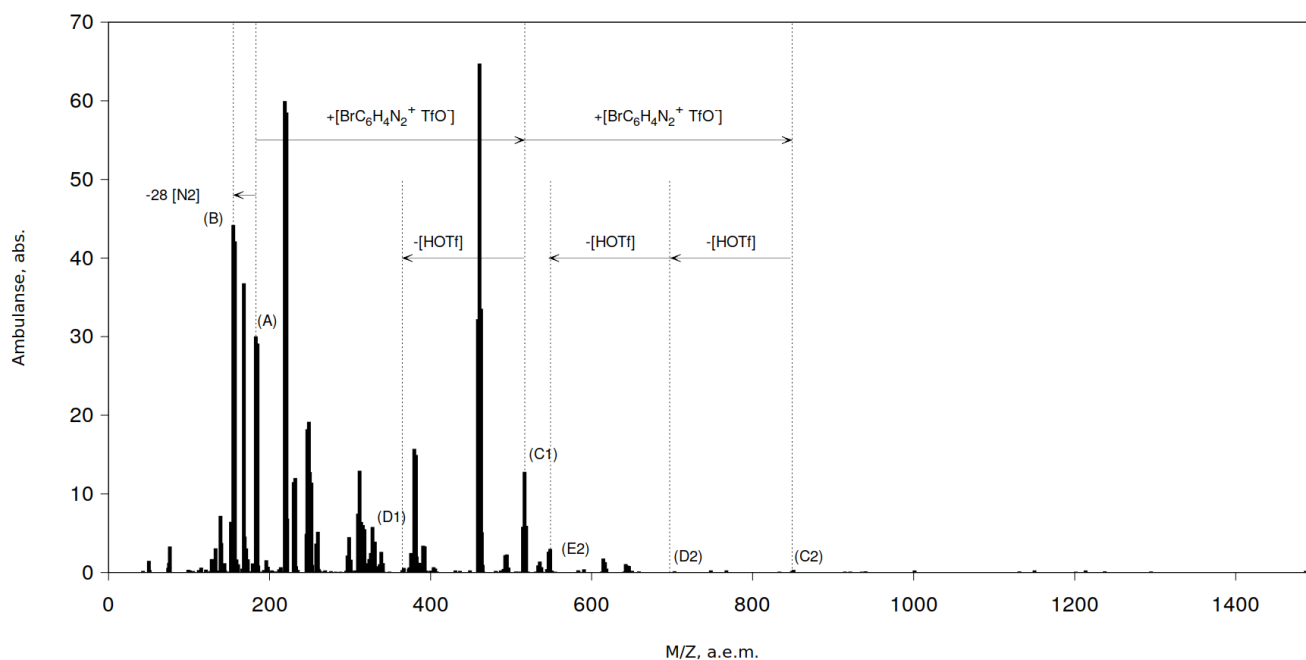


Рисунок В.8 - Интегральный ESI/MS спектр $4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{TfO}^-$ **24-TfO** в положительном режиме ионизации. $A=[4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+]$; $B=[4\text{-BrC}_6\text{H}_4^+]$; Кластера $C_n=[4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+]_{n+1}[\text{TfO}^-]_n$; $D_n=[4\text{-BrC}_6\text{H}_3\text{N}_2][4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+]_n[\text{TfO}^-]_{n-1}$; $E_2=[4\text{-BrC}_6\text{H}_3\text{N}_2]_2[4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+]$

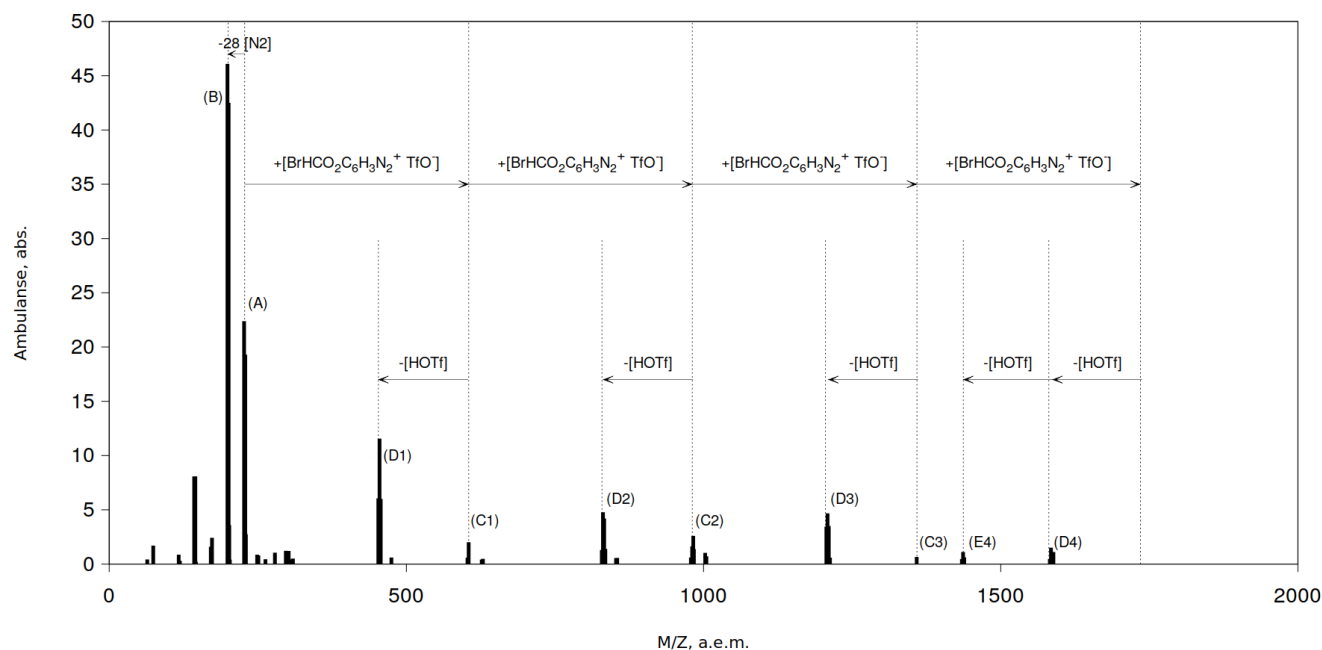


Рисунок В.9 - Интегральный ESI/MS спектр $4\text{-Br-2-HCO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2^+ \text{TfO}^-$ **27-TfO** в положительном режиме ионизации. $A=[4\text{-Br-2-HCO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2^+]$; $B=[4\text{-Br-2-HCO}_2\text{C}_6\text{H}_3^+]$; Кластера $C_n=[4\text{-Br-2-HCO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2^+]_{n+1} [\text{TfO}^-]_n$; $D_n=[4\text{-Br-2-HCO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2] [4\text{-Br-2-HCO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2^+]_n [\text{TfO}^-]_{n-1}$; $E_4=[4\text{-Br-2-HCO}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_2]_2 [4\text{-Br-2-HCO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2^+]_2 [\text{TfO}^-]$

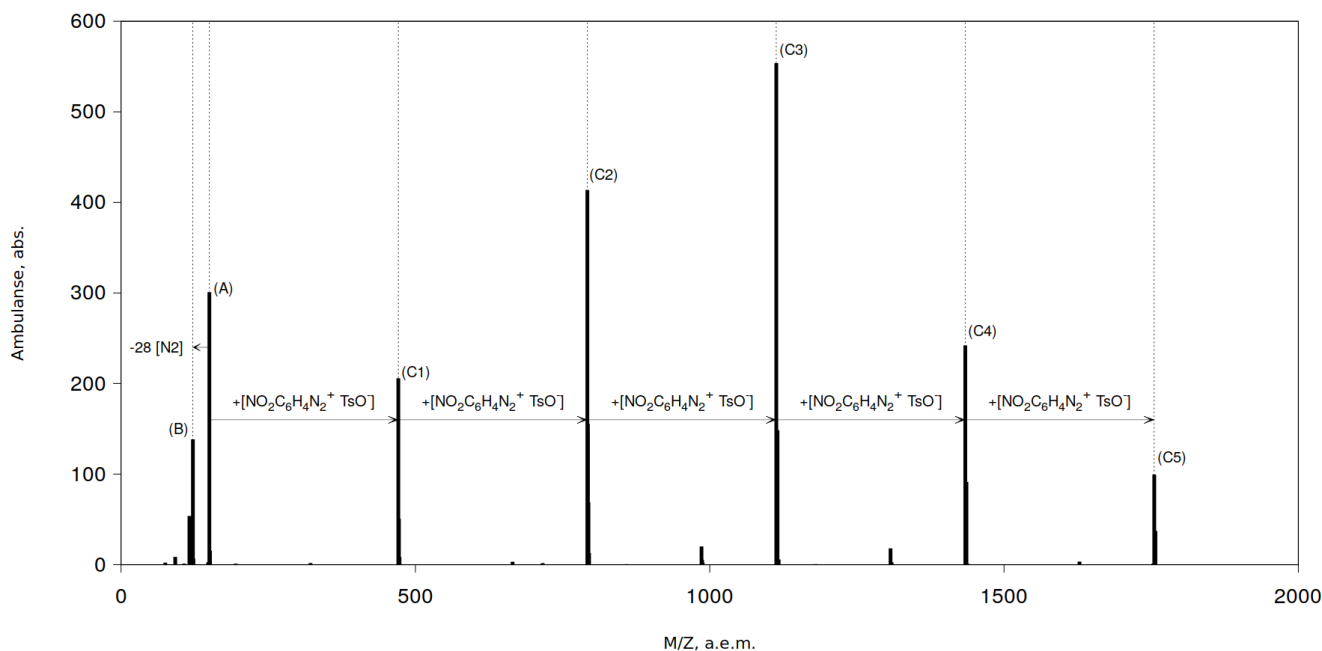


Рисунок В.10 - Интегральный ESI/MS спектр $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{TsO}^-$ **2-TsO** в положительном режиме ионизации. $A=[4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+]$; $B=[4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4^+]$; кластера $C_n=[4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+]_{n+1} [\text{TsO}^-]_n$

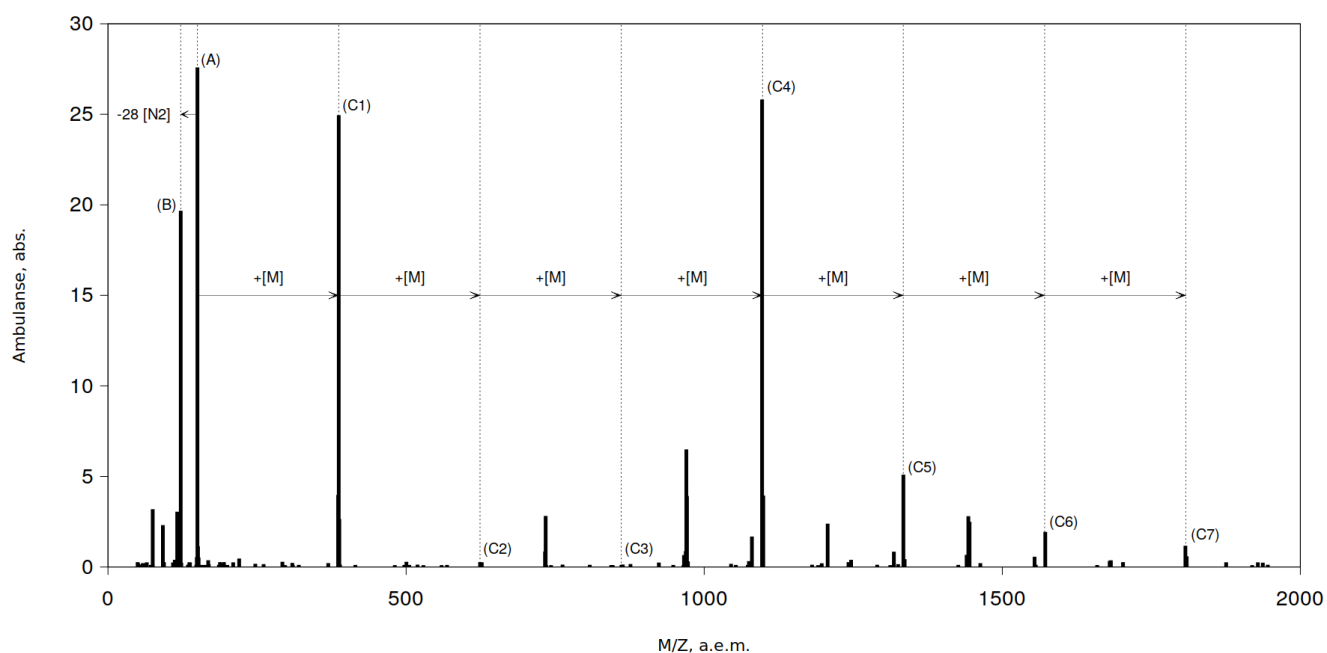


Рисунок В.11 - Интегральный ESI/MS спектр $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{BF}_4^-$ **2-BF4** в положительном режиме ионизации. $A=[4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+]$; $B=[4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4^+]$; $M=[\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{BF}_4^-]$; Кластера $C_n=[4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+]_{n+1} [\text{BF}_4^-]_n$

Таблица В.1 - Интенсивность кластерных ионов и наблюдаемые «магические числа» для изученных ДС **1-TfO**, **2-TfO**, **3-TfO**, **4-TfO**, **10-TfO**, **11-TfO**, **13-TfO**, **24-TfO**, **27-TfO**, **2-TsO**, **2-BF4**

Соединение	n	Интенсивность, абс.	Интенсивность, %
1-TfO $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+ \text{TfO}^-$	1 ^a	16677	9.4
	2	2383	1.3
	3 ^a	6634	3.7
	4	4252	2.4
	5	5736	3.2
	6 ^a	17022	9.6
	7	705	0.4
4-TfO $2\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{TfO}^-$	1 ^a	318437	39.1
	2	35066	4.3
	3 ^a	82974	10.2
	4 ^a	94245	11.6
	5	16912	2.1
	6	9680	1.2

Продолжение таблицы В.1

Соединение	n	Интенсивность, абс.	Интенсивность, %
3-TfO 3-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ TfO ⁻	1 ^a	242321	98.1
	2	110927	44.9
	3 ^a	198494	80.3
	4	136849	55.4
	5	41087	16.6
	6	3478	1.4
2-TfO 4-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ TfO ⁻	1 ^a	340795	19.1
	2	95220	5.3
	3 ^a	206412	11.6
	4	141580	7.9
13-TfO 4-MeOC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ TfO ⁻	1 ^a	116628	100
	2	22493	19.3
	3 ^a	94173	80.7
	4	54904	47.1
	5	36505	31.3
	6	4199	3.6
11-TfO 2-HCO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ TfO ⁻ отщепление HOTf	1	1325	1.3
	2	426	2.0
	3	-	-
	4	332	1.6
	5 ^a	4005	18.7
	6 ^a	5243	24.5
	7	1193	5.6
	8 ^a	3404	15.9
10-TfO 4-HCO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ TfO ⁻ полимеризация малая интенсивность кластерных линий	1 ^a	5644	11.7
	2	-	-
	3	128	0.3
24-TfO 4-BrC ₆ H ₄ N ₂ ⁺ TfO ⁻ отщепление HOTf	1 ^a	12809	19.8
	2	335	0.5

Продолжение таблицы В.1

Соединение	n	Интенсивность, абс.	Интенсивность, %
27-TfO 4-Br-2-HCO ₂ C ₆ H ₃ N ₂ ⁺ TfO ⁻ отщепление HOTf	1	2018	4.4
	2	2600	5.6
	3	664	1.4
2-TsO 4-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ TsO ⁻	1	205817	37.2
	2 ^a	413793	74.4
	3 ^a	553818	100
	4	242131	43.7
	5	99595	18.0
2-BF4 4-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺ BF ₄ ⁻	1 ^a	24953	90.4
	2	267	1.0
	3	115	0.4
	4 ^a	25822	93.6
	5	5098	18.5
	6	1935	7.0
	7	1171	4.2

а - наиболее интенсивные линии кластерных ионов

Таблица В.2 - Спектр MS2 кластерных ионов $[M + X-ArN_2]^+$ при различных энергиях столкновений

ДС	Пре- курсor	M/Z, (интенсивность %)						
		0 eV	0.01 eV	0.1 eV	1 eV	10 eV	20 eV	40 eV
1-TfO	359.04	359.04 (15) - [(C ₆ H ₅ N ₂ ⁺) ₂ TfO ⁻] 105.05 (100) - [C ₆ H ₅ N ₂ ⁺] 77.04 (84) - [C ₆ H ₅ ⁺]	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-TfO	449.02	449.02 (80) - [(NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺) ₂ TfO ⁻] 150.03 (100) - [NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺]	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-TfO	449.02	449.02 (68) - [(NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺) ₂ TfO ⁻] 150.03 (100) - [NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺] 122.02 (56) - [NO ₂ C ₆ H ₄ ⁺]	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)
2-TfO	449.02	449.02 (49) - [(NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺) ₂ TfO ⁻] 150.03 (100) - [NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺] 122.02 (48) - [NO ₂ C ₆ H ₄ ⁺]	-	-	449.02 (29) 150.03 (48) 122.02 (100) 74.10 (16)	449.02 (0) 150.03 (48) 122.02 (100)	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)

Продолжение таблицы В.2

ДС	Пре- курсор	M/Z, (интенсивность %)						
		0 eV	0.01 eV	0.1 eV	1 eV	10 eV	20 eV	40 eV
13-TfO	419.06	419.06 (65) - [(CH ₃ OC ₆ H ₄ N ₂ ⁺) ₂ TfO] 135.05 (100) - [CH ₃ OC ₆ H ₄ N ₂ ⁺] 107.05 (38) - [CH ₃ OC ₆ H ₄ ⁺]	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)
2-TsO	471.07	471.07 (33) - [(NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺) ₂ TsO ⁻] 150.03 (100) - [NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺] 122.03 (46) - [NO ₂ C ₆ H ₄ ⁺]	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)
2-BF₄	387.07	387.07 (53) - [(NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺) ₂ BF ₄ ⁻] 150.03 (100) - [NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺] 122.02 (46) - [NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺]	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)
11-TfO	447.02	-	-	-	-	-	-	-
24-TfO	514.86	518.86 (32) - [(BrC ₆ H ₄ N ₂ ⁺) ₂ TfO ⁻] 516.86 (23) 514.86 (0) 184.96 (97) 182.96 (100) - [BrC ₆ H ₄ N ₂ ⁺] 156.95 (80) 154.95 (51) - [BrC ₆ H ₄ ⁺]	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)
10-TfO	447.02	447.02 (29) - [(HCO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺) ₂ TfO ⁻] 149.04 (47) - [HCO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺] 121.03 (100) - [HCO ₂ C ₆ H ₄ ⁺]	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)

Таблица В.3 - Результаты сканирование ППЭ отщепления азота от интермедиатов (I) с образованием бензин-производных (B) при увеличении длины связи C¹-N¹, рассчитанные методом DFT B3LYP aug-cc-pVDZ

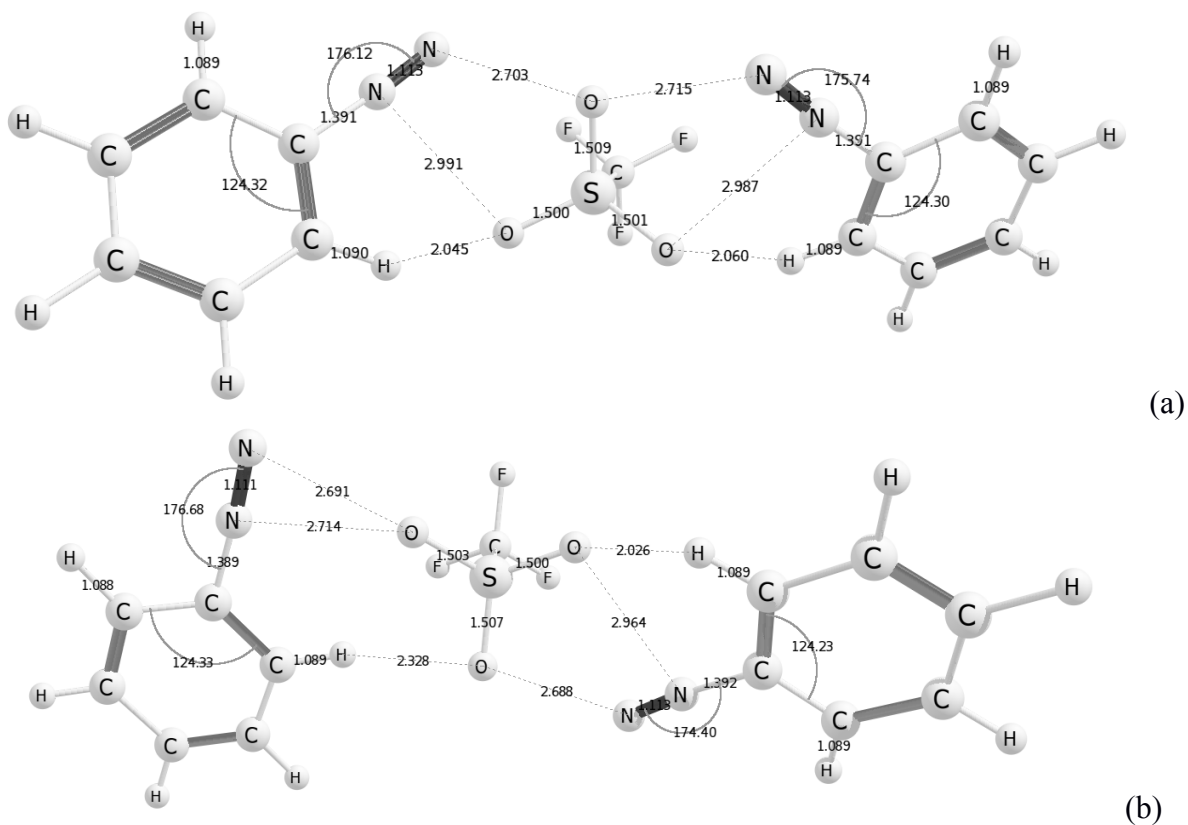
ДС	Процесс	ΔE_0 , кДж/моль (d C ¹ -N ¹ , Å)		E_a , кДж/моль			Наблюдаемые процессы в MS-ESI эксперименте
		Интер- медиат	Переход- ное состояние	Scan ORCA	IRC	NEB	
1-TfO	$C_6H_4N_2 \rightarrow C_6H_4 + N_2$	104.4 (1.401 Å)	114.3 (1.602 Å)	9.9	9.89	9.88	Азосочетание с последующей полимеризацией. Полимеризация бензин производного.
13-TfO	$4-MeOC_6H_3N_2 \rightarrow 4-MeOC_6H_3 + N_2$	80.9 (1.381 Å)	99.4 (1.622 Å)	18.5	18.43	18.51	Азосочетание с последующей полимеризацией.
2-TfO 2-TsO 2-BF4	$4-NO_2C_6H_3N_2 \rightarrow 4-NO_2C_6H_3 + N_2$	101.1 (1.411 Å)	108.4 (1.602 Å)	7.3	7.27	7.24	-
3-TfO	$3-NO_2C_6H_3N_2 \rightarrow 3-NO_2C_6H_3 + N_2$	97.4 (1.411 Å)	105.9 (1.602 Å)	8.5	8.45	8.46	-
3-TfO	$3-NO_2C_6H_3N_2 \rightarrow 4-NO_2C_6H_3 + N_2$	89.5 (1.411 Å)	97.1 (1.592 Å)	7.6	7.51	7.49	-
4-TfO	$2-NO_2C_6H_3N_2 \rightarrow 2-NO_2C_6H_3 + N_2$	105.4 (1.411 Å)	114.6 (1.632 Å)	9.5	9.27	9.25	-
24-TfO	$4-BrC_6H_3N_2 \rightarrow 4-BrC_6H_3 + N_2$	90.0 (1.391 Å)	103.0 (1.622 Å)	13.0	12.97	13.0	Только азосочетание.
10-TfO	$4-HCO_2C_6H_3N_2 \rightarrow 4-HCO_2C_6H_3 + N_2$	108.8 (1.401 Å)	116.0 (1.592 Å)	7.2	7.22	7.20	Азосочетание с последующей полимеризацией. Полимеризация бензин производного.
11-TfO	$2-HCO_2C_6H_3N_2 \rightarrow 2-HCO_2C_6H_3 + N_2$	108.7 (1.411 Å)	117.5 (1.612 Å)	8.8	8.85	8.83	Азосочетание с последующей полимеризацией. Полимеризация бензин производного.
27-TfO	$2-HCO_2-4-BrC_6H_2N_2 \rightarrow 2-HCO_2-4-BrC_6H_2 + N_2$	94.6 (1.401 Å)	106.8 (1.632 Å)	12.2	12.18	12.14	Только азосочетание.

