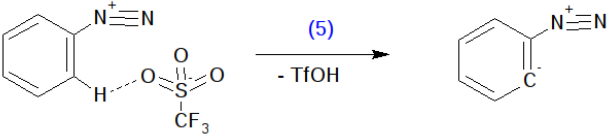
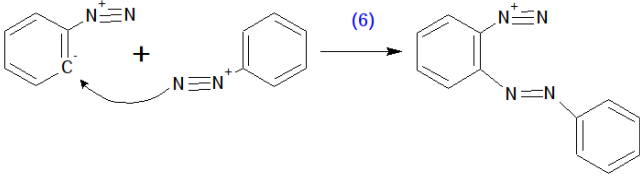
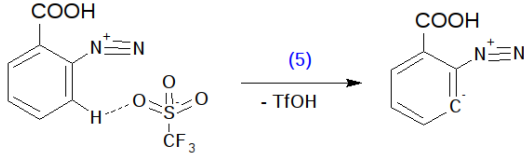
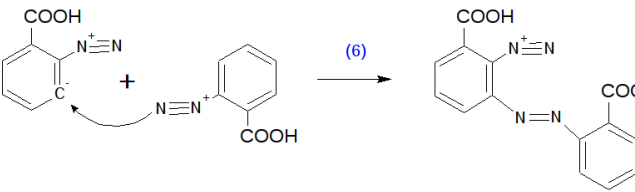
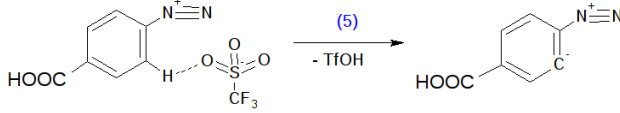
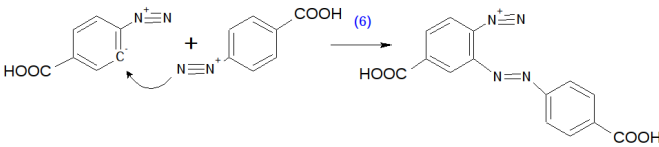
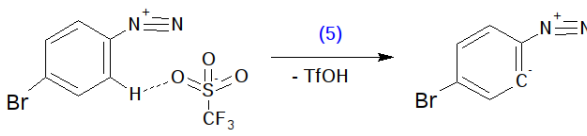
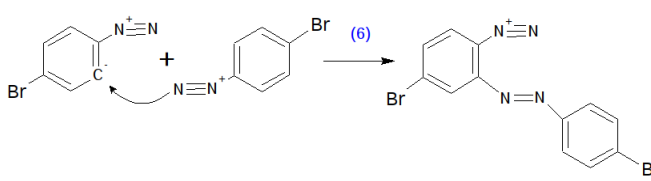
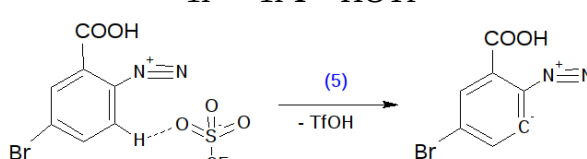
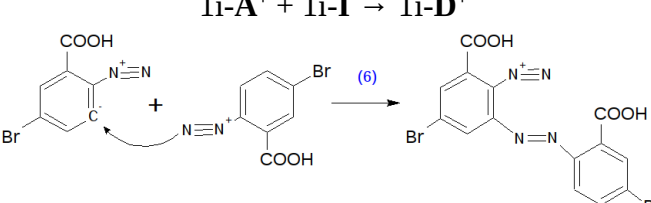
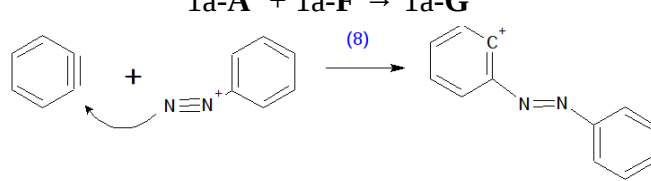
