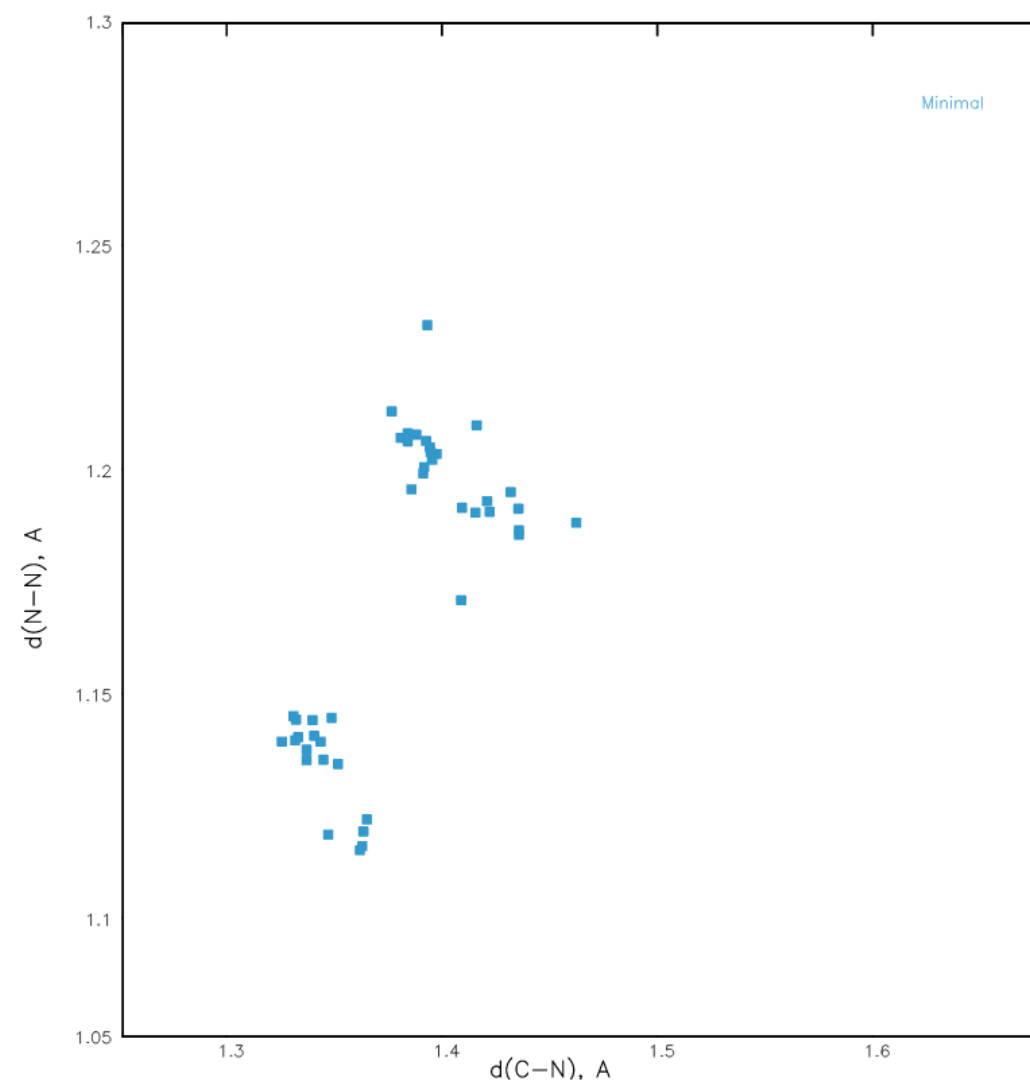


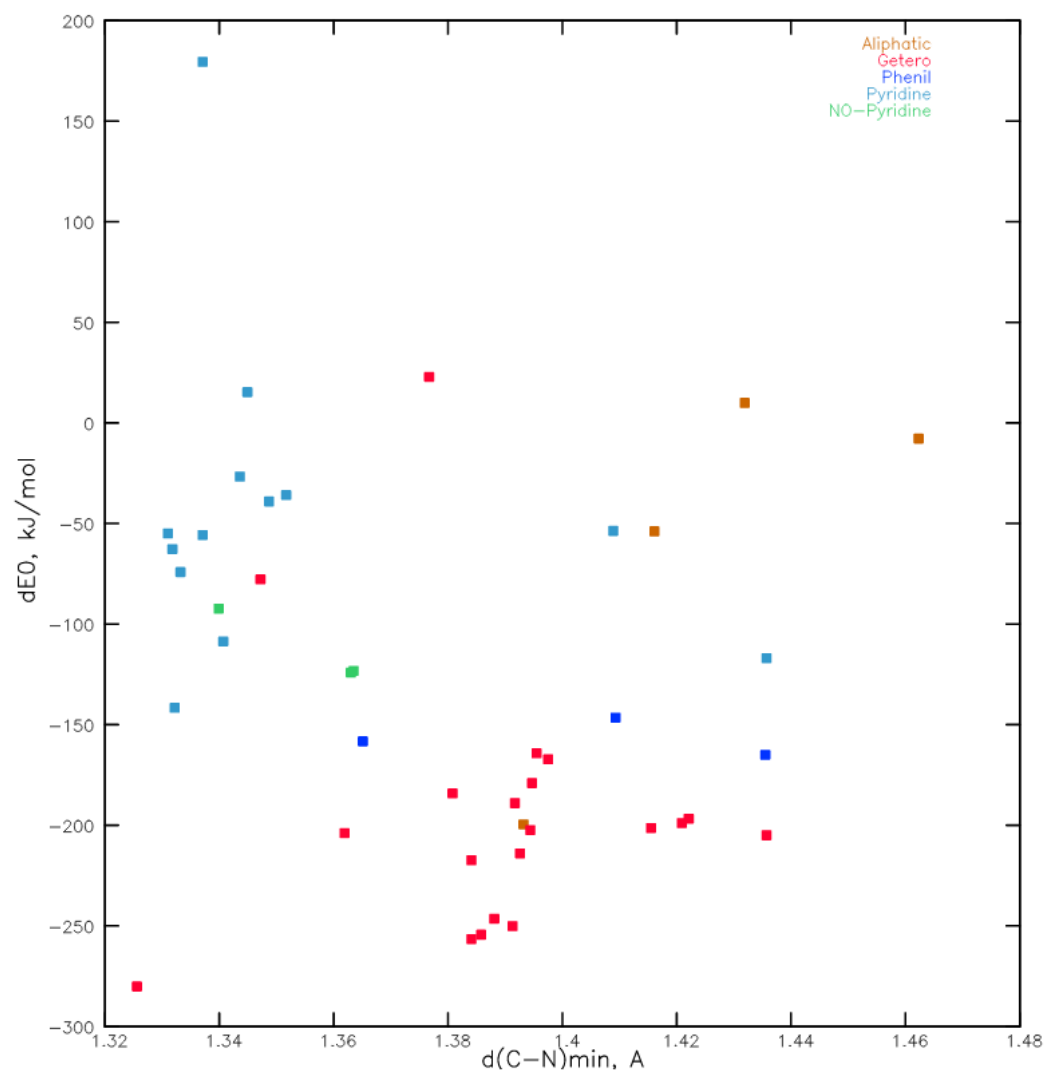