ΔE_0 — изменение энергии относительно бензин производного; E_a — энергия активации; Scan ORCA — по результатам сканирования ППЭ в программе ORCA 4.1.0; IRC — рассчитанное методом IRC в программе Gaussian 09; NEB — рассчитанное методом NEB в программем ORCA 4.1.0; энергии приведены относительно соответствующих бензин производных (B).

Таблица В.4 - Структурные параметры кластерных катионов в газовой фазе, рассчитанные методом DFT Restricted B3LYP в базисе aug-cc-pVDZ

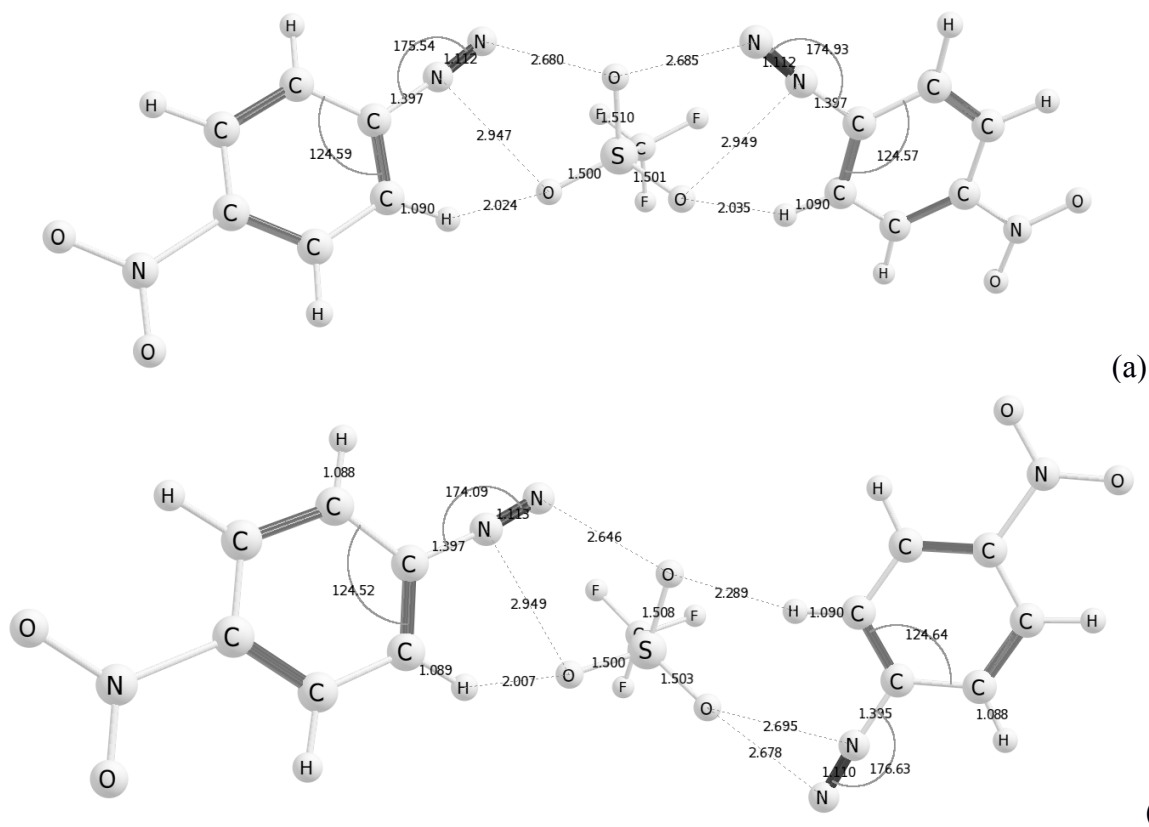
ДС	Кластерный ион	d(C-N), Å	d(N-N), Å	d(O-N), Å	d(O-H), Å	∠CNN	∠CCC	Index Wiberga N-N	ν NN, см ⁻¹
1-TfO	[C ₆ H ₅ N ₂ ⁺] ₂ TfO ⁻	1.391 ^a	1.113 ^a	2.703 ^a	2.045 ^a	176.1 ^a	124.3 ^a	2.687 ^a	2341.9 ^a
		1.391 ^a	1.113 ^a	2.715 ^a	2.060 ^a	175.7 ^a	124.3 ^a	2.687 ^a	2443.0 ^a
		1.389 ^b	1.111 ^b	2.691 ^b	2.026 ^b	176.7 ^b	124.3 ^b	2.683 ^b	2336.4 ^b
		1.392 ^b	1.113 ^b	2.688 ^b	2.328 ^b	174.4 ^b	124.3 ^b	2.699 ^b	2358.7 ^b
2-TfO	[4-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺] ₂ TfO ⁻	1.397 ^a	1.112 ^a	2.680 ^a	2.024	175.5 ^a	124.6 ^a	2.699 ^a	2347.8 ^a
		1.397 ^a	1.112 ^a	2.685 ^a	2.035	174.9 ^a	124.6 ^a	2.700 ^a	2350.1 ^a
		1.397 ^b	1.113 ^b	2.678 ^b	2.007 ^b	174.1 ^b	124.5 ^b	2.694 ^b	2342.5 ^b
		1.395 ^b	1.110 ^b	2.646 ^b	2.289 ^b	176.6 ^b	124.6 ^b	2.717 ^b	2370.1 ^b
2-TsO	[4-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺] ₂ TsO ⁻	1.400 ^a	1.114 ^a	2.551 ^a	1.978 ^a	171.0 ^a	124.3 ^a	2.678 ^a	2324.9 ^a
		1.399 ^a	1.114 ^a	2.550 ^a	1.979 ^a	171.5 ^a	124.4 ^a	2.677 ^a	2329.2 ^a
		1.396 ^b	1.121 ^b	2.262 ^b	2.195 ^b	162.1 ^b	124.9 ^b	2.606 ^b	2263.1 ^b
		1.394 ^b	1.114 ^b	2.457 ^b	1.995 ^b	174.1 ^b	124.3 ^b	2.677 ^b	2334.1 ^b
2-BF₄	[4-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺] ₂ BF ₄ ⁻	1.392 ^b	1.109 ^b	2.876 ^a	2.165 ^b	178.3 ^b	124.7 ^b	2.725 ^b	2381.9 ^b
		1.392 ^b	1.109 ^b	2.835 ^a	2.146 ^b	173.2 ^b	124.7 ^b	2.726 ^b	2382.7 ^b
				2.723 ^b					
				2.885 ^b					
3-TfO	[3-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺] ₂ TfO ⁻	1.395 ^a	1.112 ^a	2.664 ^a	2.037 ^a	175.8 ^a	124.4 ^a	2.695 ^a	2346.4 ^a
		1.395 ^a	1.112 ^a	2.670 ^a	2.014 ^a	175.2 ^a	124.4 ^a	2.695 ^a	2347.6 ^a
		1.395 ^b	1.110 ^b	2.663 ^b	2.029 ^b	175.3 ^b	124.4 ^b	2.713 ^b	2346.1 ^b
		1.393 ^b	1.112 ^b	2.680 ^b	2.300 ^b	176.8 ^b	124.4 ^b	2.694 ^b	2369.3 ^b
4-TfO	[2-NO ₂ C ₆ H ₄ N ₂ ⁺] ₂ TfO ⁻	1.395 ^a	1.111 ^a	2.664 ^a	1.962 ^a	171.3 ^a	122.2 ^a	2.691 ^a	2361.0 ^a
		1.394 ^a	1.110 ^a	2.758 ^a	2.047 ^a	170.5 ^a	122.2 ^a	2.969 ^a	2370.4 ^a
13-TfO	[4-MeOC ₆ H ₄ N ₂ ⁺] ₂ TfO ⁻	1.373 ^a	1.117 ^a	2.746 ^a	2.047 ^a	177.2 ^a	122.9 ^a	2.635 ^a	2311.2 ^a
		1.373 ^a	1.117 ^a	2.735 ^a	2.026 ^a	176.7 ^a	122.9 ^a	2.635 ^a	2312.5 ^a
		1.372 ^b	1.115 ^b	2.717 ^b	2.046 ^b	177.2	122.9	2.646	2314.7
		1.373 ^b	1.115 ^b	2.771 ^b	2.312 ^b	177.2	122.9	2.637	2326.1
11-TfO	[2- HOOC C ₆ H ₄ N ₂ ⁺] ₂ TfO ⁻	1.398 ^a	1.110 ^a	2.712 ^a	1.983 ^a	173.1 ^a	124.0 ^a	2.702 ^a	2364.1 ^a
		1.398 ^a	1.110 ^a	2.778 ^a	2.047 ^a	172.4 ^a	124.0 ^a	2.702 ^a	2370.1 ^a
10-TfO	[4- HOOC C ₆ H ₄ N ₂ ⁺] ₂ TfO ⁻	1.393 ^a	1.112 ^a	2.699 ^a	2.059 ^a	175.4 ^a	124.4 ^a	2.692 ^a	2343.9 ^a
		1.393 ^a	1.112 ^a	2.693 ^a	2.044 ^a	176.0 ^a	124.4 ^a	2.691 ^a	2346.0 ^a
		1.395 ^b	1.113 ^b	2.675 ^b	2.030 ^b	174.2 ^b	124.3 ^b	2.688 ^b	2338.8 ^b
		1.391 ^b	1.111 ^b	2.685 ^b	2.335 ^b	176.4 ^b	124.4 ^b	2.706 ^b	2362.2 ^b
24-TfO	[4-BrC ₆ H ₄ N ₂ ⁺] ₂ TfO ⁻	1.385 ^a	1.114 ^a	2.718 ^a	2.042 ^a	175.8 ^a	123.7 ^a	2.668 ^a	2328.0 ^a
		1.385 ^a	1.114 ^a	2.707 ^a	2.034 ^a	176.5 ^a	123.7 ^a	2.667 ^a	2331.0 ^a
		1.386 ^b	1.113 ^b	2.699 ^b	2.010 ^b	174.4 ^b	123.6 ^b	2.664 ^b	2323.6 ^b
		1.383 ^b	1.115 ^b	2.700 ^b	2.294 ^b	176.8 ^b	123.7 ^b	2.681 ^b	2345.7 ^b
27-TfO	[2-HOOC-4- BrC ₆ H ₄ N ₂ ⁺] ₂ TfO ⁻	1.391 ^a	1.111 ^a	2.703 ^a	1.959 ^a	173.1 ^a	123.4 ^a	2.684 ^a	2351.0 ^a
		1.392 ^a	1.112 ^a	2.793 ^a	2.022 ^a	173.4 ^a	123.4 ^a	2.688 ^a	2358.5 ^a
		1.391 ^b	1.111 ^b	2.693 ^b	1.983 ^b	176.3 ^b	123.3 ^b	2.693 ^b	2348.1 ^b
		1.387 ^b	1.112 ^b	2.694 ^b	2.158 ^b	173.2 ^b	123.3 ^b	2.678 ^b	2362.0 ^b

a - строение при котором диазониевые группы двух катионов максимально близки в пространстве и взаимодействуют с одним и тем же атомом кислорода сульфогруппы; b - диазониевые группы двух катионов взаимодействуют с разными атомами кислорода сульфогруппы противоиона (смотреть рисунки В.12-22); c - приведена наименьшая дистанция d(F-H)



а - строение при котором диазониевые группы двух катионов максимально близки в пространстве и взаимодействуют с одним и тем же атомом кислорода сульфогруппы; б - диазониевые группы двух катионов взаимодействуют с разными атомами кислорода сульфогруппы противоиона

Рисунок В.12 - Строение кластерных частиц **1-TfO** $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+]_2 \text{TfO}^-$ содержащих два диазоний катиона и один анион, вычисленное методом rb3lyp/aug-cc-pvdz в газовой фазе



а - строение при котором диазониновые группы двух катионов максимально близки в пространстве и взаимодействуют с одним и тем же атомом кислорода сульфогруппы; б - диазониновые группы двух катионов взаимодействуют с разными атомами кислорода сульфогруппы противоиона

Рисунок В.13 - Строение кластерных частиц **2-TfO** $[4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+]_2 \text{TfO}^-$ содержащих два диазоний катиона и один анион, вычисленное методом $\text{rb3lyp/aug-cc-pvdz}$ в газовой фазе

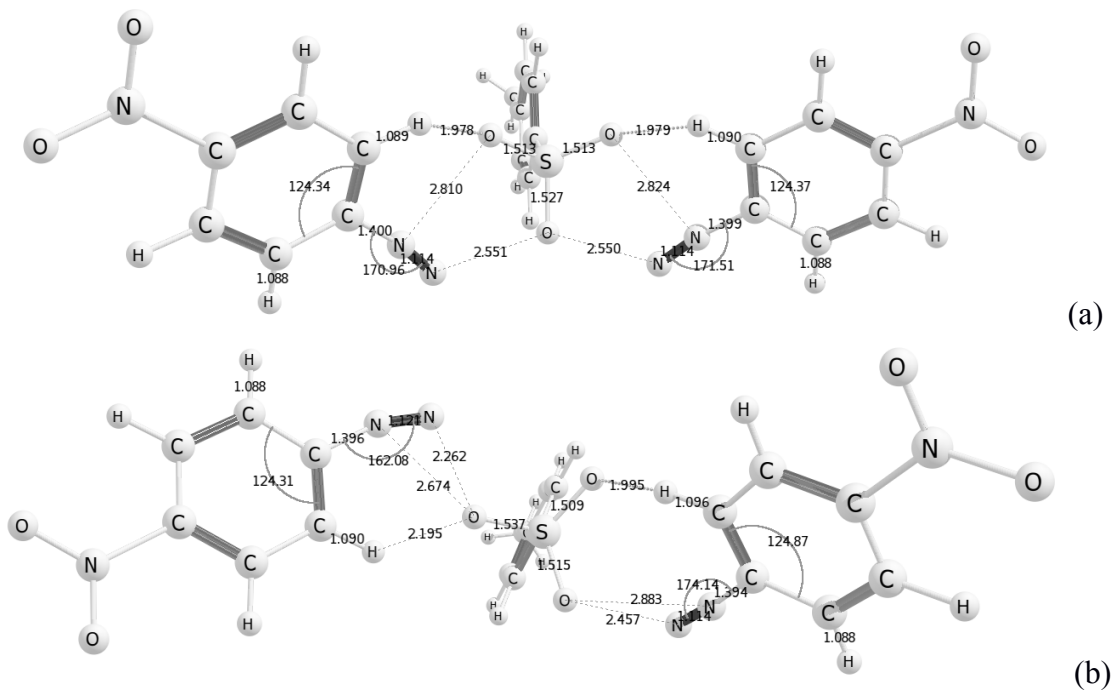


Рисунок В.14 - Строение кластерных частиц **2-TsO** $[4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+]_2 \text{TsO}^-$ содержащих два диазоний катиона и один анион, вычисленное методом $\text{rb3lyp/aug-cc-pvdz}$ в газовой фазе

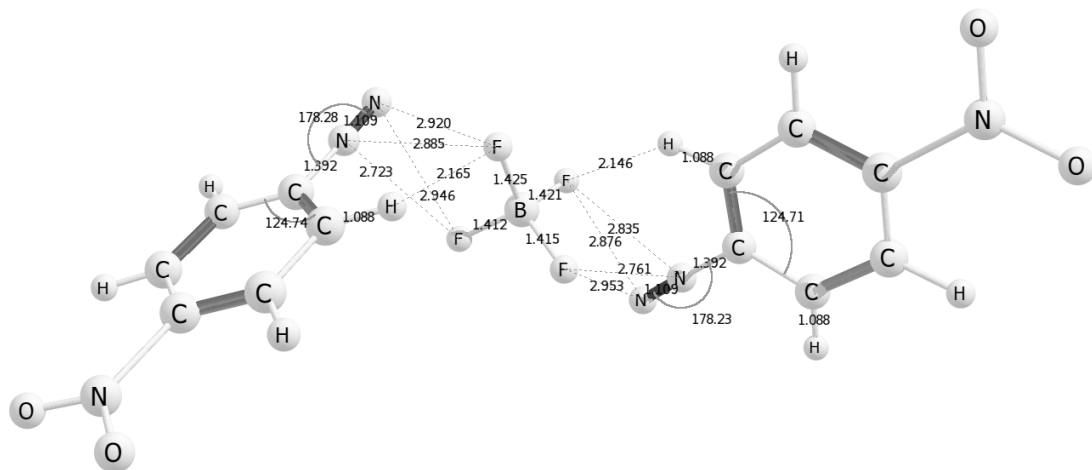
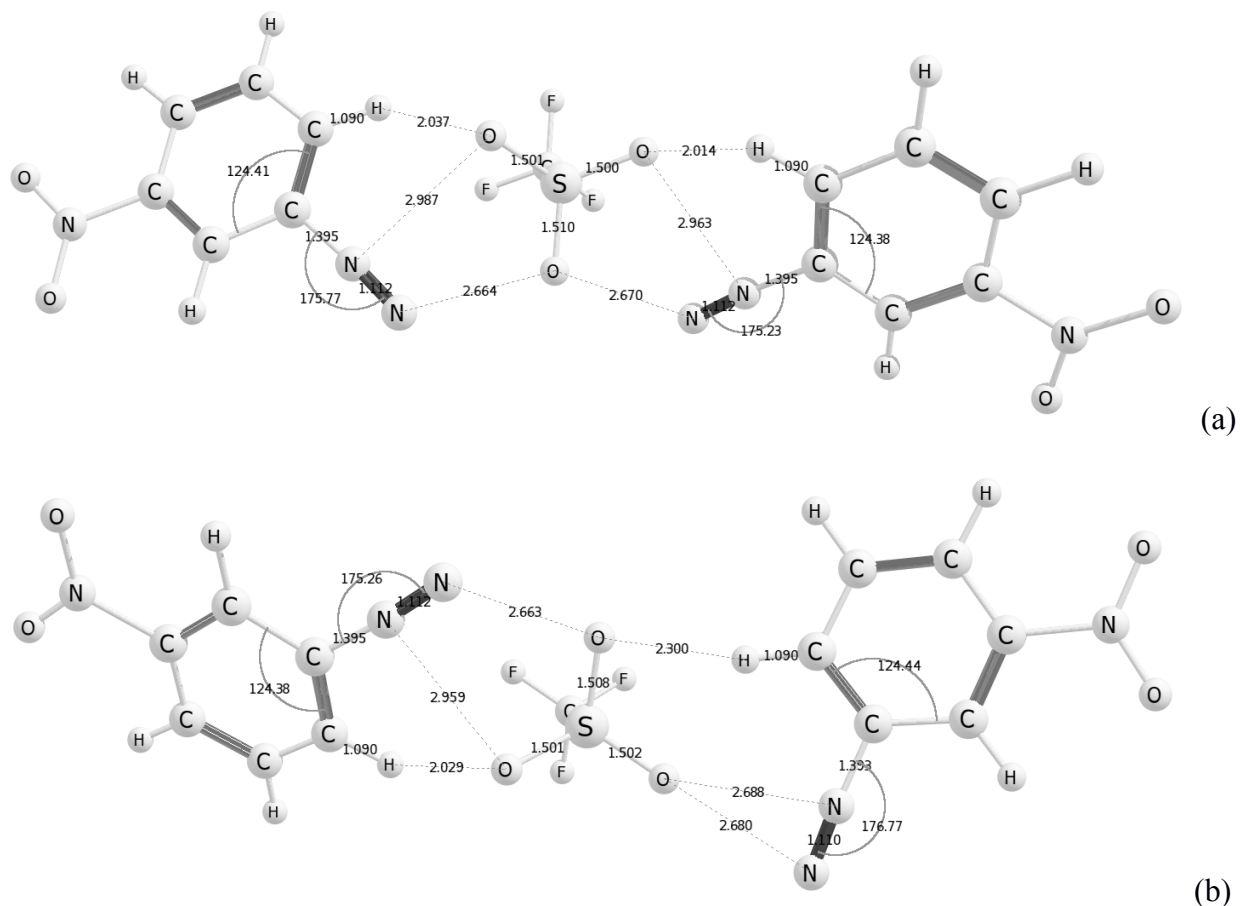


Рисунок В.15 - Строение кластерных частиц **2-BF4** $[4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+]_2 \text{BF}_4^-$ содержащих два диазоний катиона и один анион, вычисленное методом rb3lyp/aug-cc-pvdz в газовой фазе



а - строение при котором диазониновые группы двух катионов максимально близки в пространстве и взаимодействуют с одним и тем же атомом кислорода сульфогруппы; б - диазониновые группы двух катионов взаимодействуют с разными атомами кислорода сульфогруппы противоиона

Рисунок В.16 - Строение кластерных частиц **3-TfO** $[3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+]_2 \text{TfO}^-$ содержащих два диазоний катиона и один анион, вычисленное методом rb3lyp/aug-cc-pvdz в газовой фазе