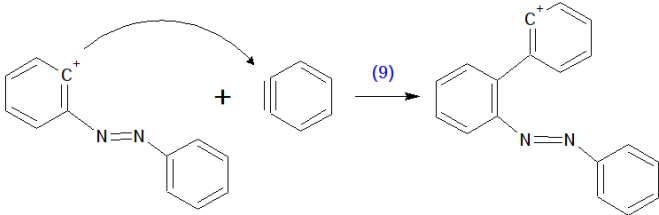
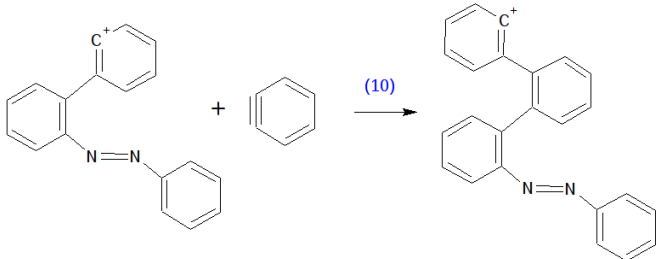
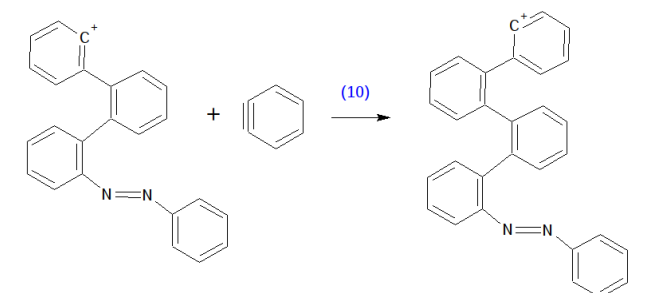
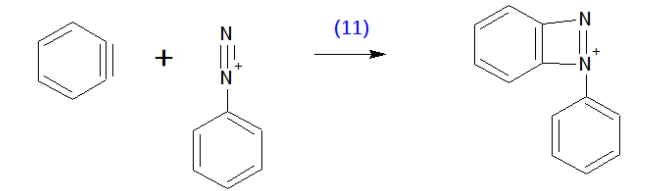
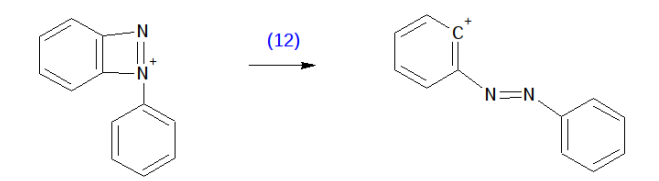
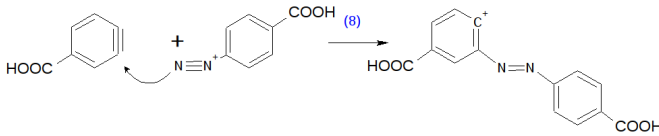
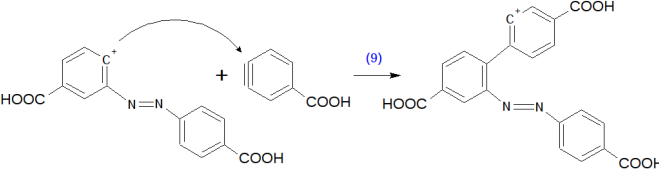
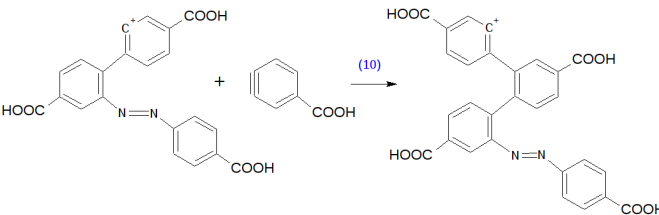
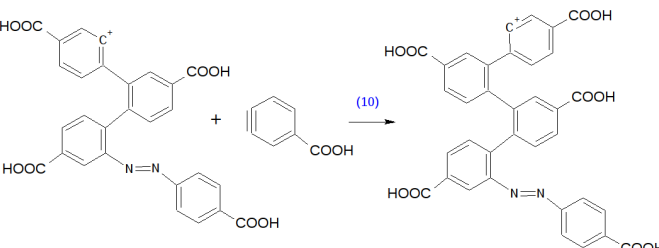
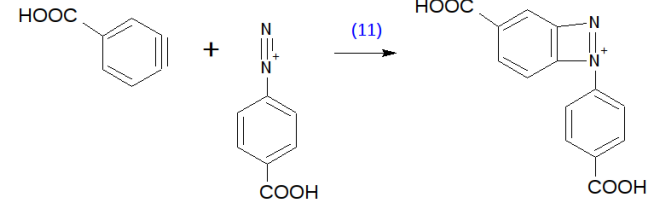
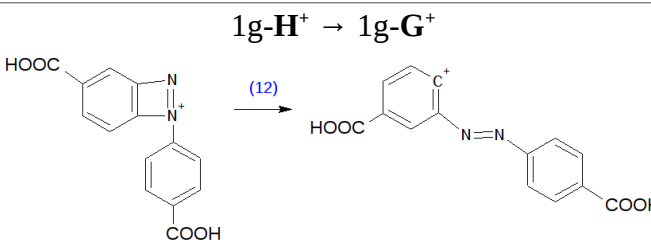