a) Singlet, Triplet, Doublet



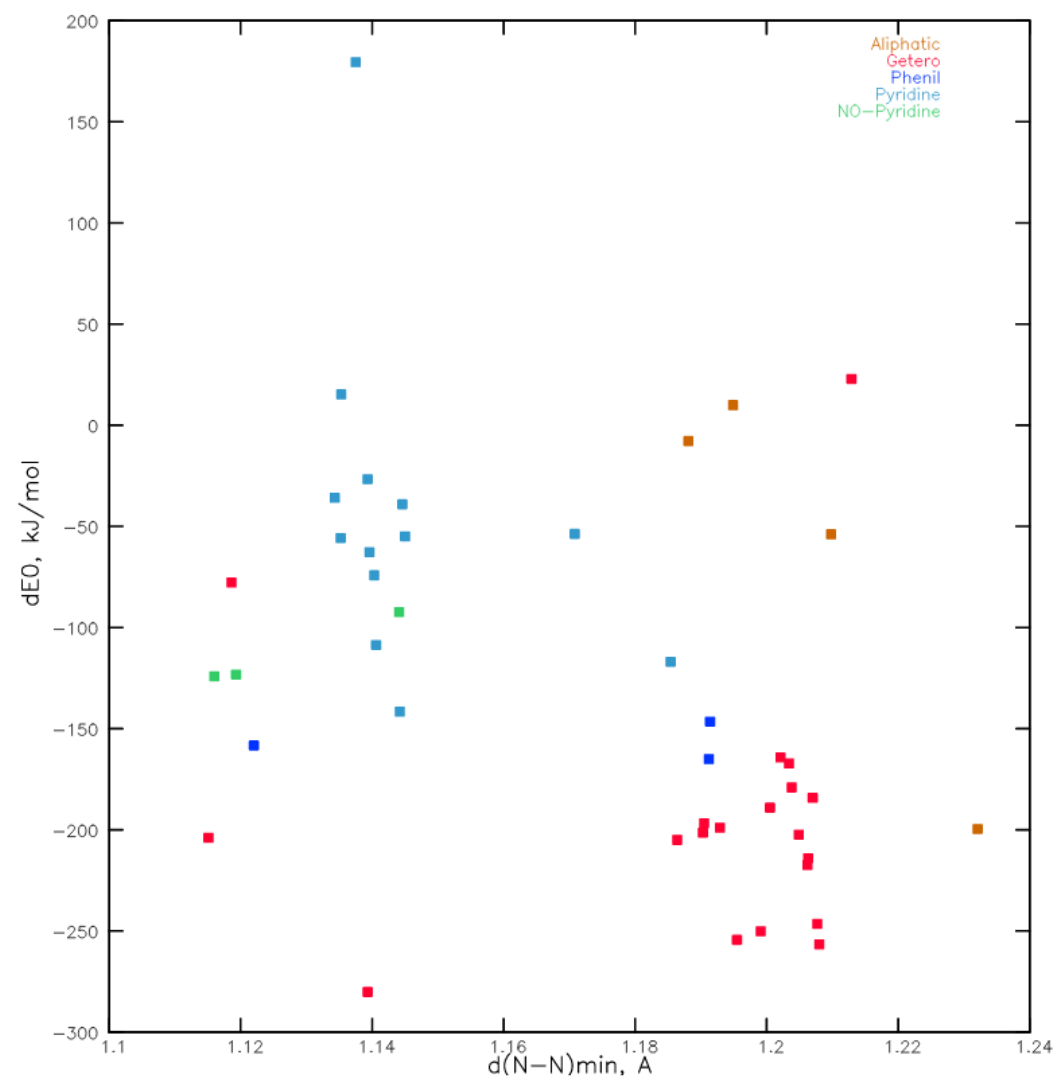
b) Minimal Singlet or Triplet

Рис. 1. Взаимосвязь длины связей C-N и N-N диазониевой группы.