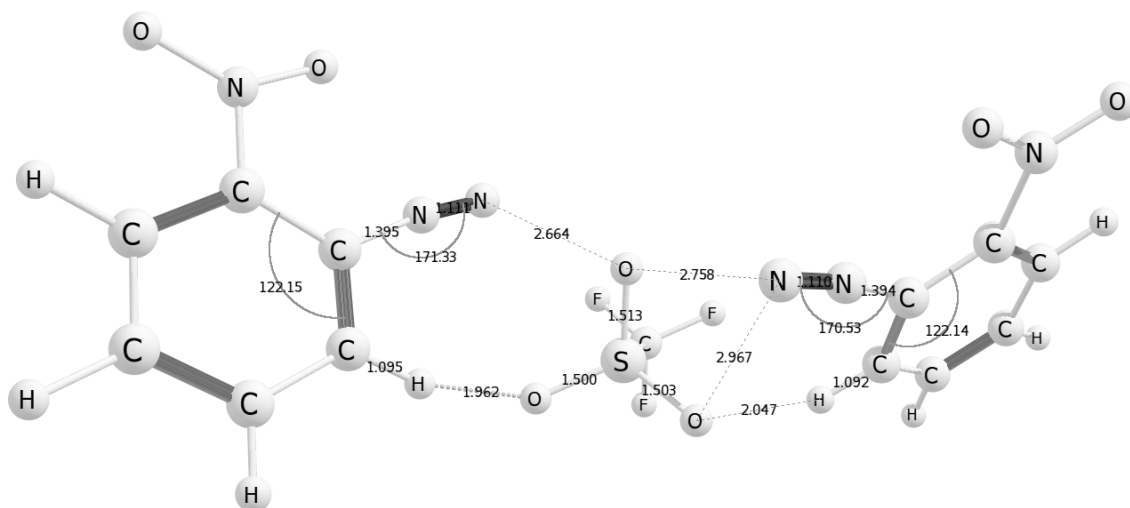
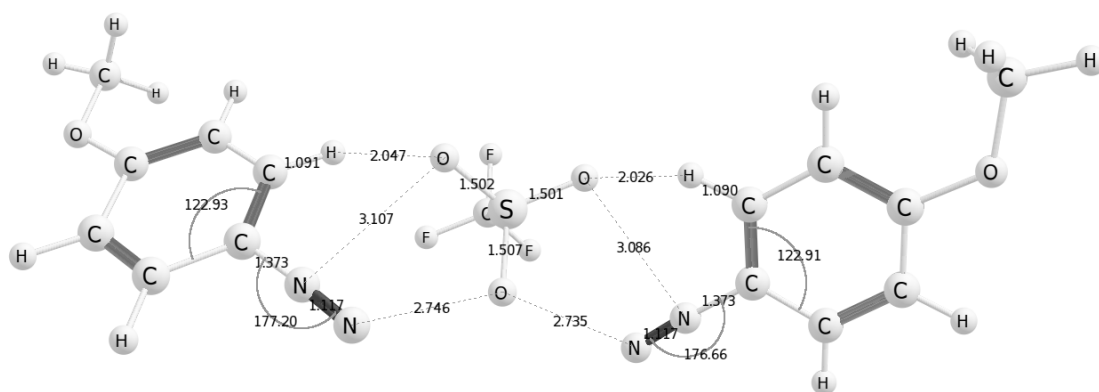
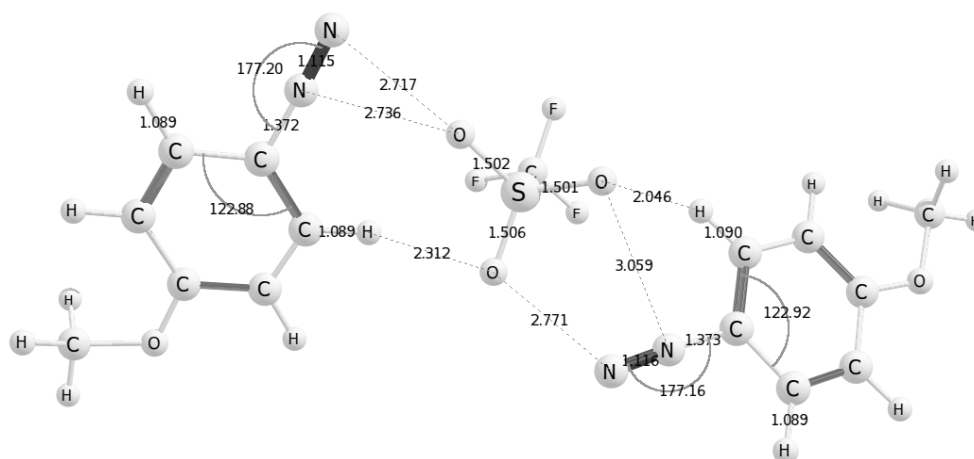


Рисунок В.17 - Строение кластерных частиц **4-TfO** $[2\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+]_2 \text{TfO}^-$ содержащих два диазоний катиона и один анион, вычисленное методом rb3lyp/aug-cc-pvdz в газовой фазе



(a)



(b)

а - строение при котором диазониновые группы двух катионов максимально близки в пространстве и взаимодействуют с одним и тем же атомом кислорода сульфогруппы; б - диазониновые группы двух катионов взаимодействуют с разными атомами кислорода сульфогруппы противоиона

Рисунок В.18 - Строение кластерных частиц **13-TfO** $[4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+]_2 \text{TfO}^-$ содержащих два диазоний катиона и один анион, вычисленное методом rb3lyp/aug-cc-pvdz в газовой фазе

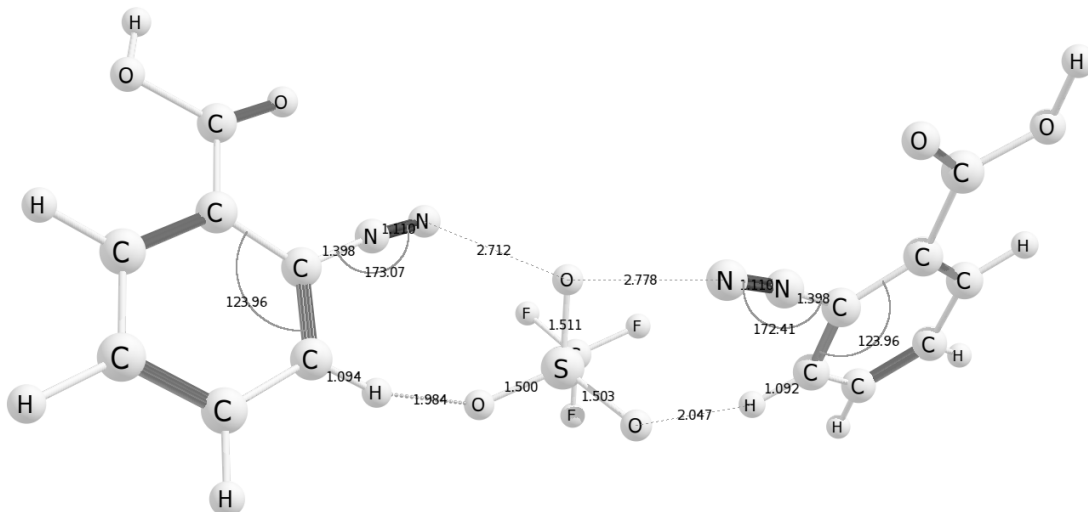
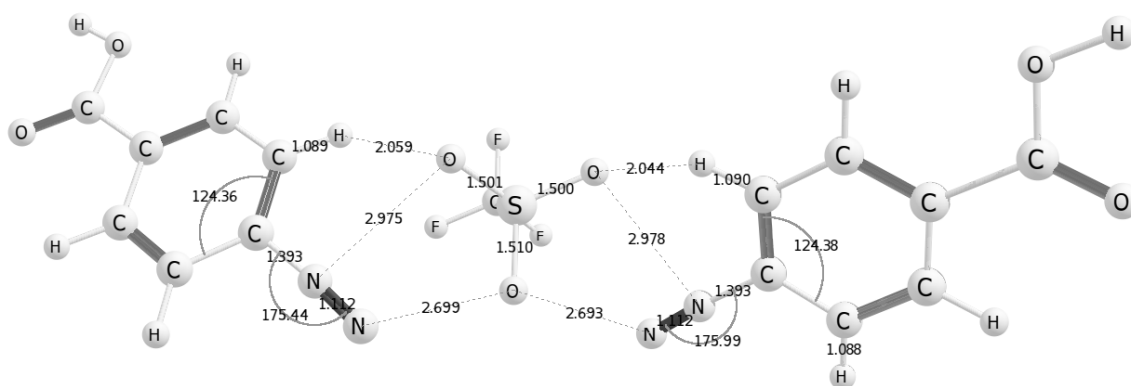
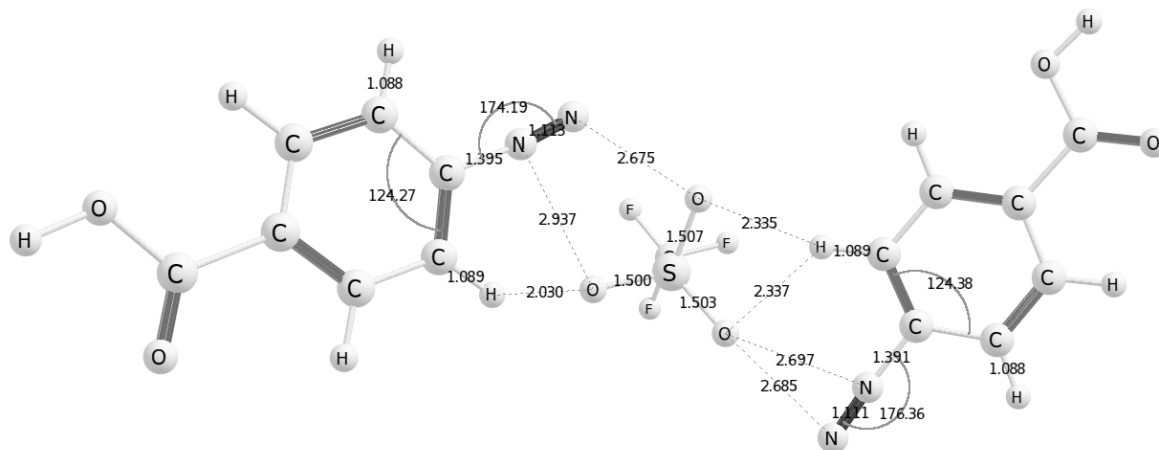


Рисунок В.19 - Строение кластерных частиц **11-TfO** $[2\text{-HOOC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+]_2 \text{TfO}^-$ содержащих два диазоний катиона и один анион, вычисленное методом *rb3lyp/aug-cc-pvdz* в газовой фаз



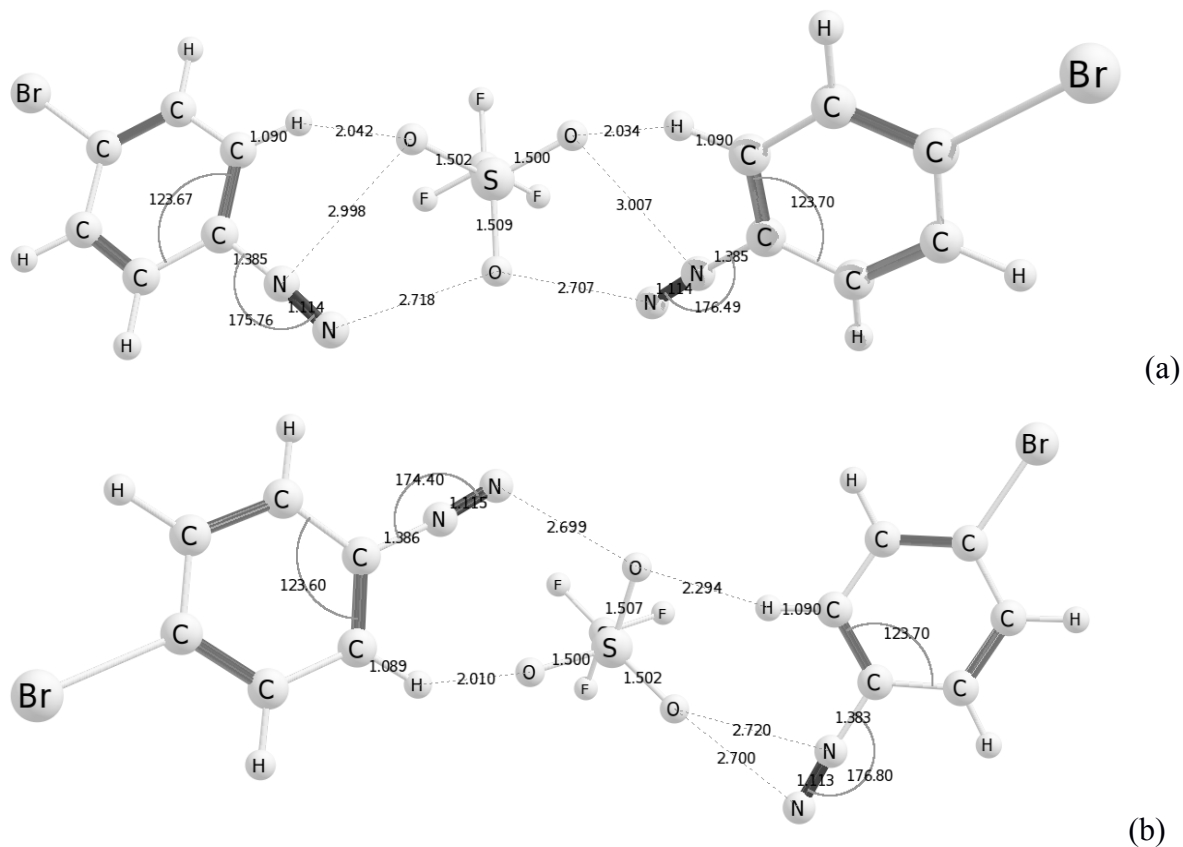
(a)



(b)

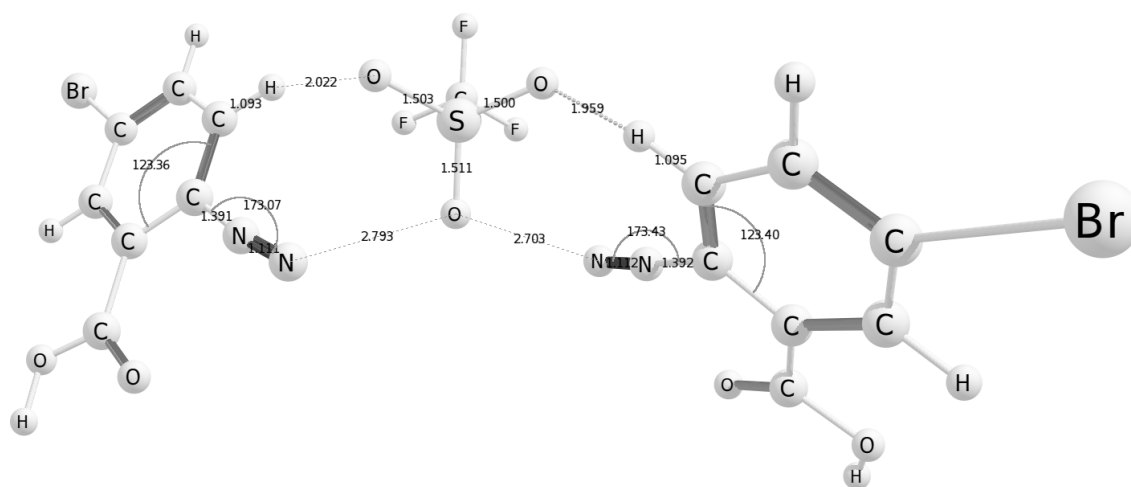
а - строение при котором диазониевые группы двух катионов максимально близки в пространстве и взаимодействуют с одним и тем же атомом кислорода сульфогруппы; b - диазониевые группы двух катионов взаимодействуют с разными атомами кислорода сульфогруппы противоиона

Рисунок В.20 - Строение кластерных частиц **10-TfO** $[4\text{-HOOC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+]_2 \text{TfO}^-$ содержащих два диазоний катиона и один анион, вычисленное методом *rb3lyp/aug-cc-pvdz* в газовой фаз

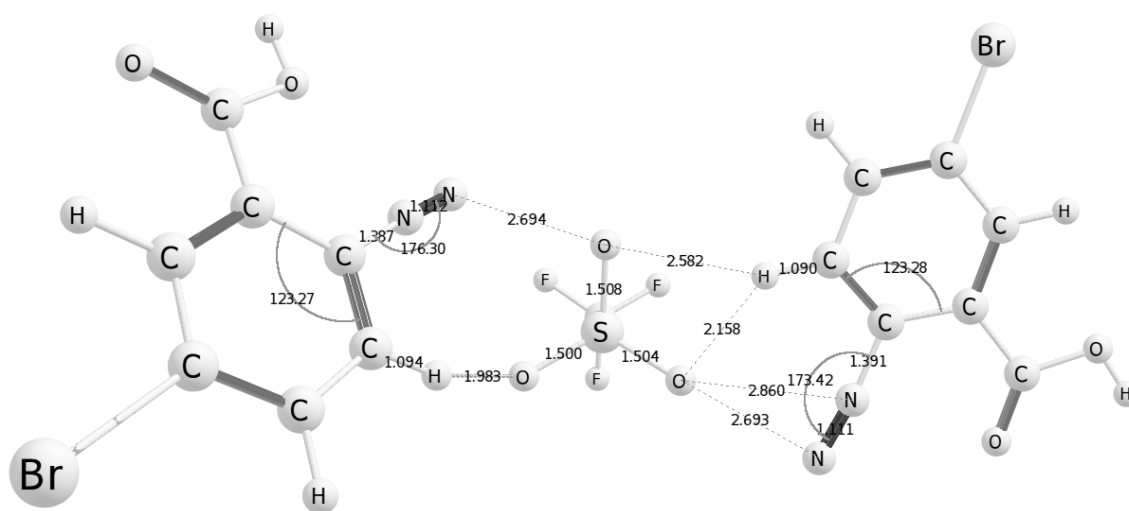


а - строение при котором диазониевые группы двух катионов максимально близки в пространстве и взаимодействуют с одним и тем же атомом кислорода сульфогруппы; б - диазониевые группы двух катионов взаимодействуют с разными атомами кислорода сульфогруппы противоиона

Рисунок В.21 - Строение кластерных частиц **24-TfO** $[4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+]_2 \text{TfO}^-$ содержащих два диазоний катиона и один анион, вычисленное методом $\text{rb3lyp/aug-cc-pvdz}$ в газовой фаз



(a)



(b)

а - строение при котором диазониевые группы двух катионов максимально близки в пространстве и взаимодействуют с одним и тем же атомом кислорода сульфогруппы; б - диазониевые группы двух катионов взаимодействуют с разными атомами кислорода сульфогруппы противоиона

Рисунок В.22 - Строение кластерных частиц **27-TfO** $[2\text{-HOOC-4-BrC}_6\text{H}_3\text{N}_2^+]_2 \text{ TfO}^-$ содержащих два диазоний катиона и один анион, вычисленное методом $\text{rb3lyp/aug-cc-pvdz}$ в газовой фазе

Расчет профиля потенциальной энергии отщепления азота при фрагментации 2-нитробензолдiazония. Для более подробного исследования аномального спектра и энергетики распада 2-нитробензолдiazониевого катиона (A) мы произвели расчет и построили энергетический профиль (рис. В.23) при увеличении длины связи C-N (отщеплении азота). При дистанции $d(\text{C-N})=3.750 \text{ \AA}$ происходит переход атома кислорода нитро-группы 2-nitrobenzene-1-9ylium (B) к соседнему атому углерода, с существенным понижением энергии (-240 кДж/моль) и образованием 1-nitroso-6-окосyclohexa-2,4-dienylium (C). Происходит внутримолекулярный, практически необратимый окислительно-восстановительный процесс.

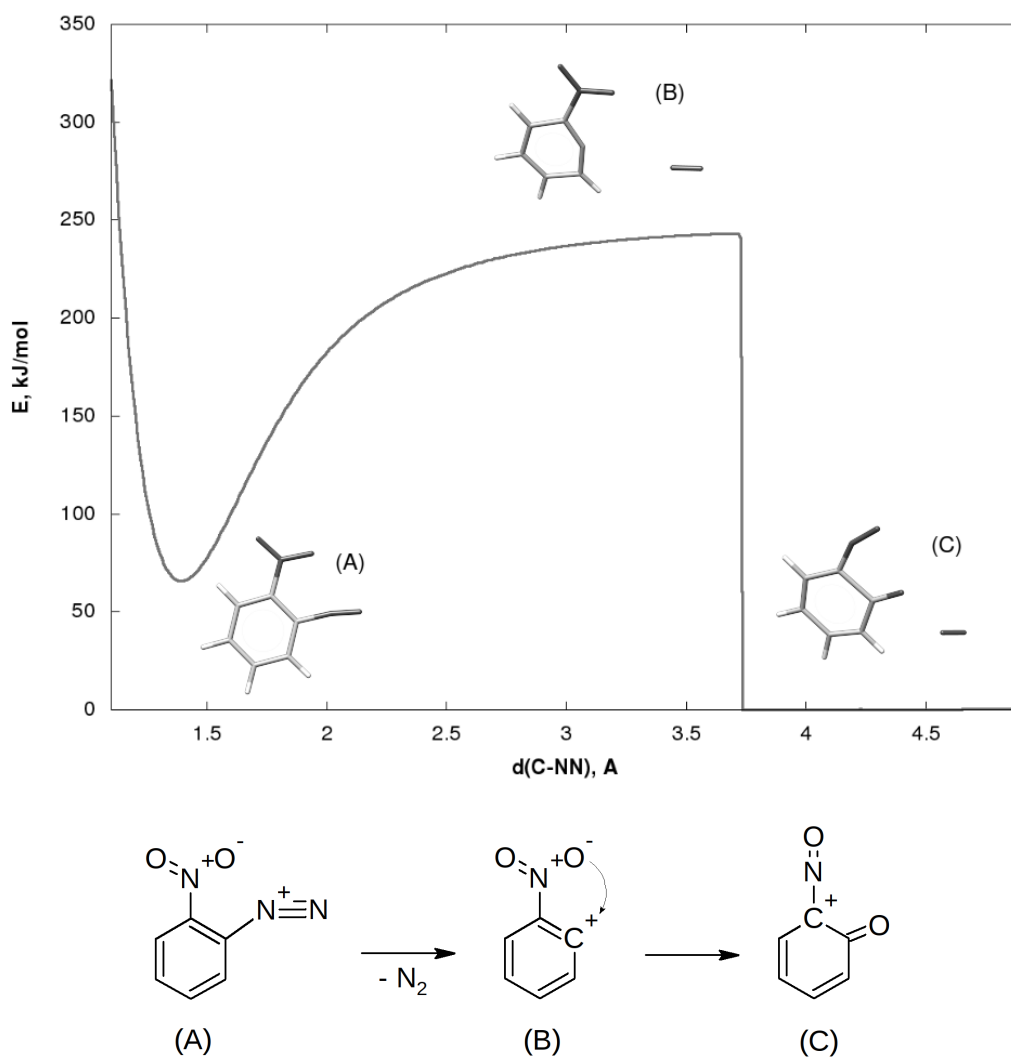


Рисунок В.23 - Профиль потенциальной энергии и схема процесса отщепления азота при фрагментации 2-нитробензолдiazоний катиона рассчитанный методом DFT Restricted B3LYP в базисе aug-cc-pVDZ

В свою очередь образовавшийся катион 2-нитрозофенола способен к дальнейшему распаду, с отщеплением оксида азота (NO). Энергетический профиль такого процесса представлен на рисунке В.24. Процесс отщепления оксида азота требует энергетических затрат

(240 кДж) и становится существенным при энергиях фрагментации более 1 эВ. Интересным фактом является наличие двух минимумов на энергетической диаграмме, соответствующих открытой структуре (А) 6-охо-1-(охоiminio)hexa-2,4-dien-6-ylum-1-ide с разрушением бензольного кольца $d(C-N)=1.191 \text{ \AA}$ и циклической структуре (В) $d(C-N)=1.311 \text{ \AA}$. Разница энергий составляет 4.4 кДж/моль, энергетический барьер 26 кДж/моль, то есть эти две формы находятся в равновесии. Вероятно, наличие открытой формы (Е) облегчает процесс дальнейшей фрагментации и в эксперименте мы не наблюдаем масс соответствующих 2-nitrobenzene-1-ylum катиону (В).