№	Reaction	$\Delta E$ , kJ/mol	$\Delta G^{298}$ , kJ/mol	$\Delta H^{298}$ , kJ/mol	$\Delta S^{298}$ , kJ/mol
Схема 5 для (1a)					
1	$1a \rightarrow 1a-I + HOTf$ 	227	167	216	49
2	$1a-A^+ + 1a-I \rightarrow 1a-D^+$ 	-346	-277	-333	-55
Схема 5 для (1f)					
3	$1f \rightarrow 1f-I + HOTf$ 	226	165	215	49
4	$1f-A^+ + 1f-I \rightarrow 1f-D^+$ 	-318	-247	-305	-58
Схема 5 для (1g)					
5	$1g \rightarrow 1g-I + HOTf$ 	230	171	219	48
6	$1g-A^+ + 1g-I \rightarrow 1g-D^+$ 	-341	-272	-328	-56

№	Reaction	$\Delta E$ , kJ/mol	$\Delta G^{298}$ , kJ/mol	$\Delta H^{298}$ , kJ/mol	$\Delta S^{*298}$ , kJ/mol
Схема 5 для (1h)					
7	$1h \rightarrow 1h-I + HOTf$ 	218	161	207	46
8	$1h-A^+ + 1h-I \rightarrow 1h-D^+$ 	-331	-263	-318	-55
Схема 5 для (1i)					
9	$1i \rightarrow 1i-I + HOTf$ 	211	151	200	49
10	$1i-A^+ + 1i-I \rightarrow 1i-D^+$ 	-303	-233	-291	-57
Полимеризация по схеме 5 для (1a)					
11	$1a-A^+ + 1a-F \rightarrow 1a-G^+$ 	-84	-30	-83	-52

№	Reaction	$\Delta E$ , kJ/mol	$\Delta G^{298}$ , kJ/mol	$\Delta H^{298}$ , kJ/mol	$\Delta S^{298}$ , kJ/mol
12	$1a-G^+ + 1a-F \rightarrow 1a-P1^+$ 	-748*	-653*	-722*	-69
13	$1a-P1^+ + 1a-F \rightarrow 1a-P2^+$ 	-43**	2**	-43**	-45
14	$1a-P2^+ + 1a-F \rightarrow 1a-P3^+$ 	-587*	-503*	-568*	-65
Схема 6 для (1a)					
15	$1a-A^+ + 1a-F \rightarrow 1a-H^+$ 	-208	-138	-196	-58
16	$1a-H^+ \rightarrow 1a-G^+$ 	124	108	114	6