*(a) Наблюдаются выраженные обратные зависимости длин связи для синглетного состояния диазо-катионов  $-\text{N}_2^+$  и дуплетного состояния нейтральных молекул. (b) Отсутствуют взаимосвязи этих параметров для триплетного состояния и для состояний с минимумом энергии.*

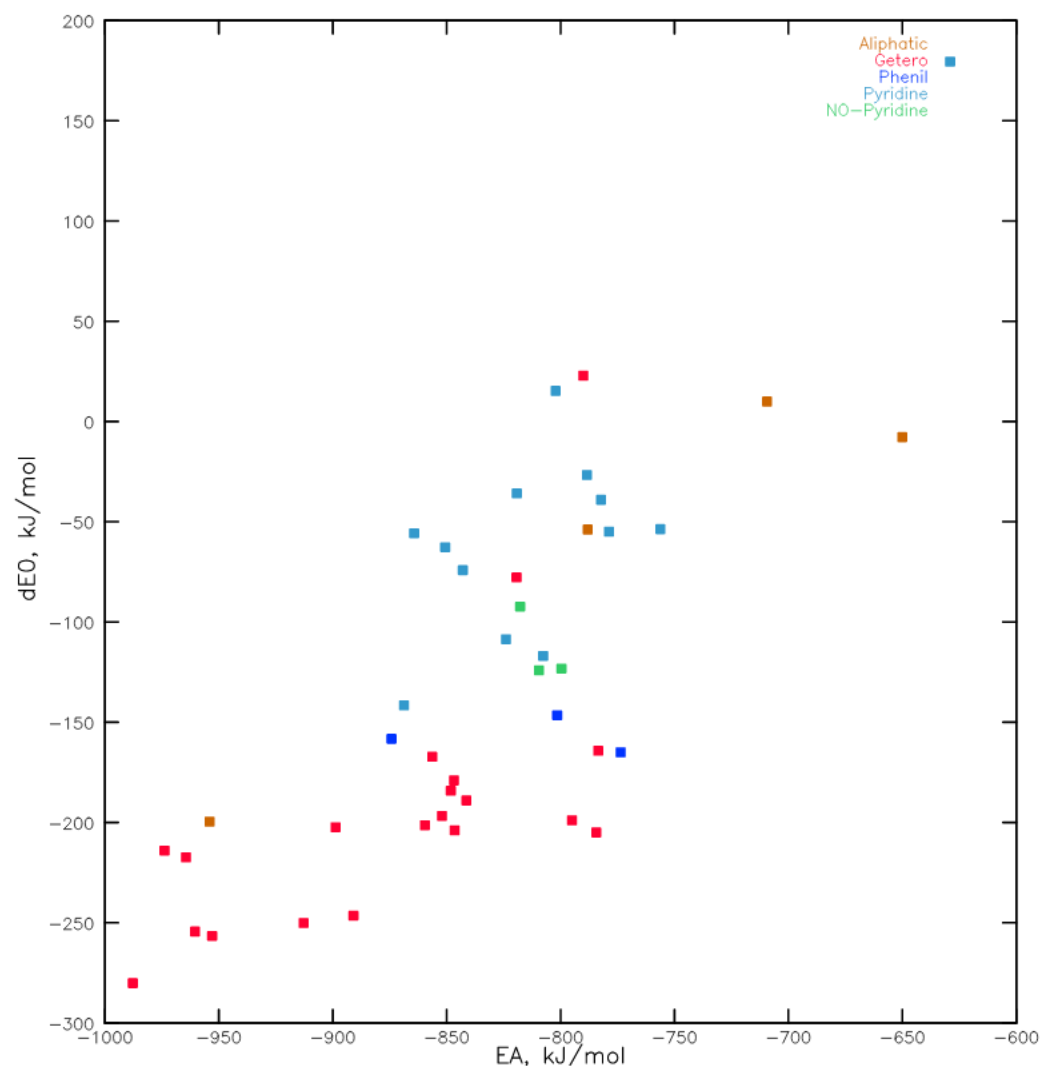


a) Correlation of energy from distance C-N