Главной причиной аномального поведения 2-нитробензолдiazоний катиона является крайняя нестабильность образующегося после отщепления азота 2-nitrobenzene-1-ylum за счет соседства сильной электроноакцепторной группы NO_2 с карбокатионным центром.

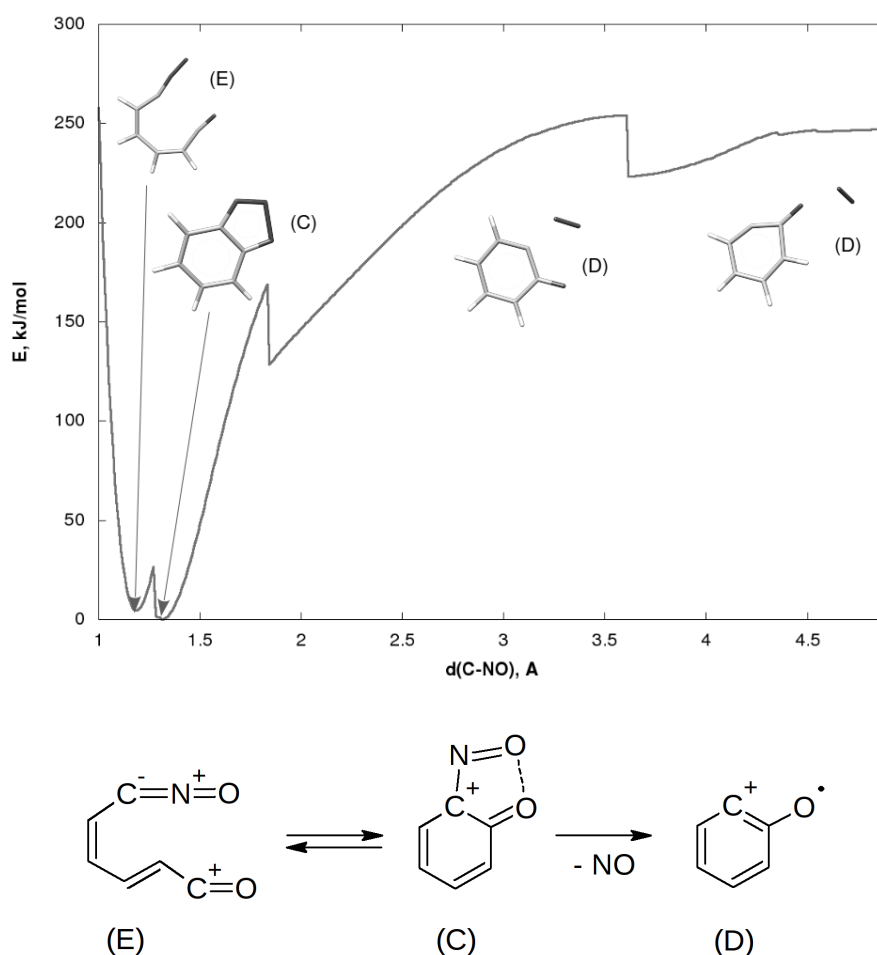


Рисунок В.24 - Профиль потенциальной энергии и схема процесса отщепления оксида азота (NO) при фрагментации 2-нитрофенильного катиона рассчитанный методом DFT Restricted B3LYP в базисе aug-cc-pVDZ

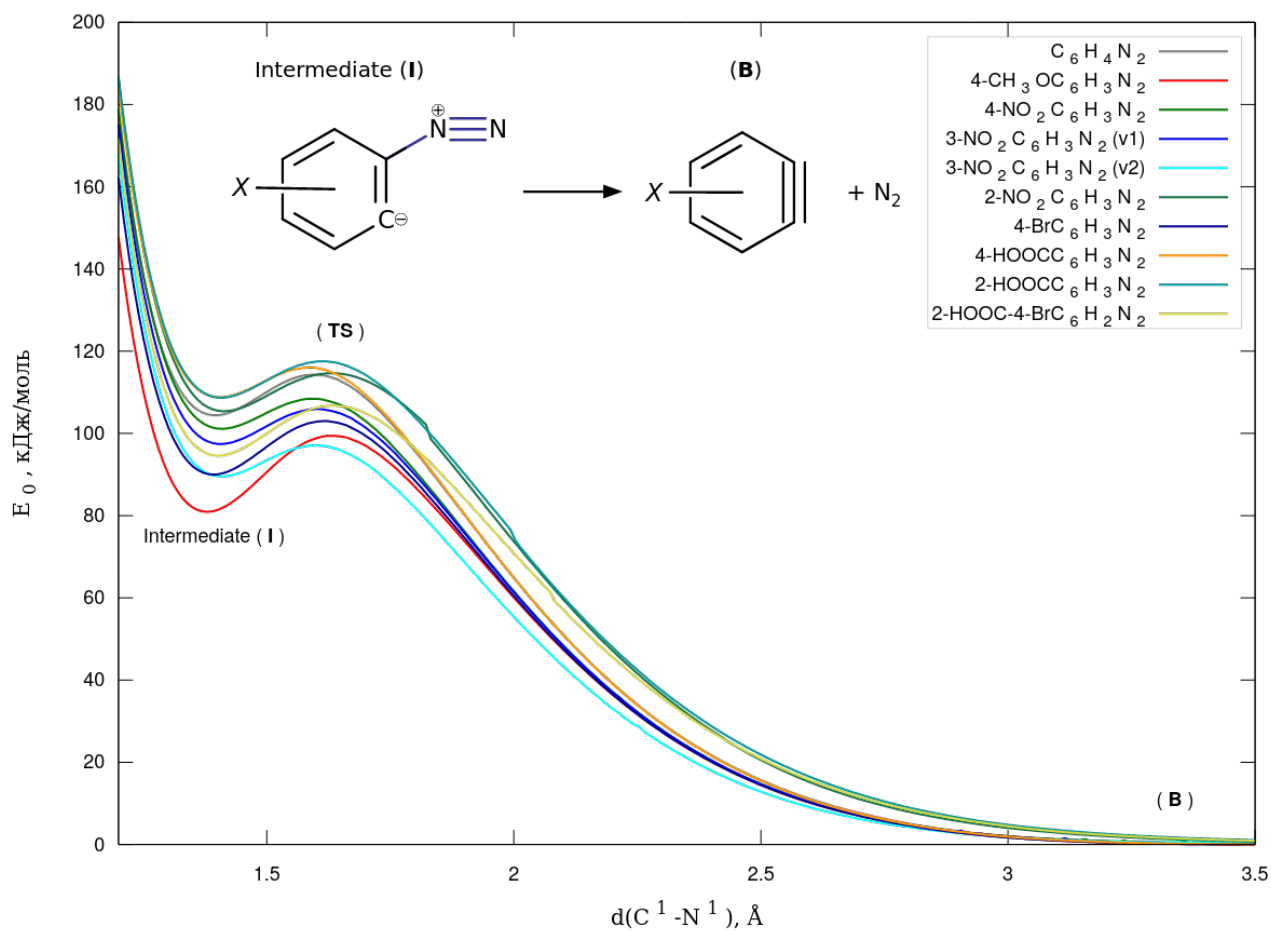


Рисунок В.25 - Зависимость энергии интермедиата (I) при увеличении длины связи C-N в процессе отщепления азота с образованием производного бензина (B) по схеме 6, рассчитанная методом DFT B3LYP в базисе aug-cc-pVDZ

Приложение Г

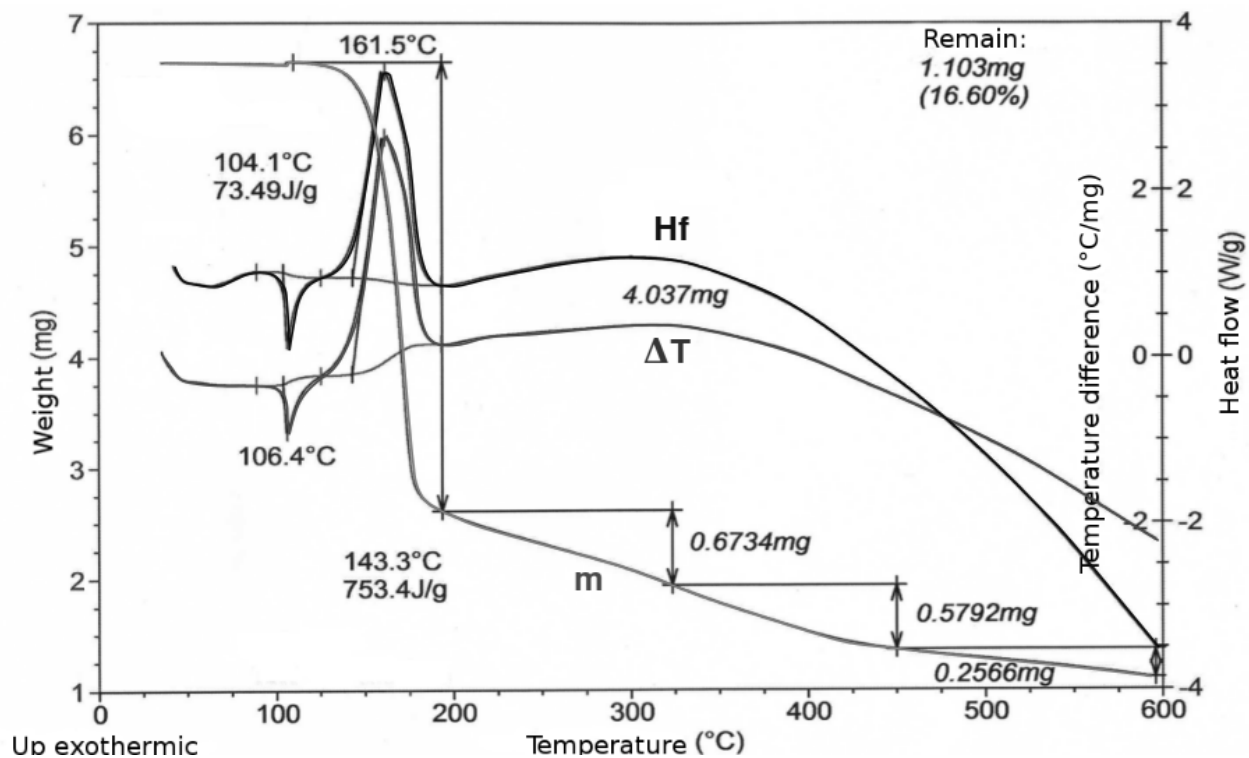


Рисунок Г.1 - ТГА/ДСК термограммы термического разложения $2\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{TfO}^-$ **4-TfO**.
(ΔT - разница температур; m - вес образца; Hf - тепловой поток)

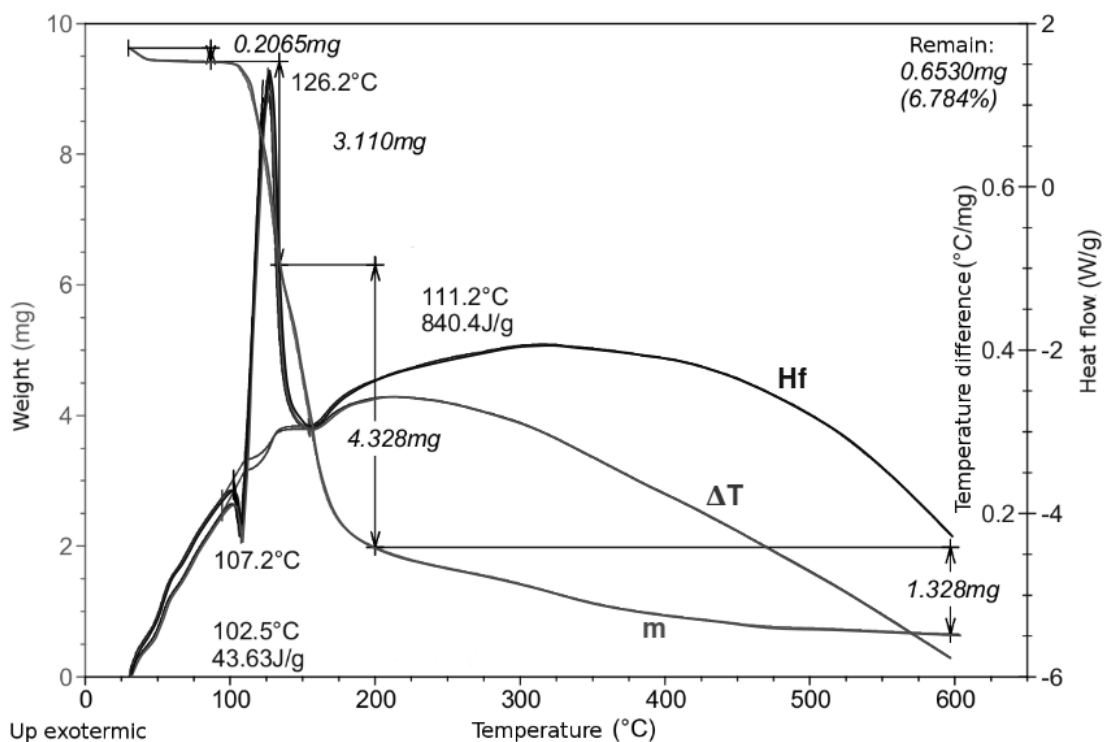


Рисунок Г.2 - ТГА/ДСК термограммы термического разложения $3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{TfO}^-$ **3-TfO**.
(ΔT - разница температур; m - вес образца; Hf - тепловой поток)

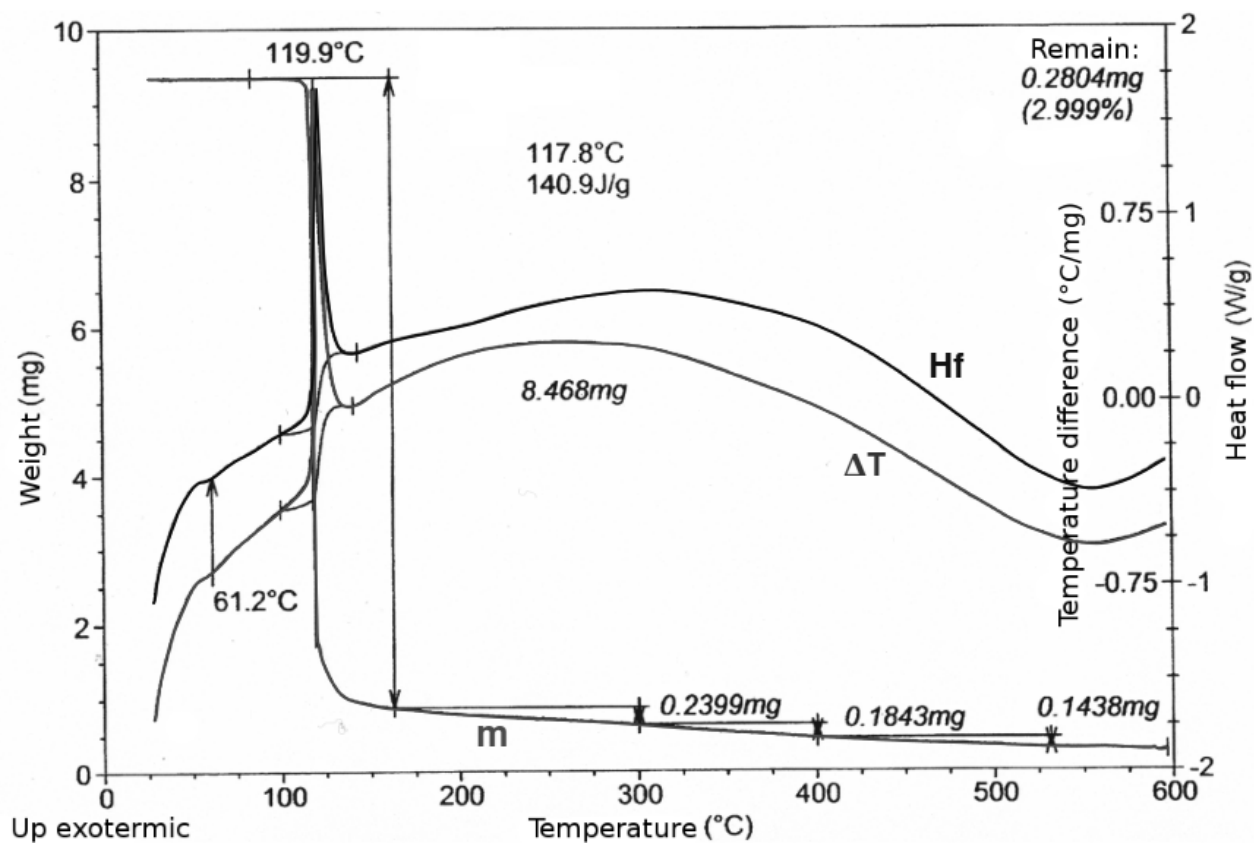


Рисунок Г.3 - ТГА/ДСК термограммы термического разложения 4-NO₂C₆H₄N₂⁺ TfO⁻ **2-TfO** (ΔT - разница температур; m - вес образца; Hf - тепловой поток)

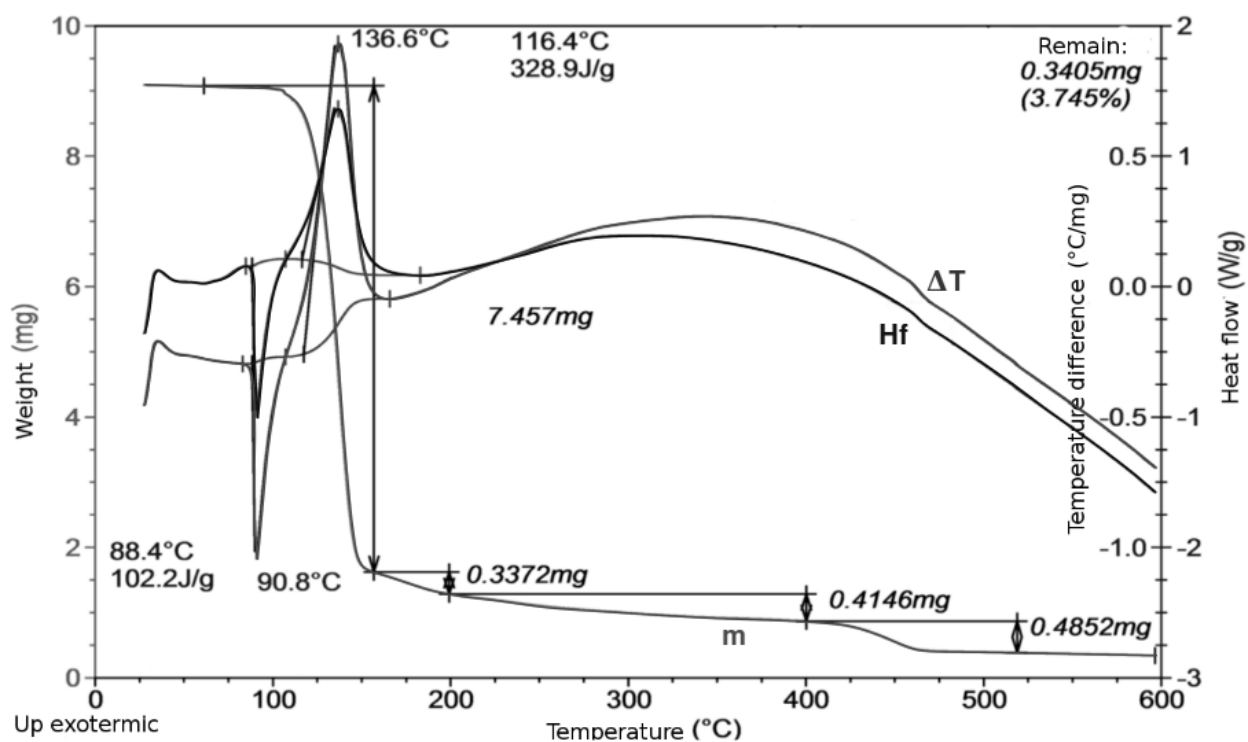


Рисунок Г.4 - ТГА/ДСК термограммы термического разложения 4-MeOC₆H₄N₂⁺ TfO⁻ **13-TfO** (ΔT - разница температур; m - вес образца; Hf - тепловой поток)