№	Reaction	$\Delta E$ , kJ/mol	$\Delta G^{298}$ , kJ/mol	$\Delta H^{298}$ , kJ/mol	$\Delta S^{*298}$ , kJ/mol
Полимеризация по схеме 5 для (1g)					
17	$1g-A^+ + 1g-F \rightarrow 1g-G^+$ 	-71	-19	-70	-52
18	$1g-G^+ + 1g-F \rightarrow 1g-P1^+$ 	-750*	-655*	-724*	-69
19	$1g-P1^+ + 1g-F \rightarrow 1g-P2^+$ 	-35**	9**	-36**	-45
20	$1g-P2^+ + 1g-F \rightarrow 1g-P3^+$ 	-590*	-508*	-571*	-62
Схема 6 для (1g)					
21	$1g-A^+ + 1g-F \rightarrow 1g-H^+$ 	-205	-135	-193	-58

№	Reaction	$\Delta E$ , kJ/mol	$\Delta G^{298}$ , kJ/mol	$\Delta H^{298}$ , kJ/mol	$\Delta S^{*298}$ , kJ/mol
22	$1g-H^+ \rightarrow 1g-G^+$ 	133	117	123	7

Аномально высокие (\*) и низкие (\*\*) значения энергии Гиббса - обусловлены внутримолекулярным взаимодействием карбкатионного центра с азотом, либо бензольным кольцом с образованием циклических структур которые имеют повышенную стабильность. Структуры приведены на рисунках 1-2. На масс спектре (рисунок 3) интенсивность 1g-P3\* (D3) выше в 8 раз чем 1g-P2 (D2), который имеет нормальное строение, соответствующее схеме реакции.

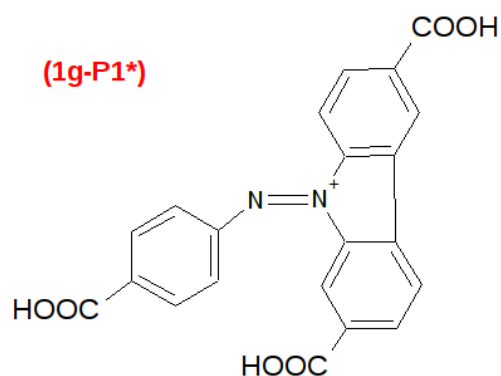
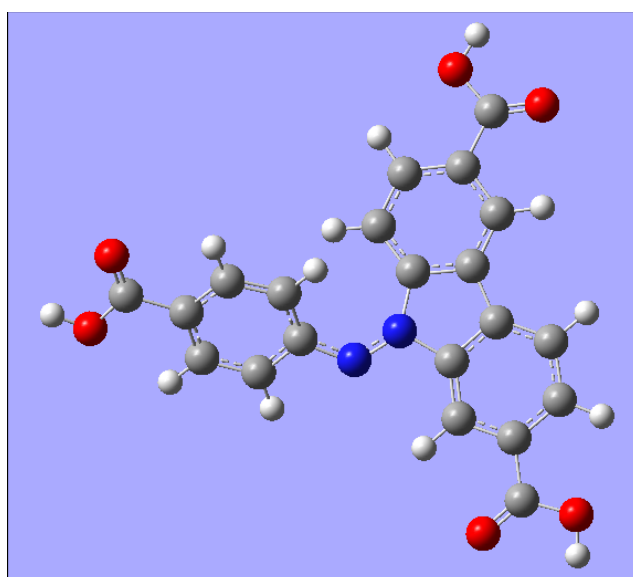


Рисунок 1. Строение 1g-P1\*.