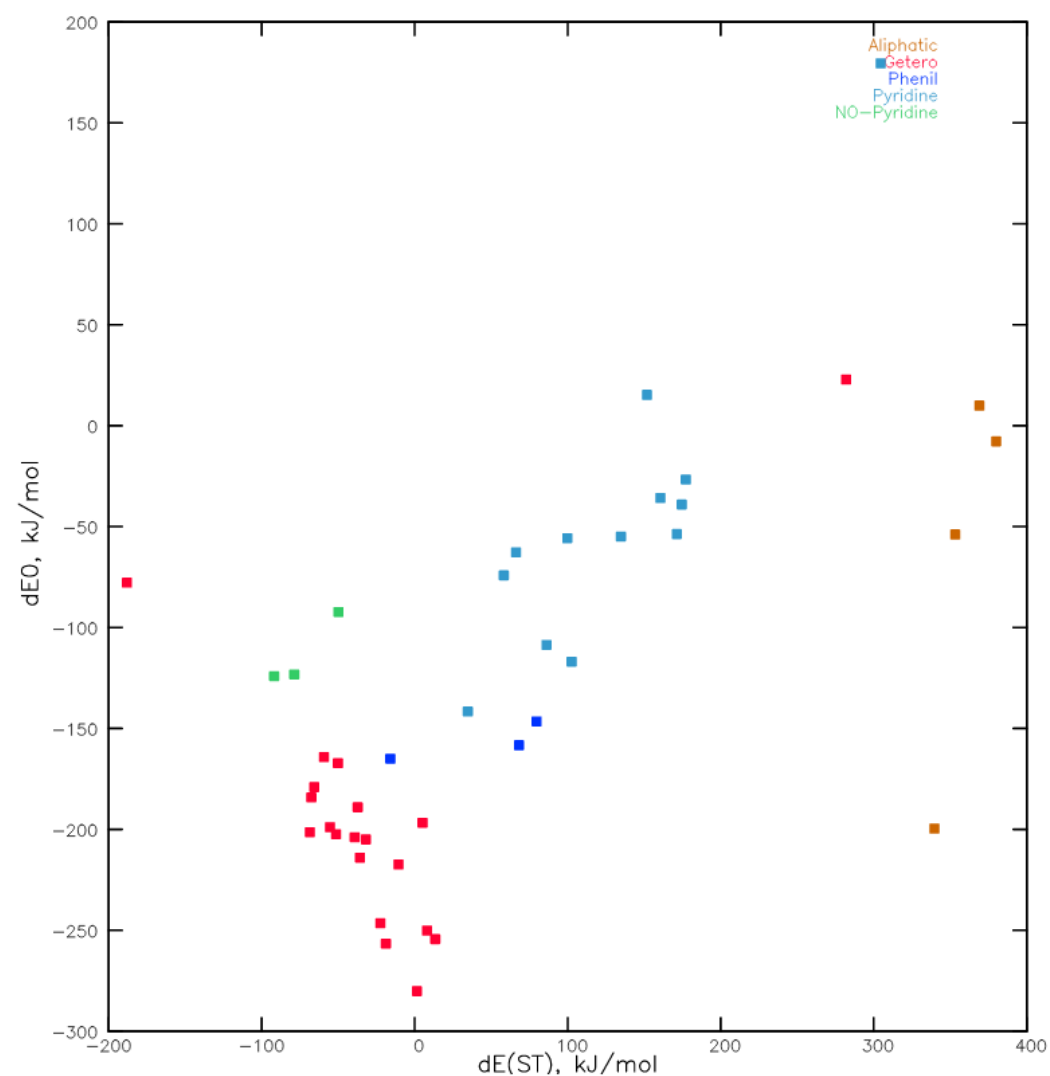


b) Correlation of energy from distance N-N

Рис. 2. Зависимость энергии взаимодействия азота с карбкатионом от длин связи C-N и N-N в диазониевой группе  
*Не наблюдается каких либо корреляций между длинами связей в диазониевой группе и прочностью диазониевого катиона.*