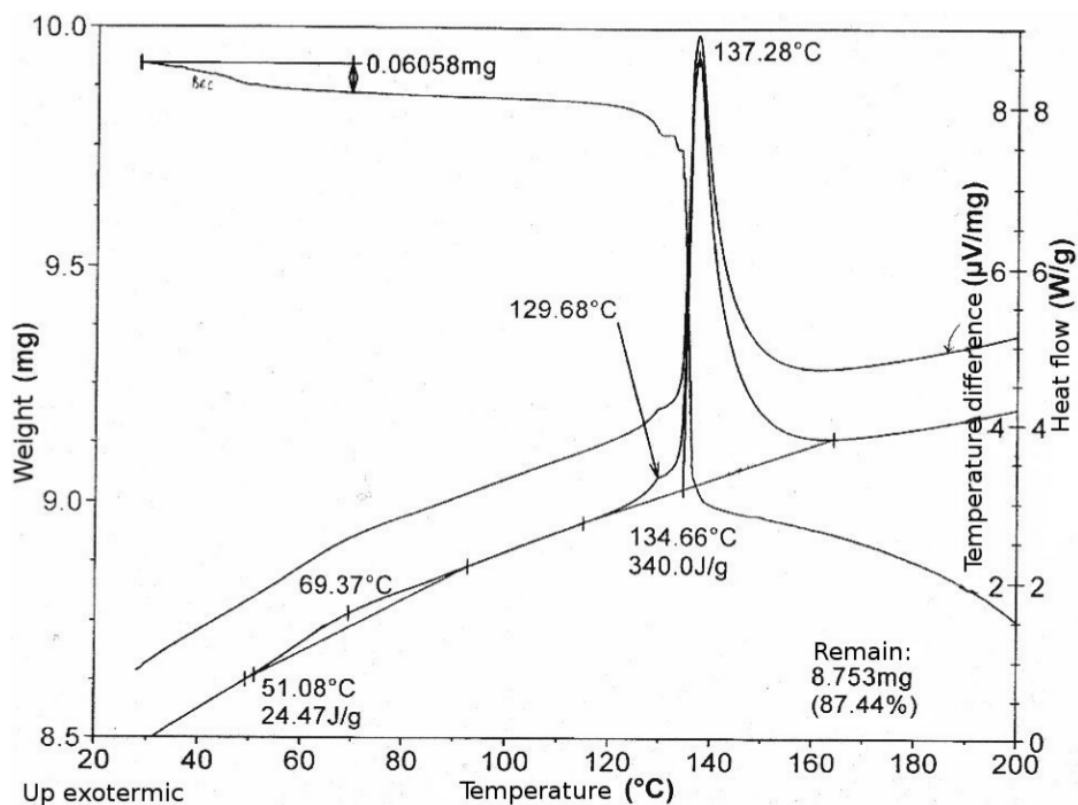


Рисунок Г.5 - ТГА/ДСК термограммы термического разложения $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{TsO}^-$ **2-TsO** (ΔT - разница температур; m - вес образца; Hf - тепловой поток)

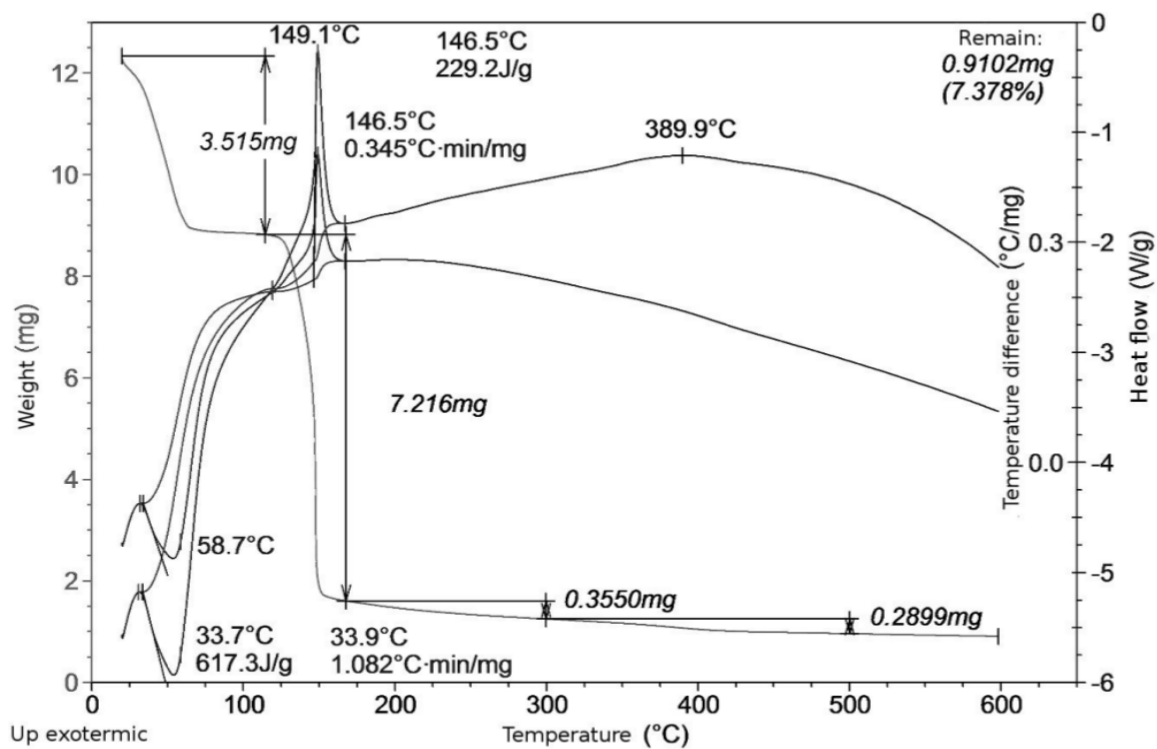


Рисунок Г.6 - ТГА/ДСК термограммы термического разложения $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{BF}_4^-$ **2-BF4** (ΔT - разница температур; m - вес образца; Hf - тепловой поток)

Таблица Г.1 - Воспроизводимость параметров разложения ДС **2-TsO** в изотермическом эксперименте при 85 °С в зависимости от партии и числа переосаждений

Группа образцов	$k_{85} \cdot 10^3, \text{с}^{-1}$	$\Delta H_{85}, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$P^0_{85}, \text{мВатт/г}$
Образец 1 Азот (1 переосаждение)	0.2723 ± 0.0364	234.2 ± 3.0	31.2 ± 8.1
Образец 2 Азот (исходный, 1 переосаждение)	0.2568 ± 0.0371	243.6 ± 20.7	12.7 ± 3.5
Образец 3 Азот (исходный, 1 переосаждение)	0.2639 ± 0.0283	235.5 ± 7.0	10.1 ± 3.5
Образец 3 Воздух, 2 переосаждение	0.2683 ± 0.0333	229.0 ± 28.9	8.7 ± 8.5
Образец 3 Аргон, 2 переосаждение	0.3119 ± 0.0352	242.3 ± 8.0	12.8 ± 2.4
Образец 2,3 Азот (исходный, 1 и 2 переосаждения)	0.2608 ± 0.0184	238.9 ± 7.8	11.2 ± 2.3
Образец 4 Азот (исходный)	0.2589 ± 0.0340	241.7 ± 16.2	12.0 ± 2.0
Образец 4 Азот (1 переосаждение)	0.2608 ± 0.0492	235.1 ± 17.9	10.2 ± 6.3
Образец 4 Азот (2 переосаждение)	0.2898 ± 0.0221	238.1 ± 6.8	11.3 ± 2.3
Общая статистика	0.2745 ± 0.0140	237.7 ± 4.6	13.8 ± 3.3

k – константа скорости, ΔH – интегральная энтальпия, P^0 – начальный тепловой поток

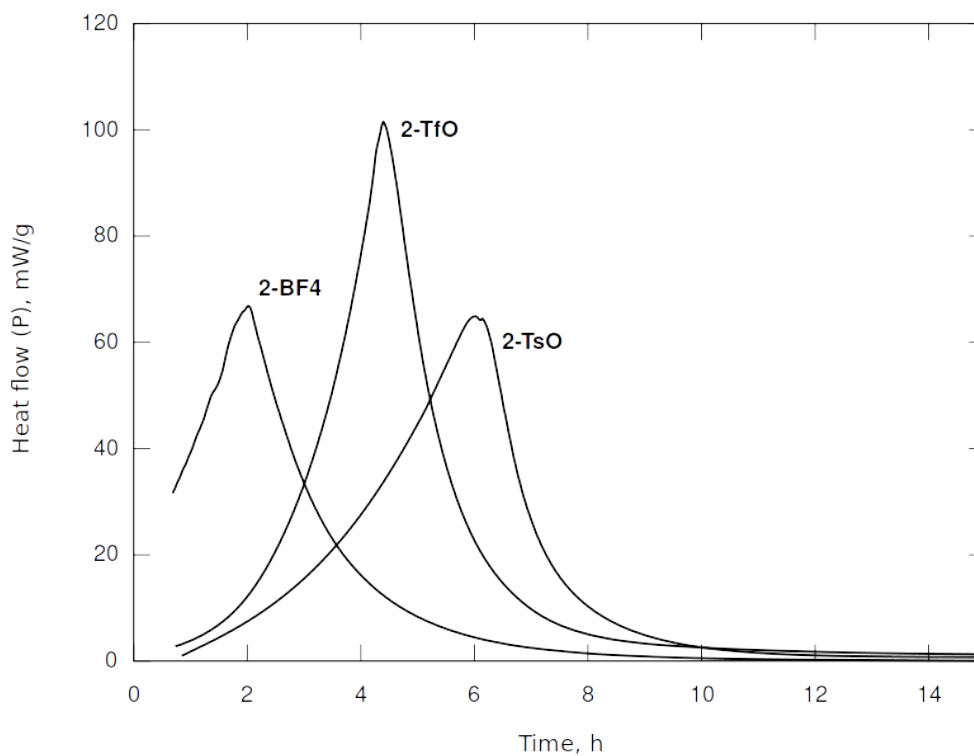


Рисунок Г.7 - Тепловой поток (P) при изотермическом разложении 4-нитробензолдiazоний тетрафторбората **2-BF4**, тозилата **2-TsO**, и трифлата **2-TfO** при 85 °С

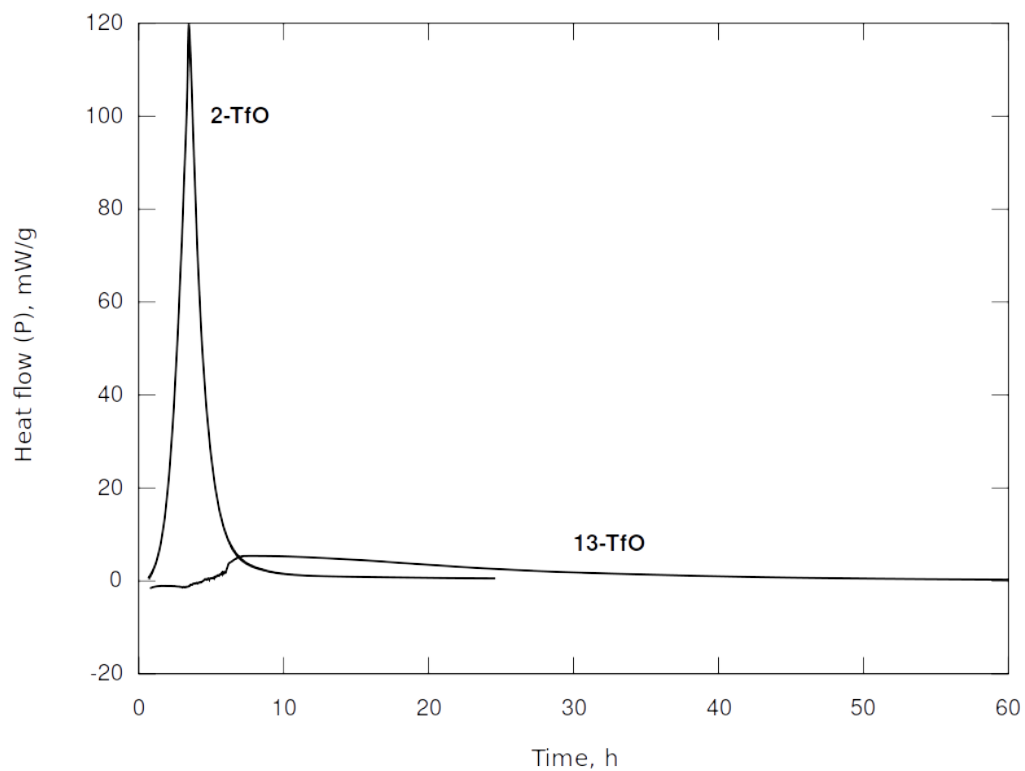


Рисунок Г.8 - Тепловой поток (P) при изотермическом разложении 4-нитробензолдiazоний **2-TfO** и 4-метоксибензолдiazоний **13-TfO** трифлатов при 85 °C

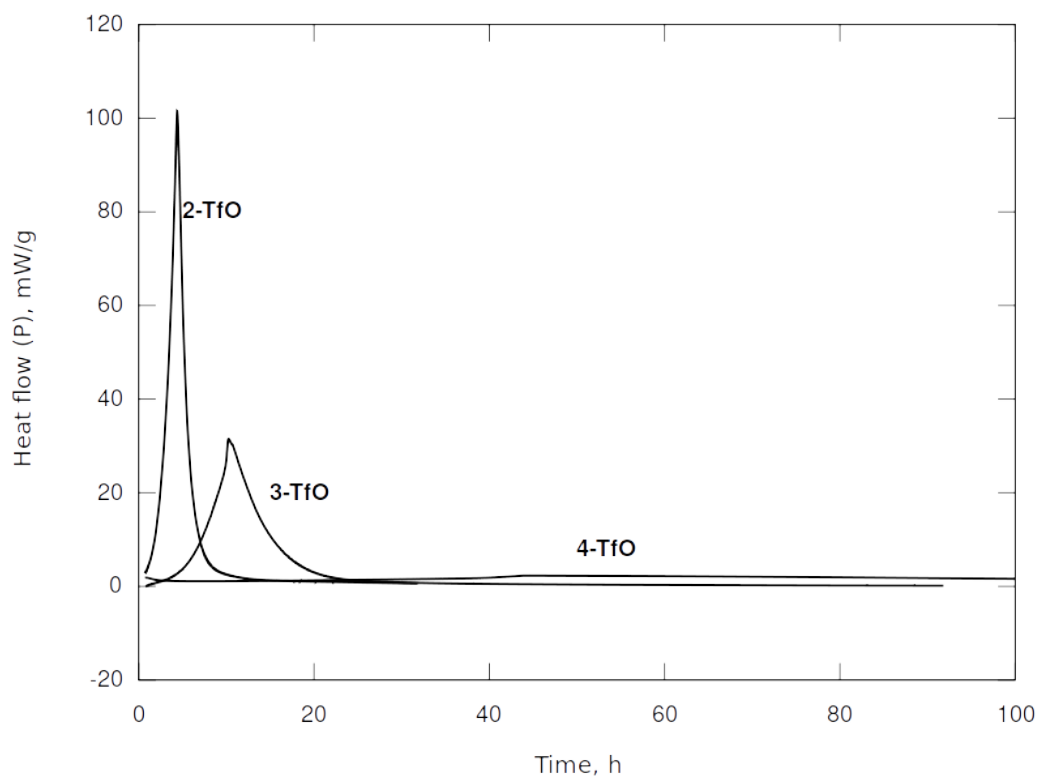


Рисунок Г.9 - Тепловой поток (P) при изотермическом разложении 2-, 3- и 4-нитробензолдiazоний трифлатов **2-TfO**, **3-TfO**, **4-TfO** при 85 °C

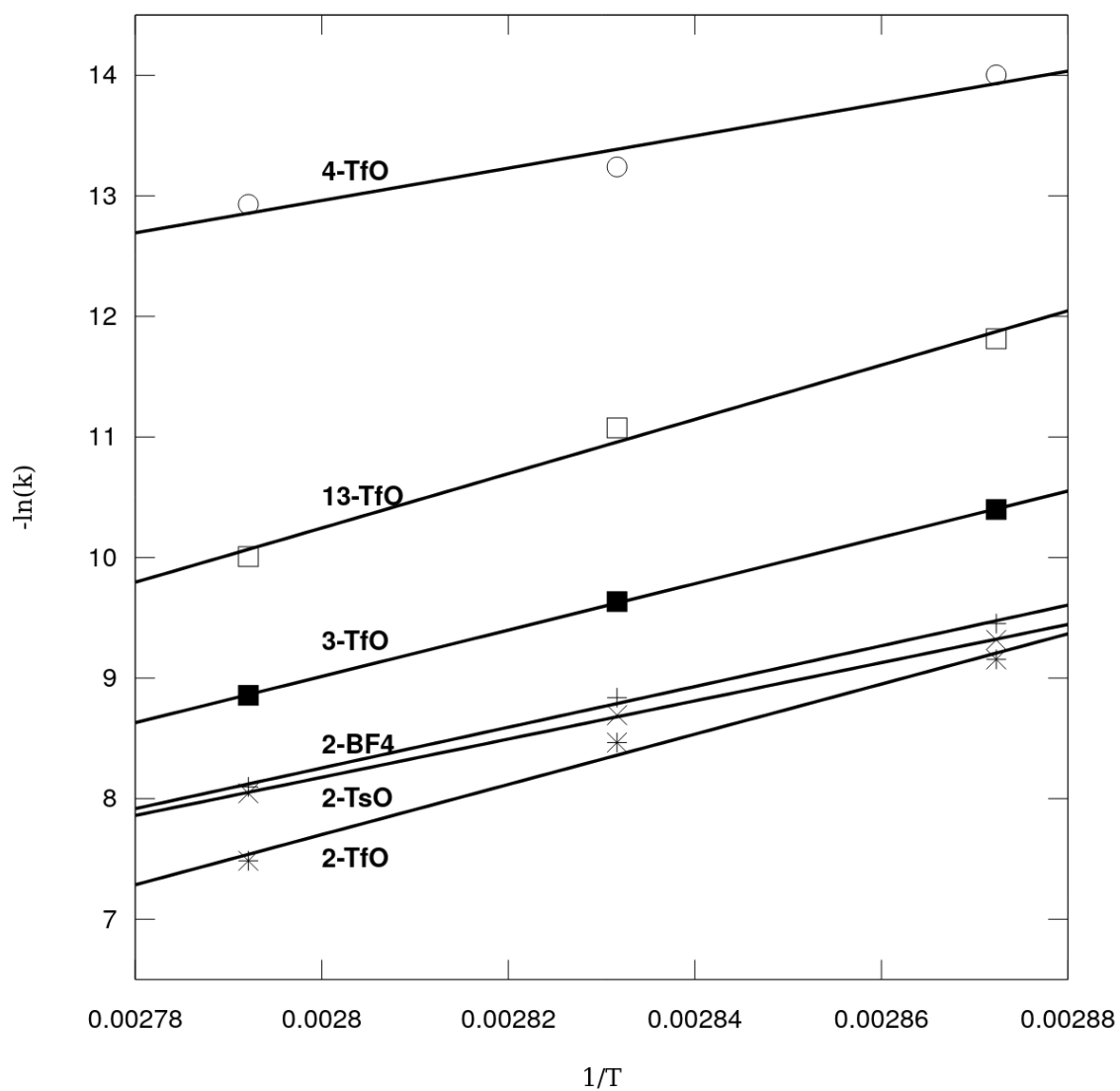


Рисунок Г.10 - Результаты аппроксимации температурной зависимости скорости реакций разложения ДС **4-TfO**, **3-TfO**, **2-TfO**, **13-TfO**, **2-TsO**, **2-BF4** уравнением Аррениуса

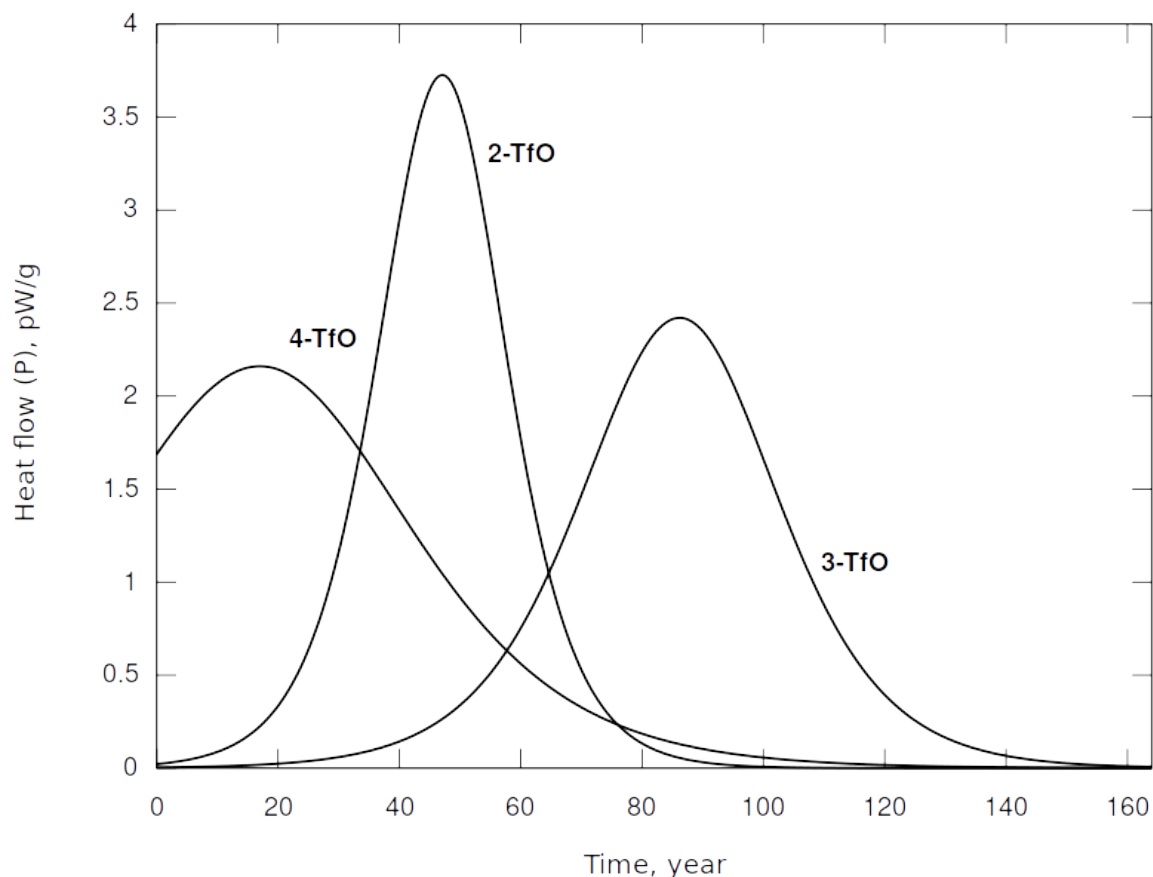


Рисунок Г.11 - Зависимость теплового потока (P) от времени, построенная при моделировании кинетических кривых разложения 2-, 3- и 4-нитробензолдiazоний трифлатов 4-TfO, 3-TfO, 2-TfO при 25 °C

Результаты моделирования и деконволюции экспериментальных кинетических кривых теплового потока в изотермических условиях

Деконволюцию проводили путем компьютерного моделирования комбинаций двух независимых и двух последовательных автокаталитических реакций при варьировании величин тепловых эффектов и кинетических параметров с минимизацией среднеквадратичного отклонения от экспериментальной кривой с помощью алгоритма Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno (BFGS) [213] реализованный в разработанной нами компьютерной программы [201], а также Nelder–Mead [214] методом реализованном в программном пакете статистического анализа и обработки R statistics [211]. Исходные значения для первого приближения были взяты из данных ТГА/ДСК, для эндотермической реакции. На рисунках Г.12-17 и в таблицах Г.2 и Г.3 приведены результаты деконволюции. Модель двух независимых автокаталитических процессов описывает экспериментальные зависимости более точно.