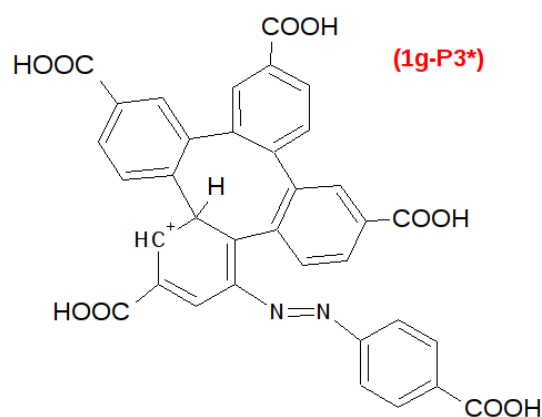
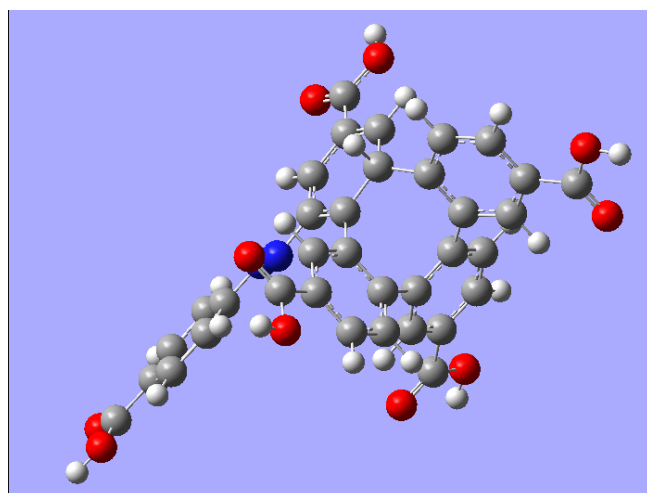


Рисунок 2. Строение 1g-P3\*.

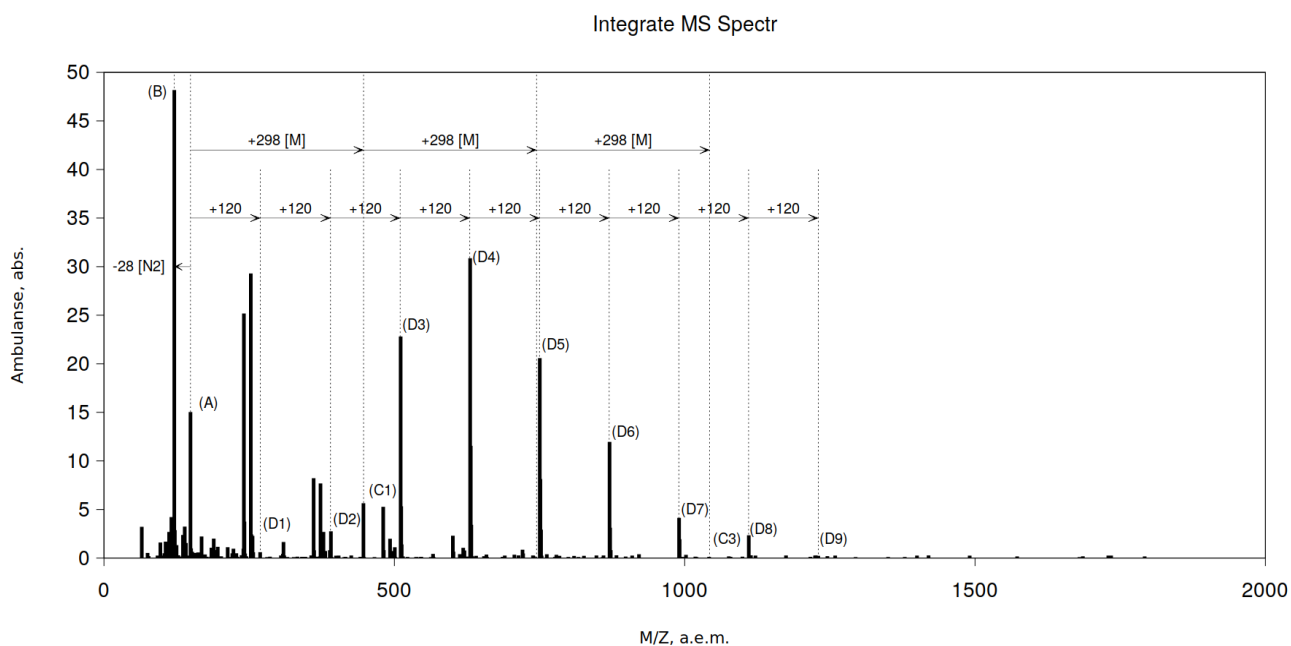


Рисунок 3. ESI/MS спектр (1g) в режиме положительной ионизации.

На рисунке 4 приведены результаты сканирования поверхности потенциальной энергии по дистанции C-N для соединения (1f) в процессе азосочетания с интермедиатом (I) (6). Процесс не имеет энергетического барьера и должен протекать легко с энергетическим эффектом  $\Delta G = -180$  кДж/моль.

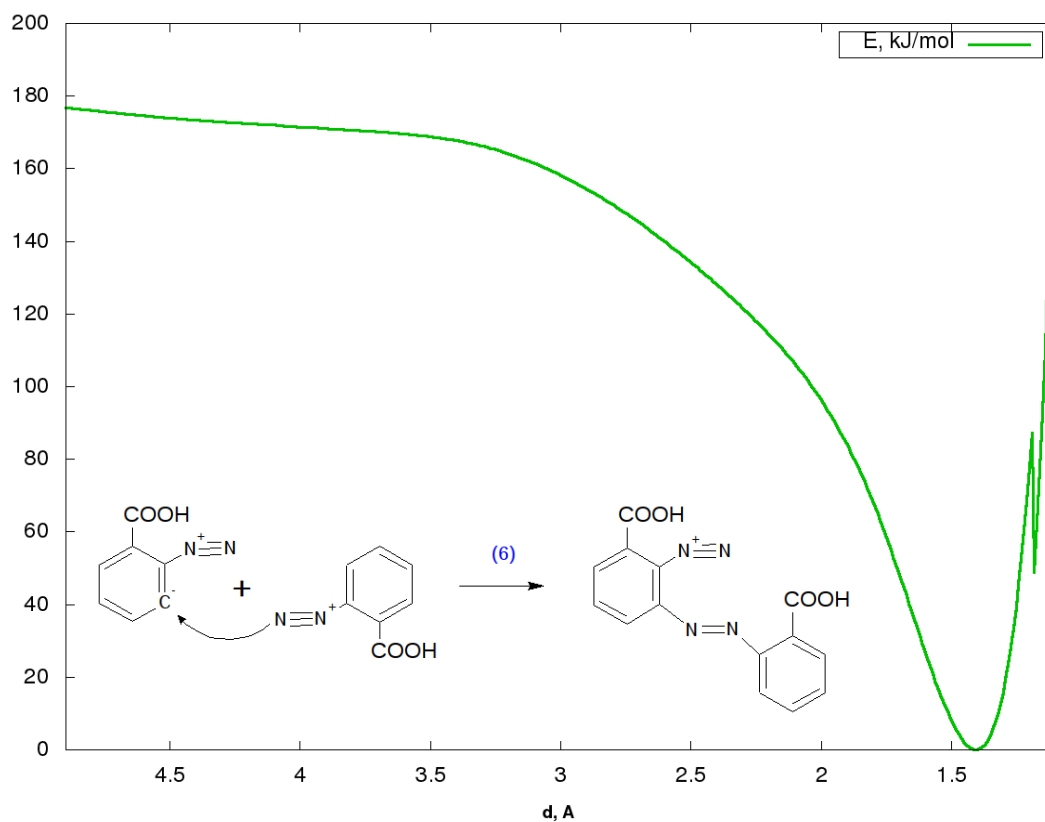


Рисунок 4. Сканирование поверхности потенциальной энергии для соединения (1f) в процессе азосочетания (6), минимум соответствует продукту азосочетания.

Расчеты проведены в соответствии со схемами 5-6.