Таблица Г.2 - Результат деконволюции теплового потока изотермического разложения 2-нитробензолдiazоний трифлата 1a в рамках модели двух независимых автокаталитических процессов

T °C	k ₁	k ₂	C ₀₁	C ₀₂	dH ₁	dH ₂	Точность
75	0.5222	0.0480	0.00133	0.00304	48.5	-500.6	7.3·10 ⁻¹⁰
80	0.4046	0.0489	0.00111	0.00230	30.7	-441.0	7.1·10 ⁻⁹
85	0.9554	0.0611	0.00070	0.00272	32.5	-453.9	1.3·10 ⁻⁸

Таблица Г.3 - Результат деконволюции теплового потока изотермического разложения 2-нитробензолдiazоний трифлата 1a в рамках модели двух последовательных автокаталитических процессов

T °C	k ₁	k ₂	C ₀₁	C ₀₂	dH ₁	dH ₂	Точность
75	0.4679	0.0642	0.00191	0.00204	39.2	-520.7	1.1·10 ⁻⁹
80	0.5791	0.0435	0.00122	0.00263	36.7	-493.9	6.1·10 ⁻⁹
85	1.0512	0.0631	0.00075	0.00259	31.8	-483.4	1.3·10 ⁻⁸

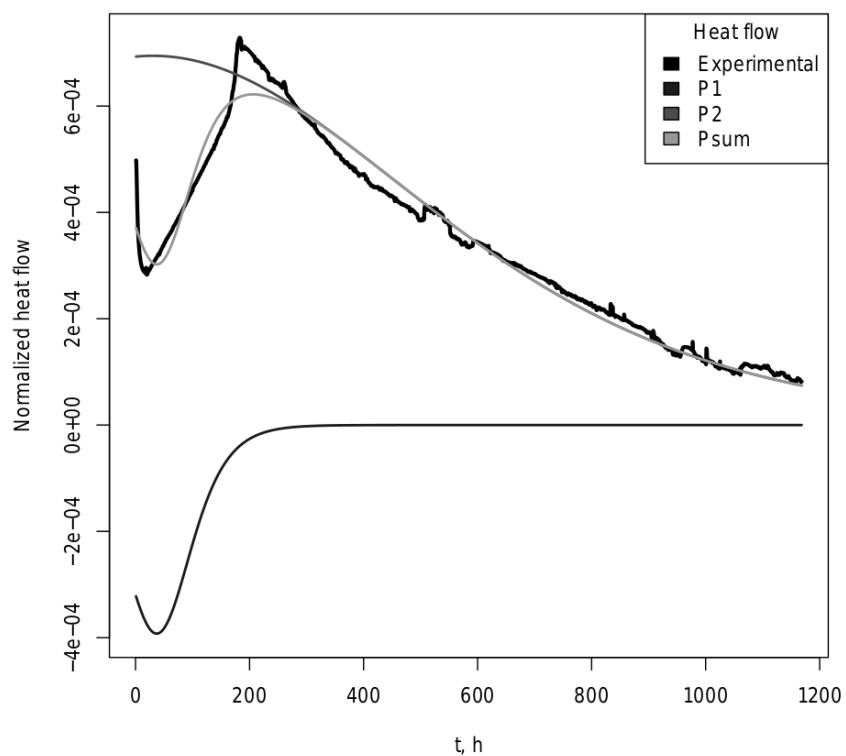


Рисунок Г.12 - Экспериментальная кривая и результат деконволюции теплового потока изотермического разложения 2-нитробензолдiazоний трифлата **4-TfO** при температуре 75 °C в рамках модели двух независимых автокаталитических процессов

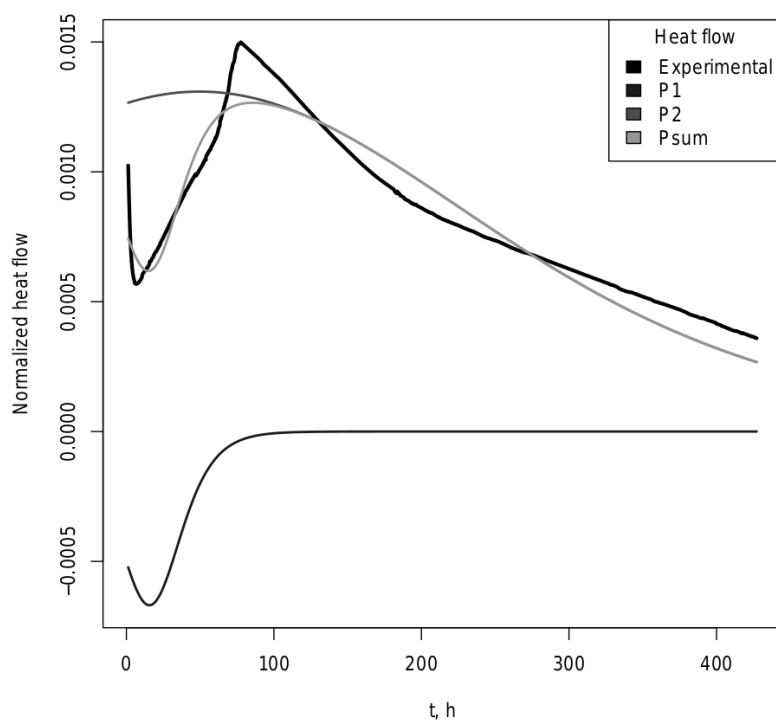


Рисунок Г.13 - Экспериментальная кривая и результат деконволюции теплового потока изотермического разложения 2-нитробензолдiazоний трифлата **4-TfO** при температуре 80 °C в рамках модели двух независимых автокаталитических процессов

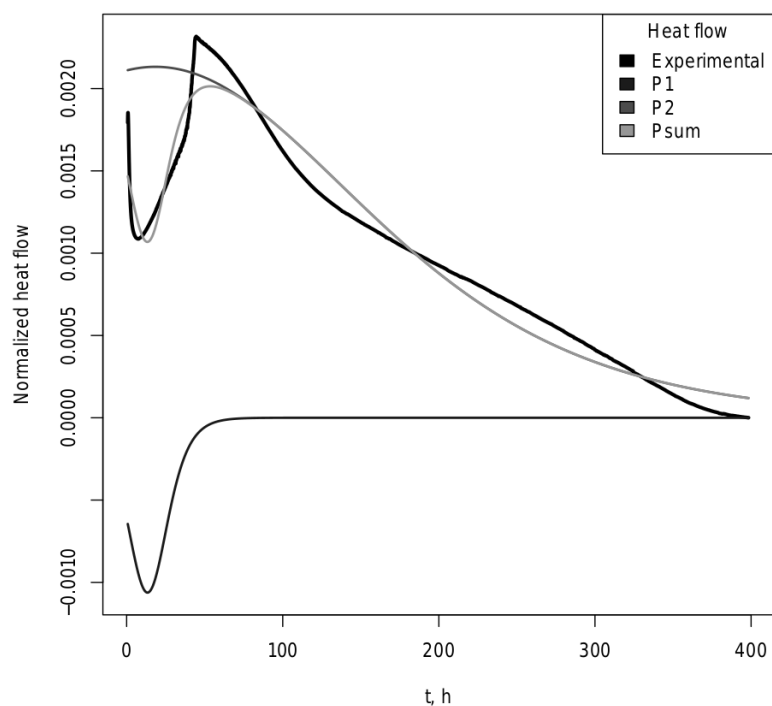


Рисунок Г.14 - Экспериментальная кривая и результат деконволюции теплового потока изотермического разложения 2-нитробензолдiazоний трифлата **4-TfO** при температуре 85 °C в рамках модели двух независимых автокаталитических процессов

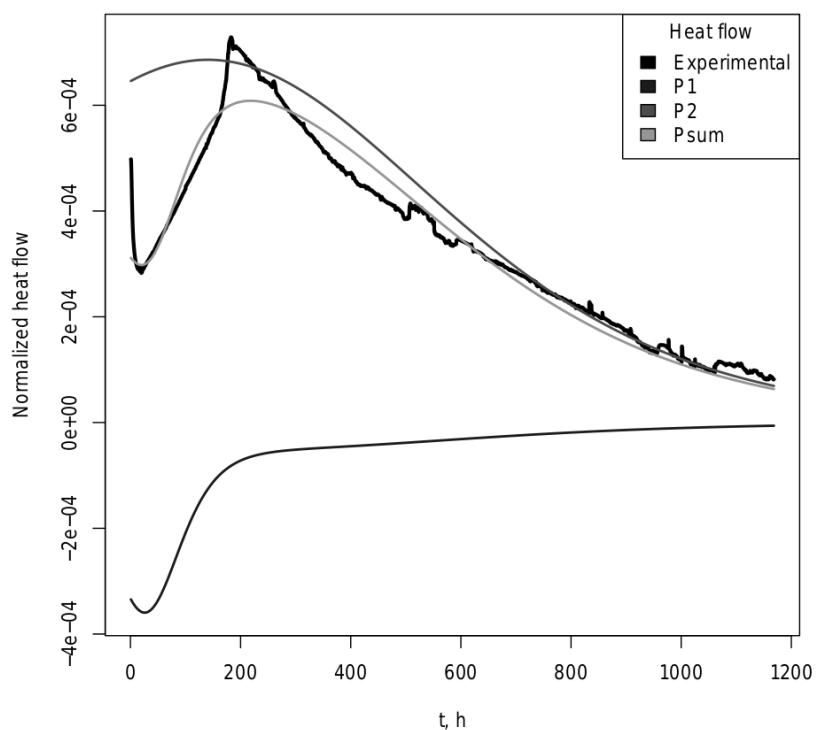


Рисунок Г.15 - Экспериментальная кривая и результат деконволюции теплового потока изотермического разложения 2-нитробензолдiazоний трифлата **4-TfO** при температуре 75 °C в рамках модели двух последовательных автокаталитических процессов

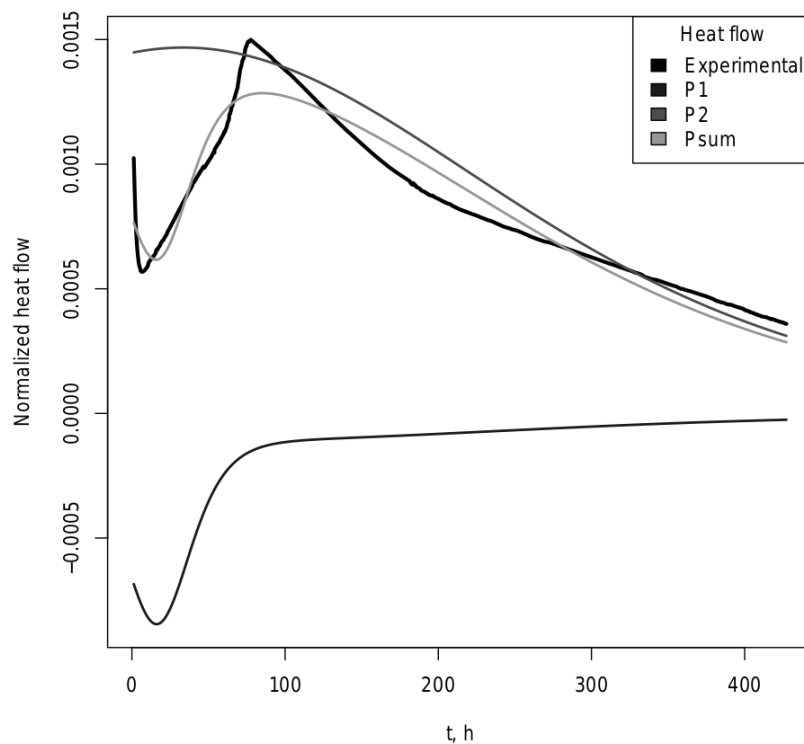


Рисунок Г.16 - Экспериментальная кривая и результат деконволюции теплового потока изотермического разложения 2-нитробензолдiazоний трифлата **1-TfO** при температуре 80 °C в рамках модели двух последовательных автокаталитических процессов

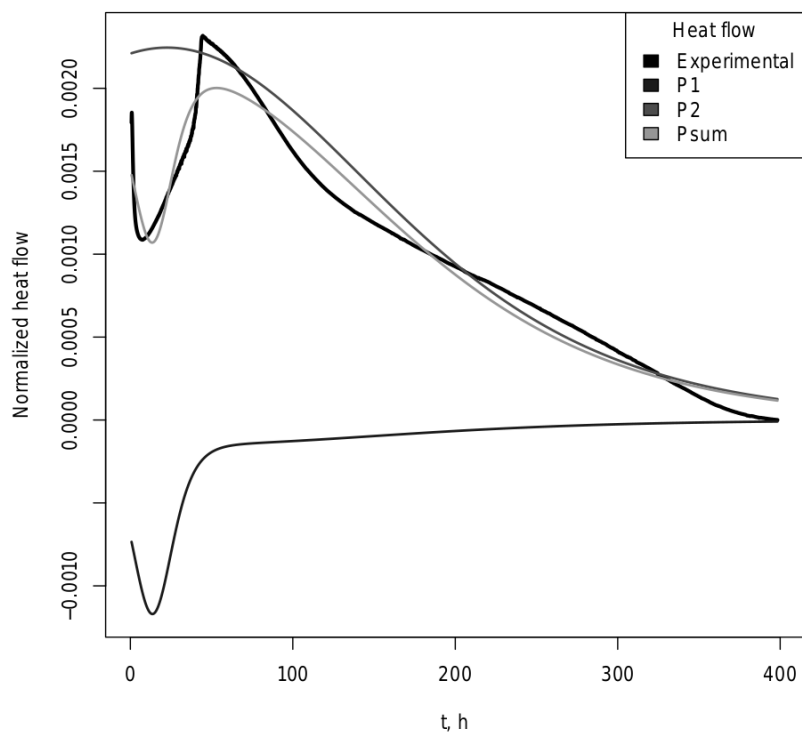
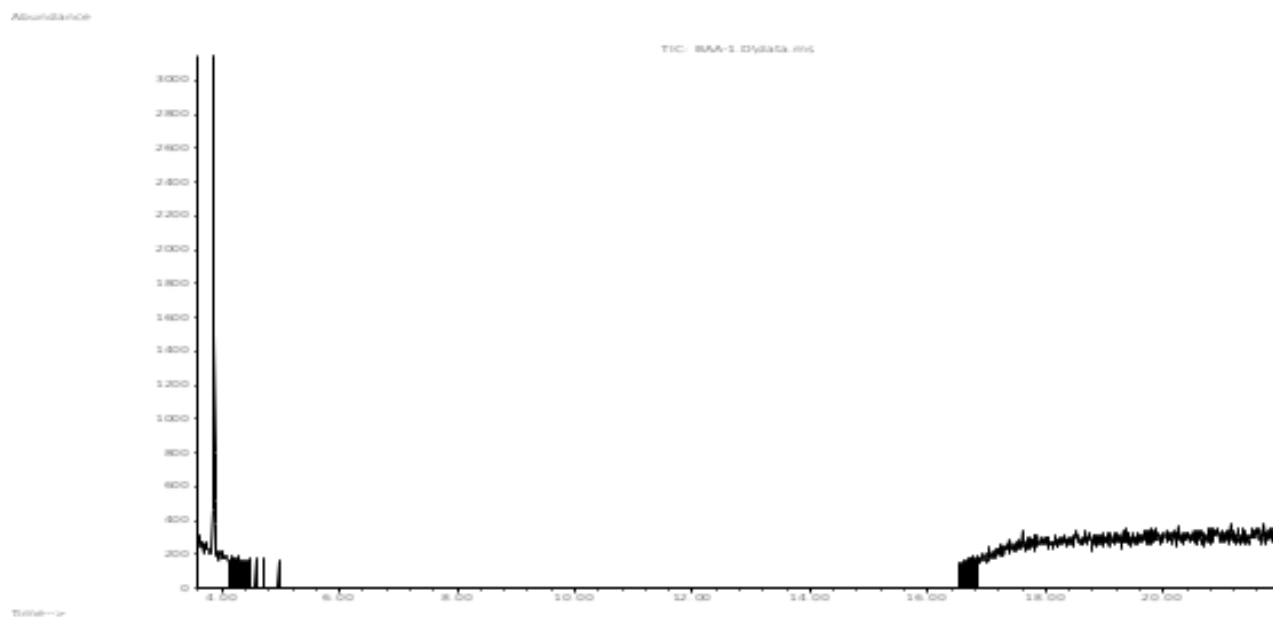
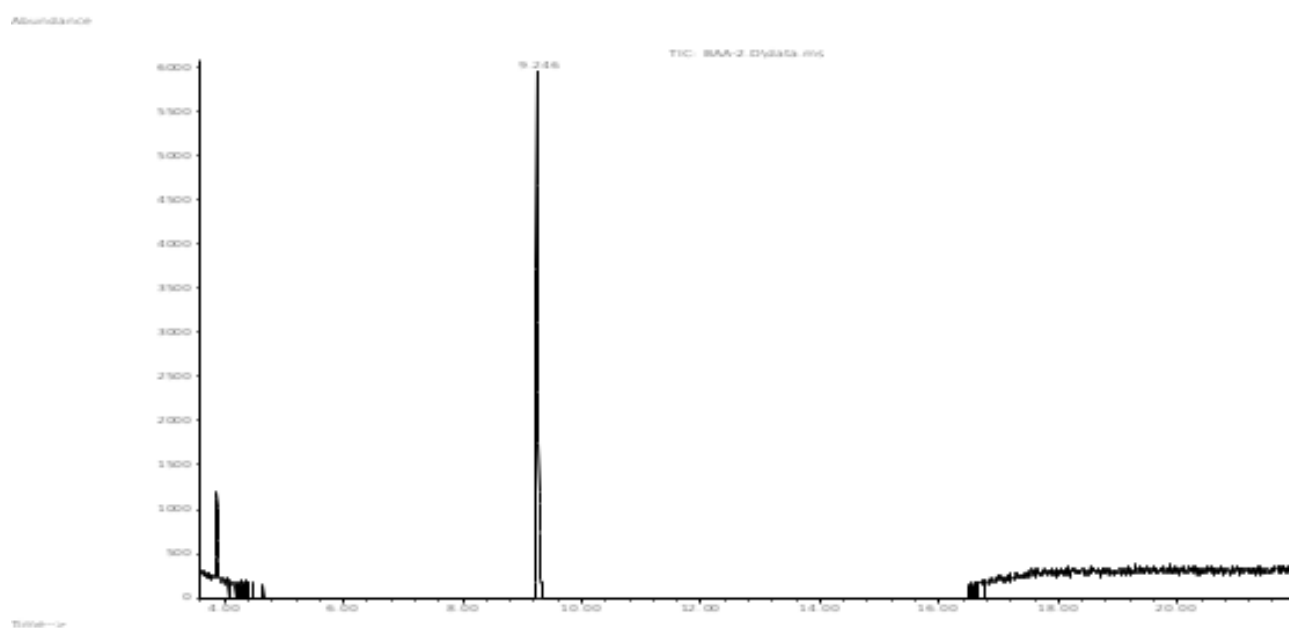


Рисунок Г.17 - Экспериментальная кривая и результат деконволюции теплового потока изотермического разложения 2-нитробензолдiazоний трифлата **4-TfO** при температуре 85 °C в рамках модели двух последовательных автокаталитических процессов

ГХ/МС Спектры продуктов разложения ДС

Рисунок Г.18 - Продукты разложения соли **4-TfO** по данным ГХ/МСРисунок Г.19 - Продукты разложения соли **3-TfO** по данным ГХ/МС. (Пик 9.246 мин. соответствует соединению $3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OSO}_2\text{CF}_3$, рисунок Г.24)

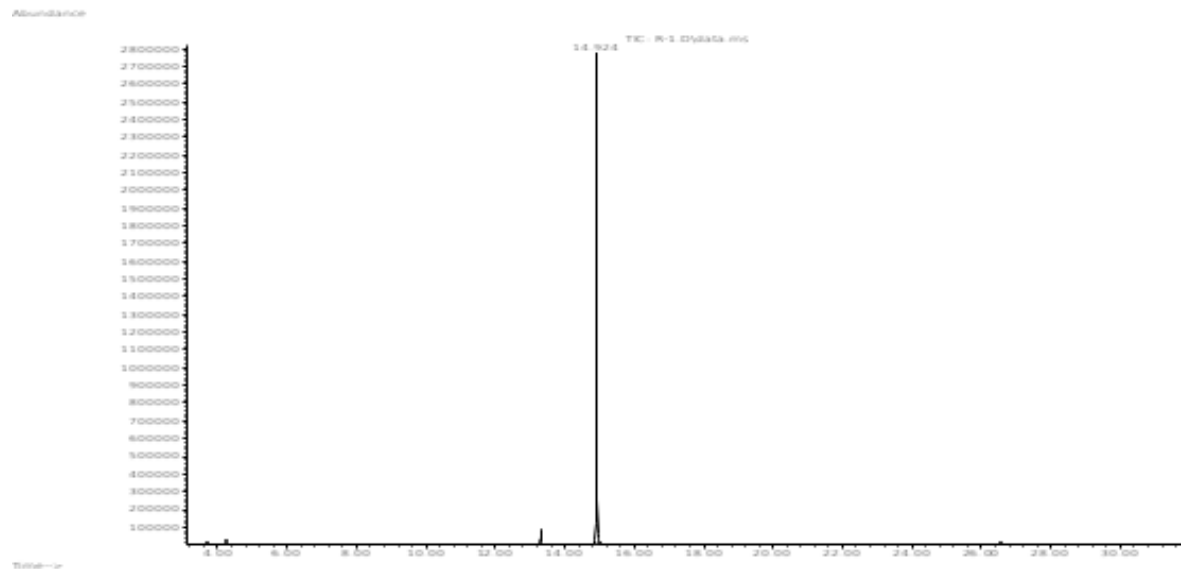


Рисунок Г.20 - Продукты разложения соли **2-TfO** по данным ГХ/МС. (Пик 13.314 мин. соответствует соединению $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OSO}_2\text{CF}_3$, 14.912 мин. 1-иод-4-нитробензолу рисунок Г.25)