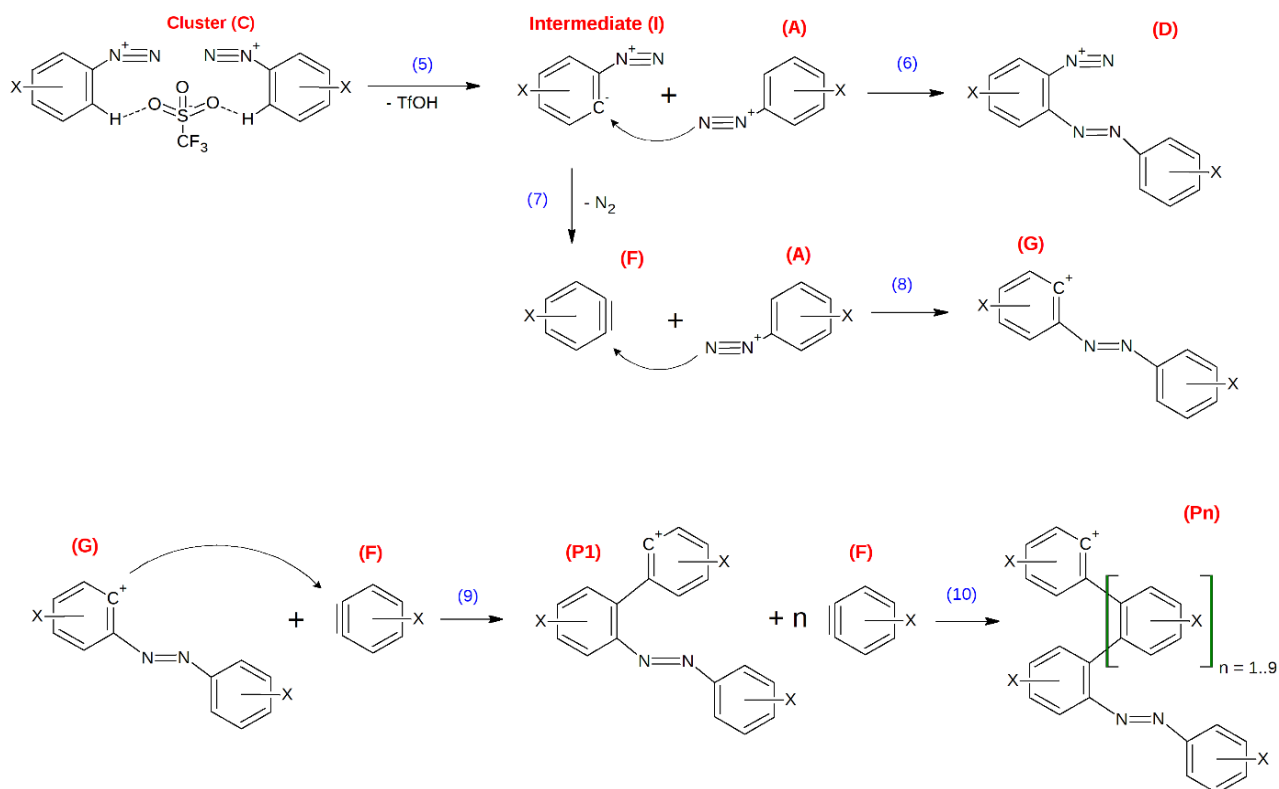


Схема 5. Предлагаемые пути образования зафиксированных ESI MS интермедиатов и продуктов

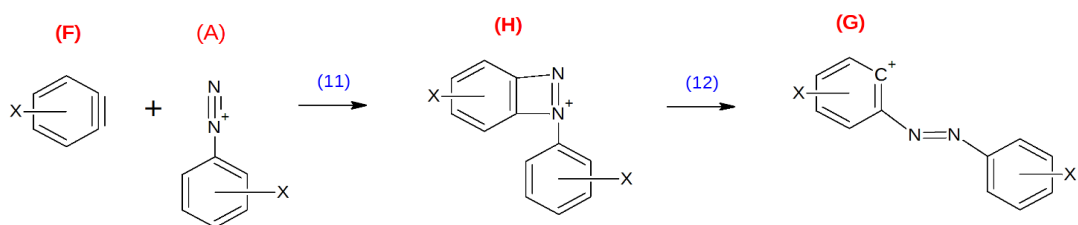


Схема 6. Альтернативный путь образования интермедиата (G) через реакцию циклоприсоединения