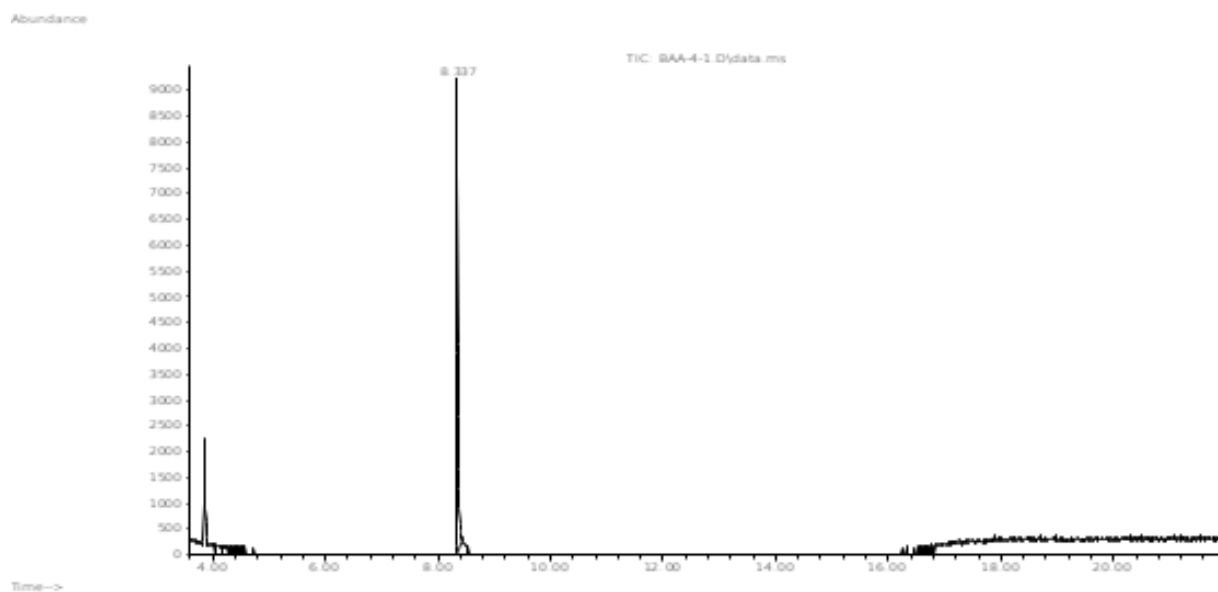


Рисунок Г.21 - Продукты разложения соли **13-TfO** по данным ГХ/МС. (Пик 8.337 мин. соответствует соединению $4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{OSO}_2\text{CF}_3$, рисунок Г.26)

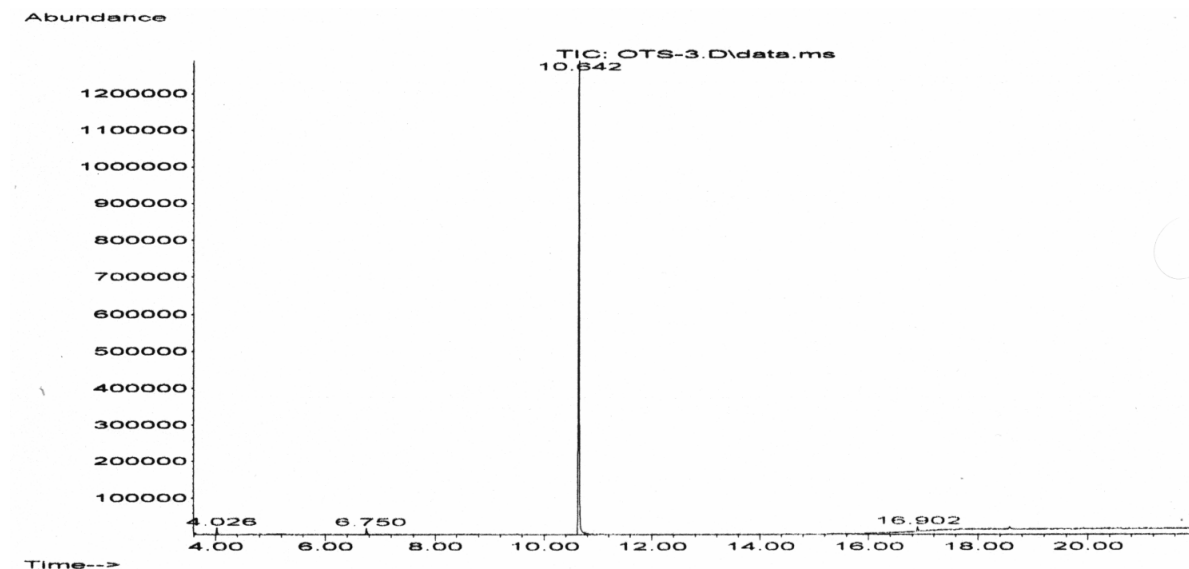


Рисунок Г.22 - Продукты разложения соли **2-TsO** по данным ГХ/МС. (Пик 6.750 мин. соответствует 1-фтор-4-нитробензолу, 10.642 мин. 1-иод-4-нитробензолу, рисунок Г.27)

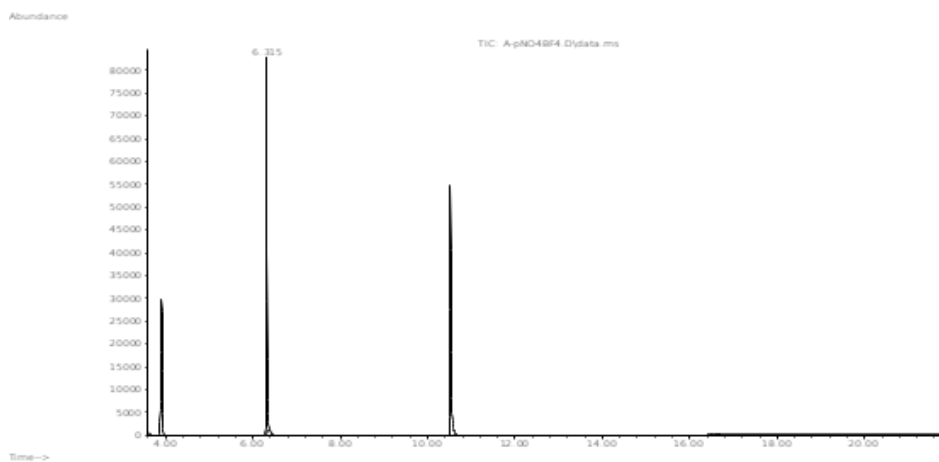


Рисунок Г.23 - Продукты разложения соли **2-BF4** по данным ГХ/МС. (Пик 6.307 мин. соответствует 1-фтор-4-нитробензолу, 10.515 мин. 1-иод-4-нитробензолу, рисунок Г.28)

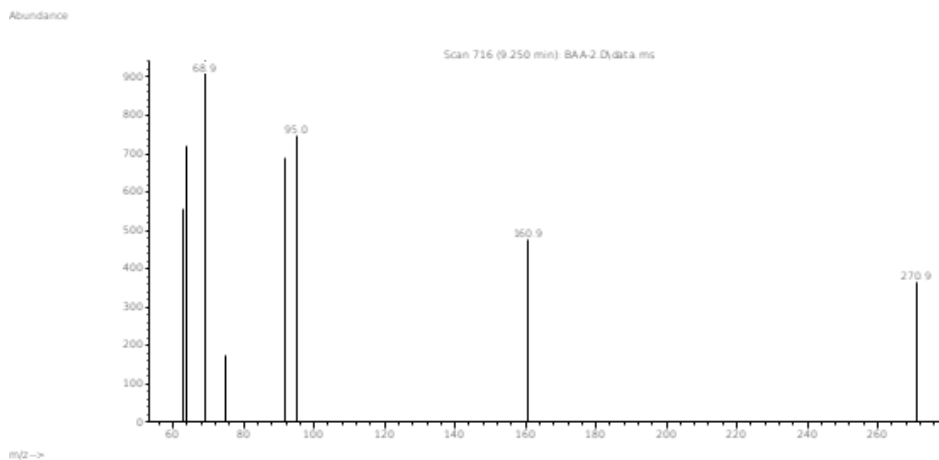


Рисунок Г.24 - Основной продукт разложения соли **3-TfO** по данным ГХ/МС, совпадает со спектром 3-NO₂C₆H₄OSO₂CF₃ M/Z: 271, 161, 95, 92, 69, 64

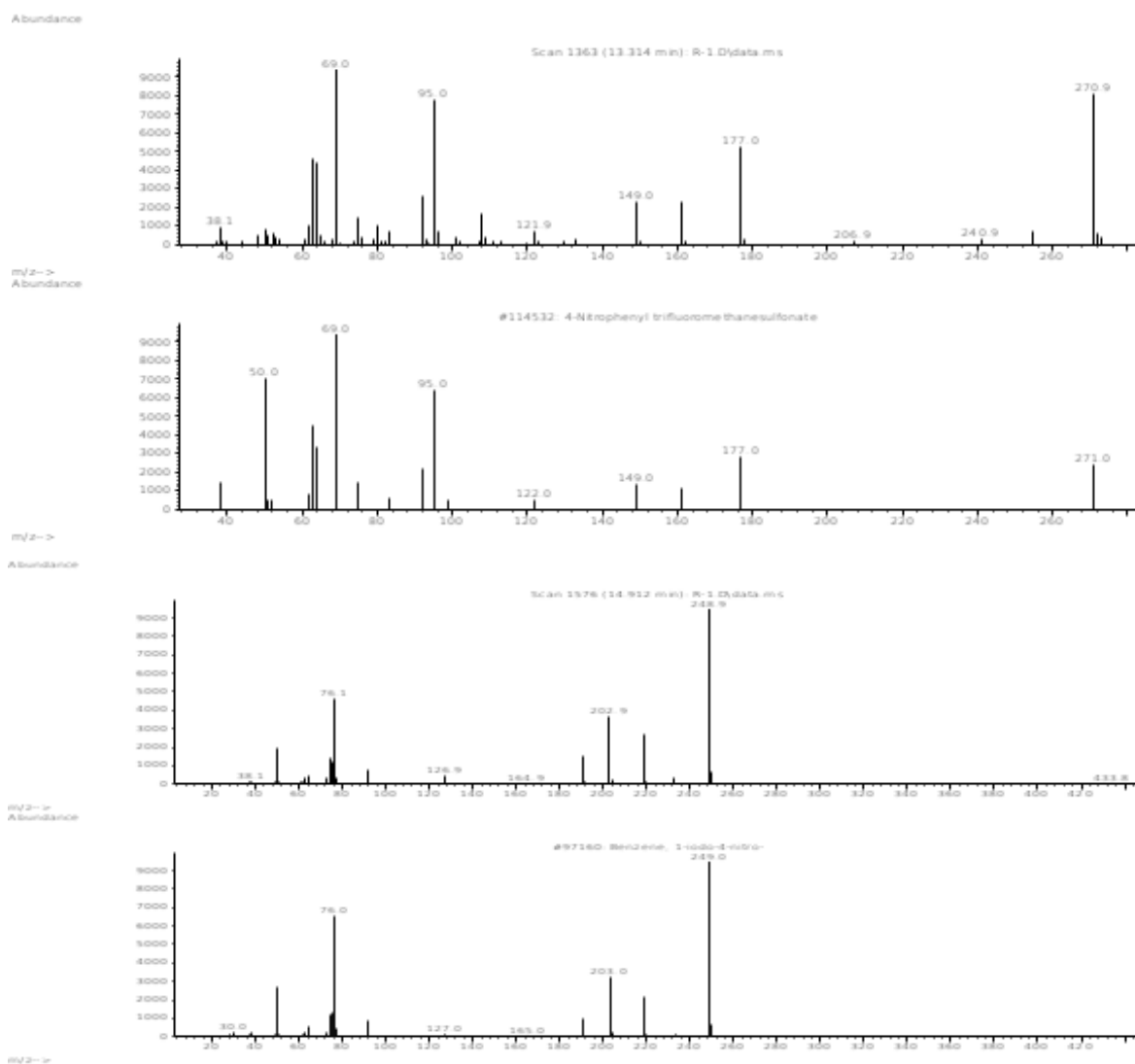


Рисунок Г.25 - Основные продукты разложения соли **2-TsO** по данным ГХ/МС, совпадают со спектрами нитробензола М/З: 123, 77, 51 и 1-иод-4-нитробензола М/З: 249, 203, 76, 50

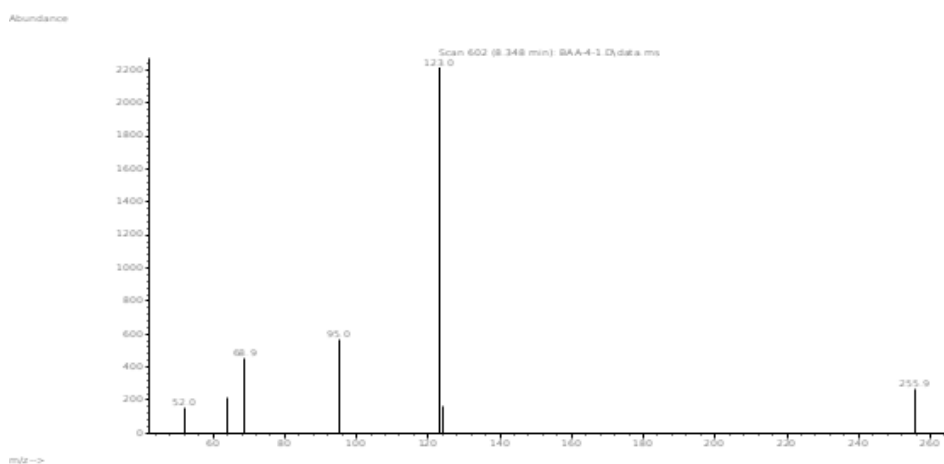


Рисунок Г.26 - Основной продукт разложения соли **13-TfO** по данным ГХ/МС, совпадает со спектром 3-MeOC₆H₄OSO₂CF₃ М/З: 256, 123, 69, 52

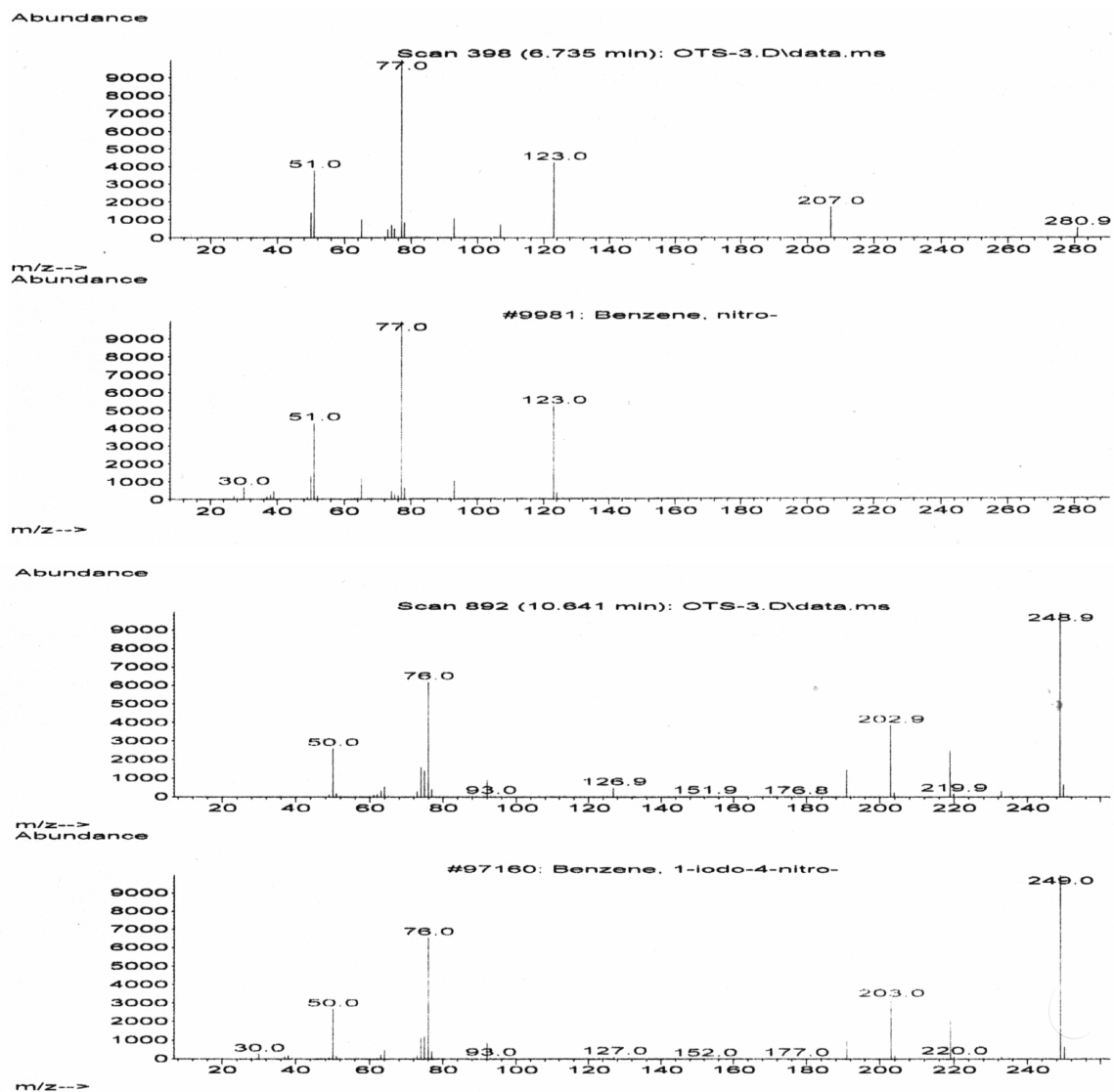


Рисунок Г.27 - Основные продукты разложения соли **2-TsO** по данным ГХ/МС, совпадают со спектрами нитробензола М/З: 123, 77, 51 и 1-иод-4-нитробензола М/З: 249, 203, 76, 50

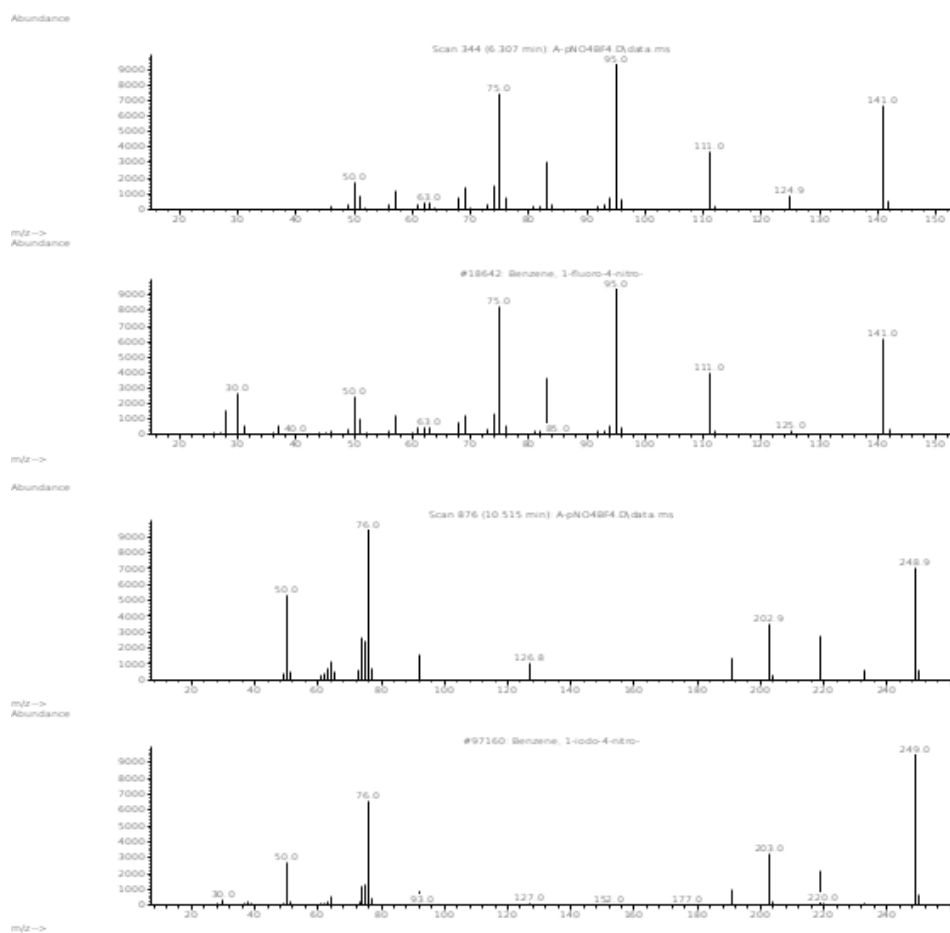


Рисунок Г.28 - Основные продукты разложения соли **2-BF₄** по данным ГХ/МС, совпадают со спектрами 1-фтор-2-нитробензола M/Z: 141, 111, 95, 75, 50 и 1-иод-4-нитробензола M/Z: 249, 203, 76

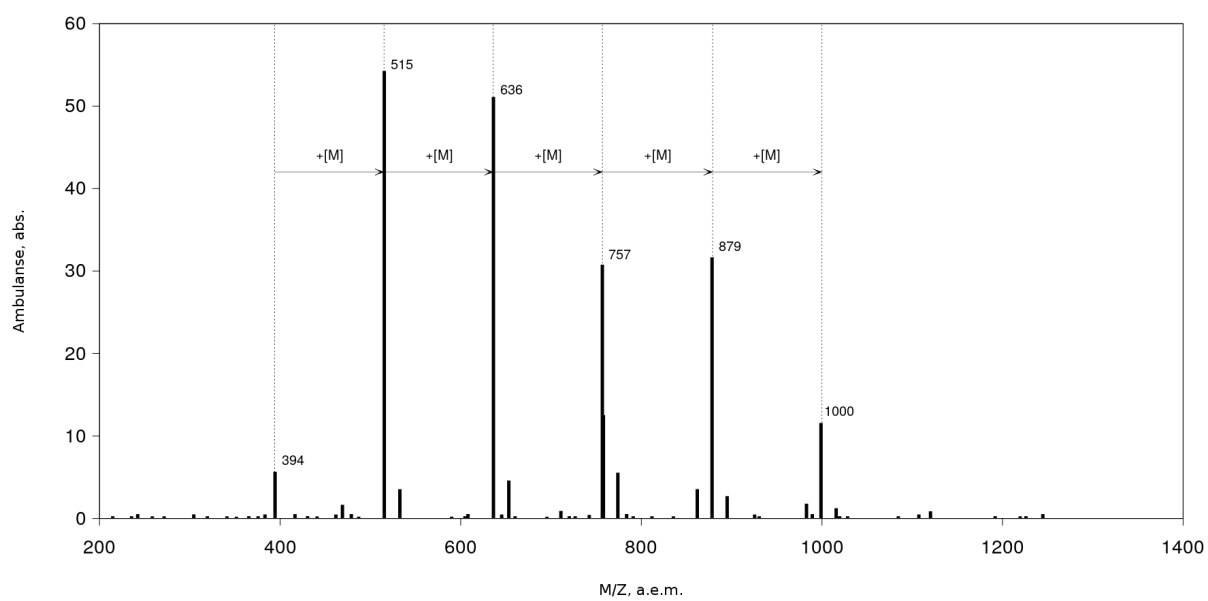
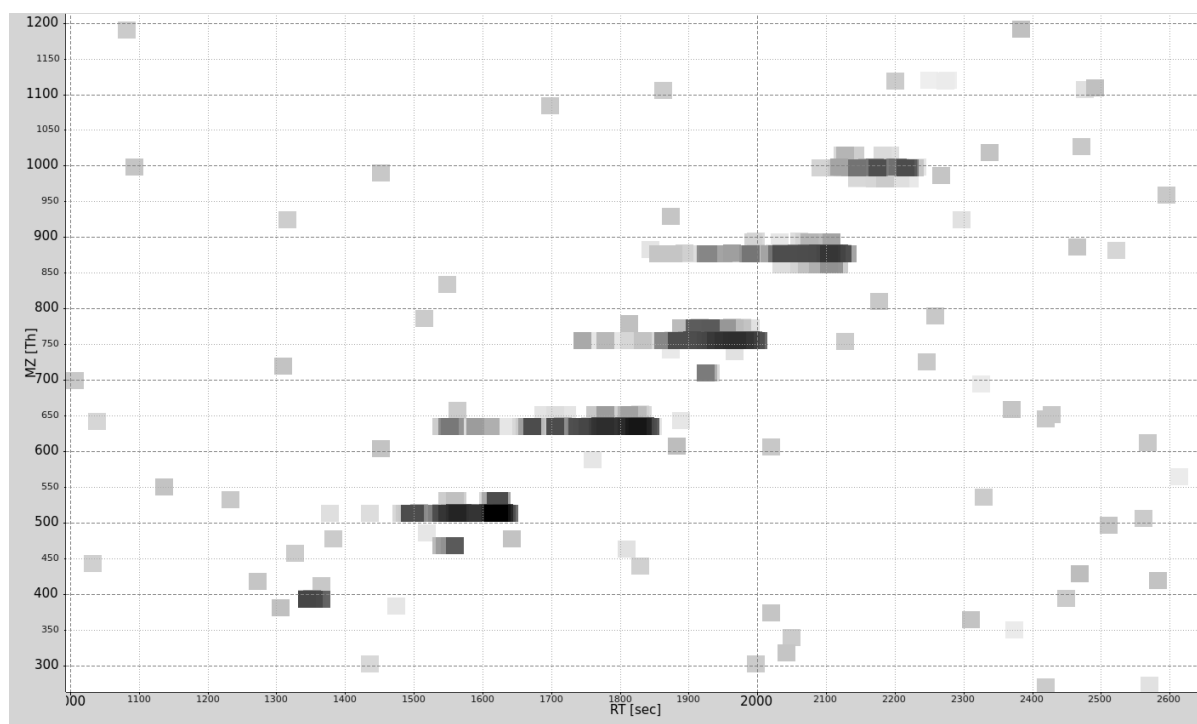


Рисунок Г.29 - Хроматограмма и продукты разложения ДС **4-TfO** на основе ВЭЖХ/МС данных (APCI, Positive mode), $M=\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3$

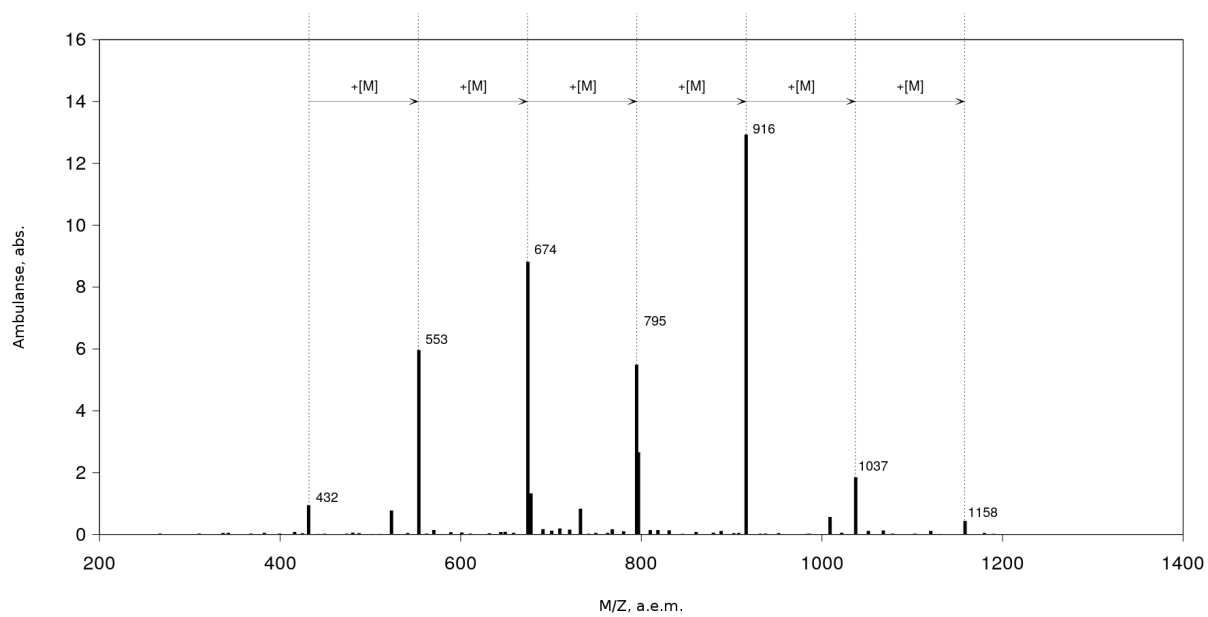
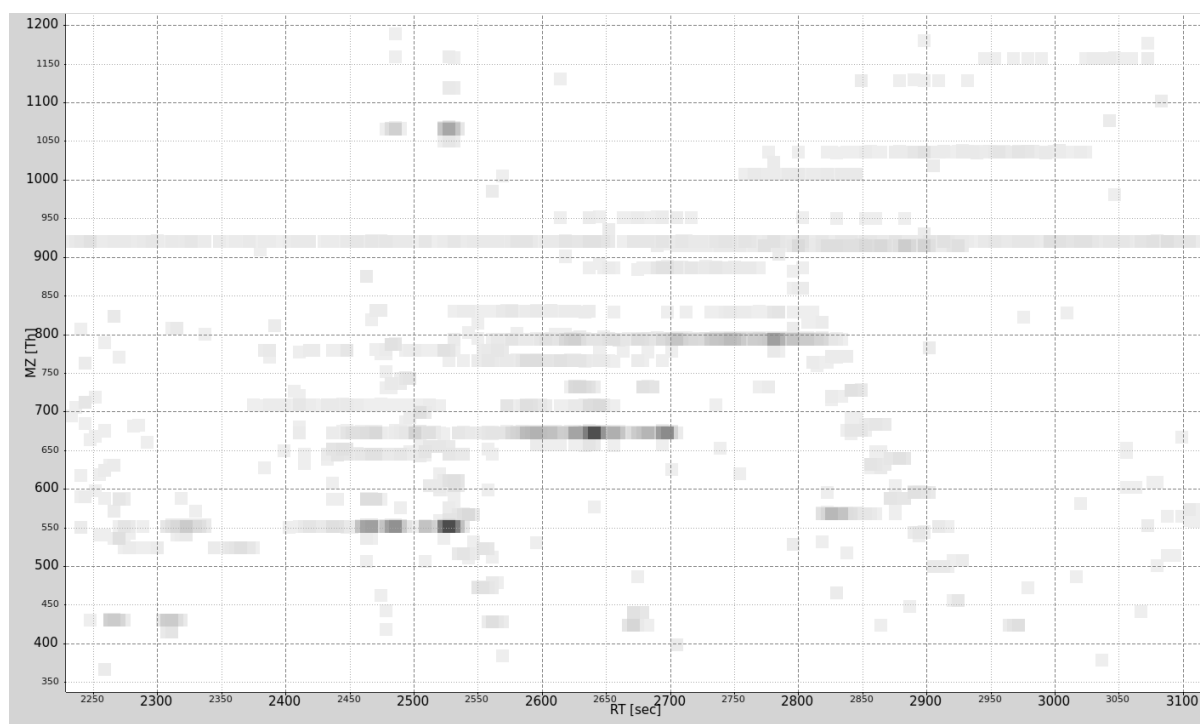


Рисунок Г.30 - Хроматограмма и продукты разложения ДС **4-TfO** на основе ВЭЖХ/МС данных (ESI, Positive mode), $M=\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3$

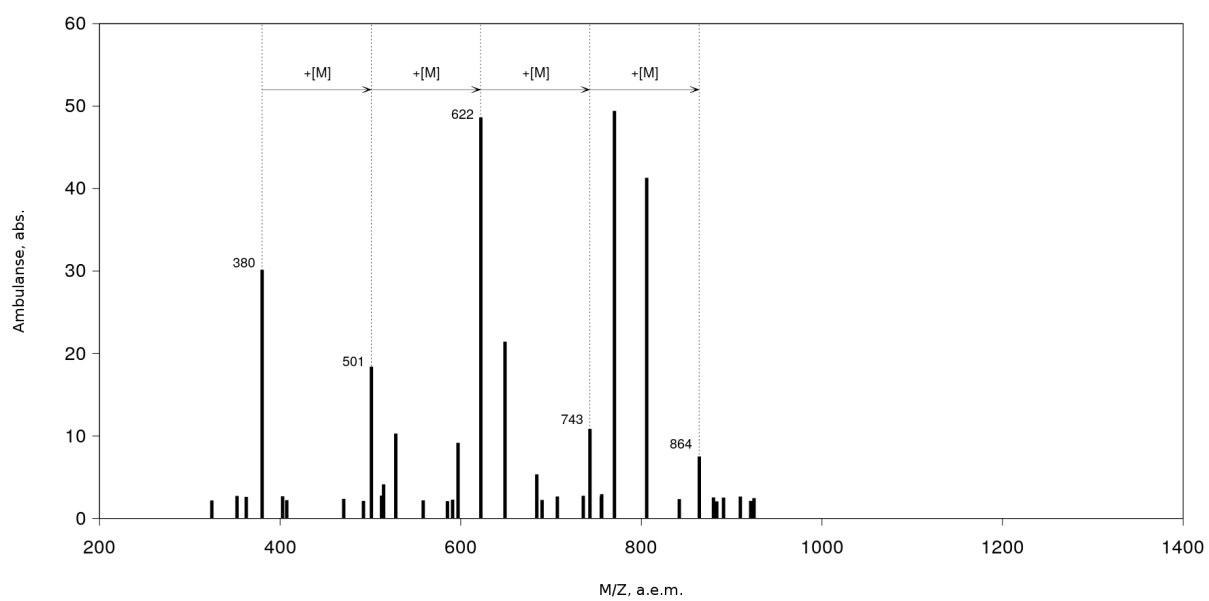
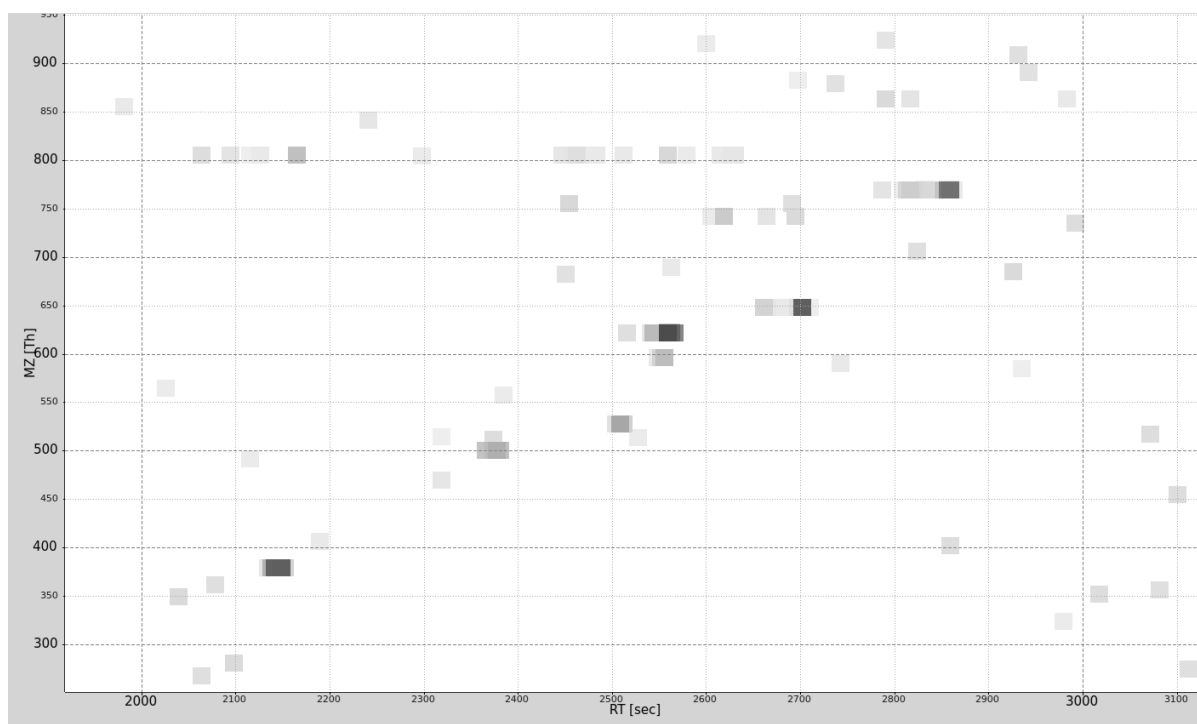


Рисунок Г.31 - Хроматограмма и продукты разложения ДС **4-TfO** на основе ВЭЖХ/МС данных (ESI, Negative mode), $M=\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3$

Таблица Г.4 - Основные пики, наблюдаемые на ВЭЖХ/МС хроматограммах продуктов разложения 2-нитробензолдiazоний трифлата **4-TfO**

Источник / режим ионизации	M/Z	Соединение
ESI / Pos	74.1; 297.1; 520.2; 743.2	Полимерная цепочка P1 с шагом 223, возможно, $[\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SCF}_3]$
ESI / Pos	432.1; 553.1; 674.1; 795.1; 916.1; 1037.1; 1158.1	Полимерная цепочка P2 с шагом 121, $[\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2]$
ESI / Pos	525.1; 646.1; 767.1; 888.1; 1009.1; 1130.1	Полимерная цепочка P3 с шагом 121, $[\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2]$ Различия между P2 и P3 - 28, соответствует отщеплению молекулярного азота
ESI / Pos	588.2; 710.1; 831.2; 952.2; 275.1; 785.8; 915.2; 1087.1	Полимерная цепочка P4 с шагом 121, $[\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2]$
APCI / Pos	394.0; 515.0; 635.9; 756.9; 877.8; 998.8; 1119.7	Полимерная цепочка P5 с шагом 121, $[\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2]$
APCI / Pos	597.3; 875.4; 877.4; 879.4	
ESI / Neg	380.1; 501.1; 622.1; 743.1; 864.1	Полимерная цепочка P6 с шагом 121, $[\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2]$
ESI / Neg	528.0; 649.1; 770.1; 891.1	Полимерная цепочка P7 с шагом 121, $[\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2]$
ESI / Neg	149.0	TfO^-
ESI / Neg	276.8; 320.9; 436.7; 563.6; 936.2	

Режим ионизации: Pos – положительная; Neg – отрицательная. M/Z – соотношение массы к заряду.

Таблица Г.5 - Термодинамические параметры реакций разложения ДС **4-TfO**, **3-TfO**, **2-TfO**, **13-TfO**, **2-TsO** и **2-BF₄**, рассчитанные методом RB3LYP/aug-cc-pVDZ

№	Реакция	ΔG_{25} , кДж/моль	ΔH_{25} , кДж/моль	$\Delta S^*_{298.15}$, кДж/моль
1	$2\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{TfO}^- \rightarrow 2\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OTf} + \text{N}_2$	-268.6	-230.1	38.5
2	$3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{TfO}^- \rightarrow 3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OTf} + \text{N}_2$	-282.4	-242.8	39.6
3	$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{TfO}^- \rightarrow 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OTf} + \text{N}_2$	-287.6	-248.0	39.6
4	$4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{TfO}^- \rightarrow 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{OTf} + \text{N}_2$	-238.1	-200.5	37.7
5	$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{TsO}^- \rightarrow 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OTs} + \text{N}_2$	-328.4	-283.9	44.6
6	$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{BF}_4^- \rightarrow 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F} + \text{BF}_3 + \text{N}_2$	-276.2	-188.4	87.9
6a	$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{BF}_4^- \rightarrow 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{F}^- + \text{BF}_3$	76.2	124.6	48.5
6b	$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{F}^- \rightarrow 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F} + \text{N}_2$	-352.3	-312.9	39.4

Приложение Д

Методика синтеза 1-TfO

В 6 мл ледяной уксусной кислоты растворяли 0.5 мл (1.2 ммоль) трифторметансульфокислоты и 1.0 ммоль анилина. К раствору при перемешивании по каплям прибавляли 1 ммоль бутилнитрита при температуре 0-5 °С. Затем, при охлаждении по каплям прибавляли 0.6 мл бутилнитрита. Реакционную массу перемешивали при 10-15 °С в течение 10-20 мин до исчезновения пятна анилина на ТСХ (элюент гексан-этилацетат 3:2). К реакционному раствору прибавляли 100-150 мл эфира, отфильтровывали осадок соли **1-TfO**, промывали эфиром и высушивали в вакууме при комнатной температуре 48 часов.

Методика синтеза 2-TsO

В 5 мл ледяной уксусной кислоты растворяли 0.928 г (5.4 ммоль) *n*-толуолсульфонокислоты и 0.553 г (4.0 ммоль) *n*-нитроанилина. К раствору при перемешивании по каплям прибавляли 0.6 мл (4.8 ммоль) бутилнитрита при температуре 0-5 °С. Реакционную массу перемешивали при 10-15 °С в течение 20 мин до исчезновения пятна анилина на ТСХ (элюент гексан-этилацетат 3:2). К реакционному раствору прибавляли 200 мл эфира, отфильтровывали осадок соли **2-TsO**, промывали эфиром и высушивали в вакууме при комнатной температуре 48 часов. Выход 1.4 г (90%), $T_{пл}$ 132 °С. 1H ЯМР (300 МГц, DMSO- d_6), 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). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО), δ , ppm: 20.84, 121.96, 125.57, 126.05, 128.18, 134.59, 137.85, 145.55, 153.22.

Характеристики полученных солей

бензолдiazоний трифторметансульфонат (1-TfO): Светло серый порошок; Выход 246 мг (97%); $T_{пл}$ 88-89 °С. 1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6): δ = 8.66 (d, J = 8.1 Hz, 2H, CH_{Ar}), 8.25-8.20 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.98-7.93 (m, 2H, CH_{Ar}), ppm. ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6): δ = 141.2 (CH_{Ar}), 132.9 (CH_{Ar}), 131.5 (CH_{Ar}), 120.9 (q, J = 319.6 Hz, CF_3), 116.1 ($C_{Ar}-N_2^+$) ppm. IR (KBr): 2297 cm^{-1} .

2-нитробензолдiazоний трифторметансульфонат (4-TfO). Белый порошок; Выход 281 мг (94%), $T_{пл}$ 110 °С. 1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6): δ = 9.12 (d, J = 8.1 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.79 (d, J = 8.1 Hz, 1H, CH_{Ar}), 8.56-8.51 (m, 1H, CH_{Ar}), 8.39-8.44 (m, 1H, CH_{Ar}) ppm. ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6): δ = 144.5 ($C_{Ar}-NO_2$), 136.6 (CH_{Ar}), 128.1 (CH_{Ar}), 122.8 (CH_{Ar}), 120.6 (q, J = 320.0 Hz, CF_3), 118.5 (CH_{Ar}), 111.1 ($C_{Ar}-N_2^+$) ppm. IR (KBr): 2359 cm^{-1} . CHNS-анализ: вычислено для

$C_7H_4F_3N_3O_5S$: C, 28.10; H, 1.35; N, 14.04; S, 10.72; F, 19.05. Найдено: C, 28.09; H, 1.32; N, 13.89; S, 10.85; F, 19.40.

3-нитробензолдiazоний трифторметансульфонат (3-TfO). Белый порошок; Выход 293мг (98%), $T_{пл}$ 108-109 °C. 1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ =9.60 (s, 1H, CH_{Ar}), 9.03-8.99 (m, 2H, CH_{Ar}), 8.27-8.23 (m, 1H, CH_{Ar}) ppm. ^{13}C NMR (100.5 MHz, DMSO- d_6): δ = 148.1 ($C_{Ar}-NO_2$), 138.3 (CH_{Ar}), 135.5 (CH_{Ar}), 132.2 (CH_{Ar}), 128.5 (CH_{Ar}), 121.1 (q, J = 245.0 Hz, CF_3), 118.7 ($C_{Ar}-N_2^+$) ppm. IR (KBr): 2294 cm^{-1} . CHNS-анализ: вычислено для $C_7H_4F_3N_3O_5S$: C, 28.10; H, 1.35; N, 14.04; S, 10.72. Найдено C, 28.29; H, 1.57; N, 14.16; S, 10.58.

4-нитробензолдiazоний трифторметансульфонат (2-TfO). Белый порошок; Выход 284мг (95%), $T_{пл}$ 104 °C. 1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ = 8.93 (d, J = 9.2 Hz, 2H, CH_{Ar}), 8.71 (d, J = 9.7 Hz, 2H, CH_{Ar}) ppm. ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6): δ = 153.2 ($C_{Ar}-NO_2$), 136.2 (CH_{Ar}), 134.5 (CH_{Ar}), 126.0 (CH_{Ar}), 120.0 (q, J = 320.0 Hz, CF_3), 121.8 ($C_{Ar}-N_2^+$) ppm. IR (KBr): 2303 cm^{-1} .

4-метоксибензолдiazоний трифторметансульфонат (13-TfO). Светло серый порошок; Выход 241мг (85%); $T_{пл}$ 94-97 °C. 1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6): δ = 8.55 (d, J = 9.0 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.47 (d, J = 9.0 Hz, 2H, CH_{Ar}), 4.04 (s, 3H, OCH_3) ppm. ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6): δ = 168.9 ($C_{Ar}-OCH_3$), 136.2 (CH_{Ar}), 120.7 (q, J = 320.0 Hz, CF_3), 118.6 (CH_{Ar}), 103.3 ($C_{Ar}-N_2^+$), (OCH_3) ppm. IR (KBr): 2249 cm^{-1} .

4-карбоксибензолдiazоний трифторметансульфонат (10-TfO). Белый порошок; Выход 295мг (99%), $T_{пл}$ 118 °C. 1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6): δ = 8.77 (d, J = 8.4 Hz, 2H, CH_{Ar}), 8.41 (d, J = 8.4 Hz, 2H, CH_{Ar}) ppm. ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6): δ = 164.9 (CO_2H), 140.8 ($C_{Ar}-CO_2H$), 133.2 (CH_{Ar}), 131.4 (CH_{Ar}), 120.7 (q, J = 245.0 Hz, CF_3), 119.7 ($C_{Ar}-N_2^+$) ppm. IR (ATR): 2297 cm^{-1} . CHNS-анализ: вычислено для $C_8H_5F_3N_2O_5S$: C, 32.22; H, 1.69; N, 9.39; S, 10.75. Найдено C, 32.26; H, 1.77; N, 9.42; S, 10.81.