a) Correlation of energy from electron affinity

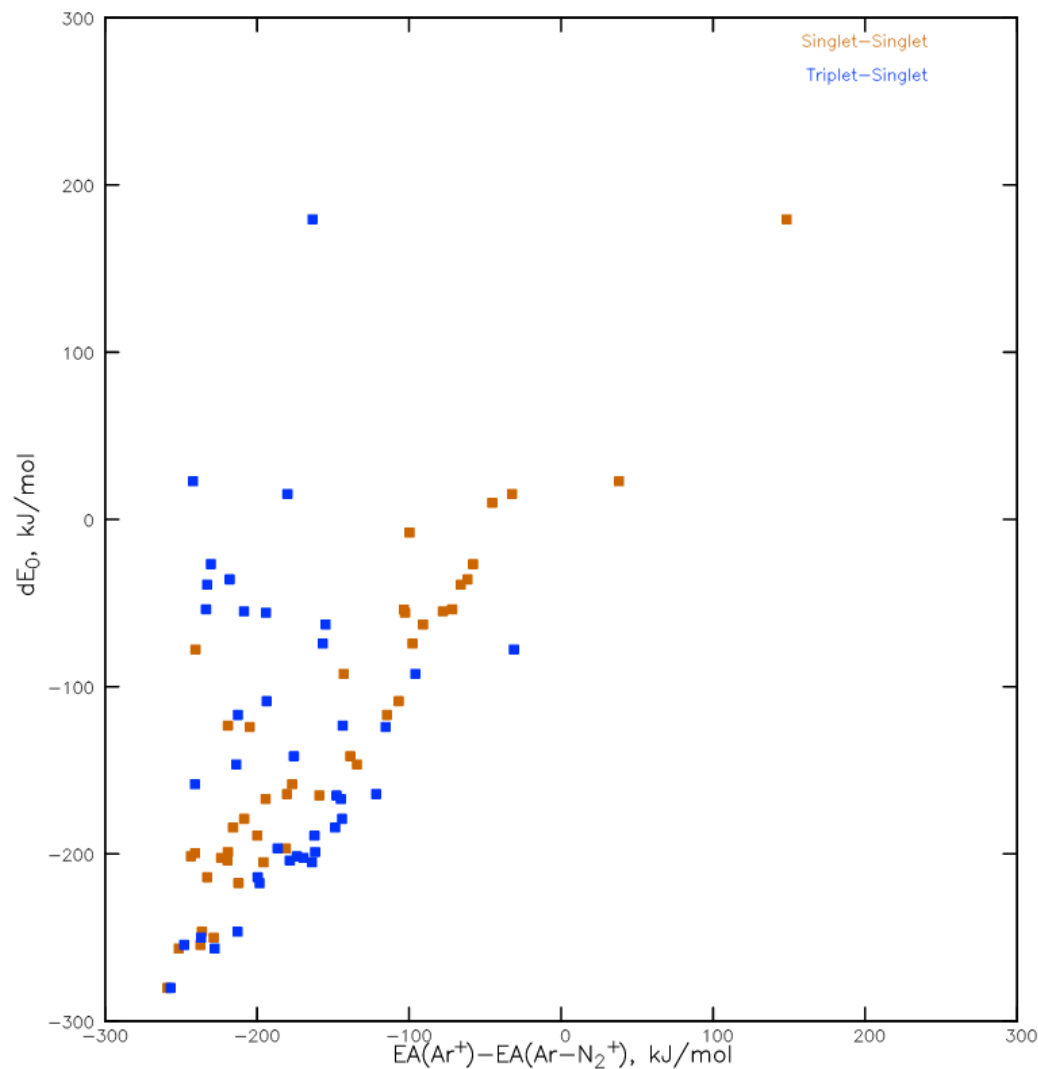


b) Correlation of energy from energi singlet-triplet transformation

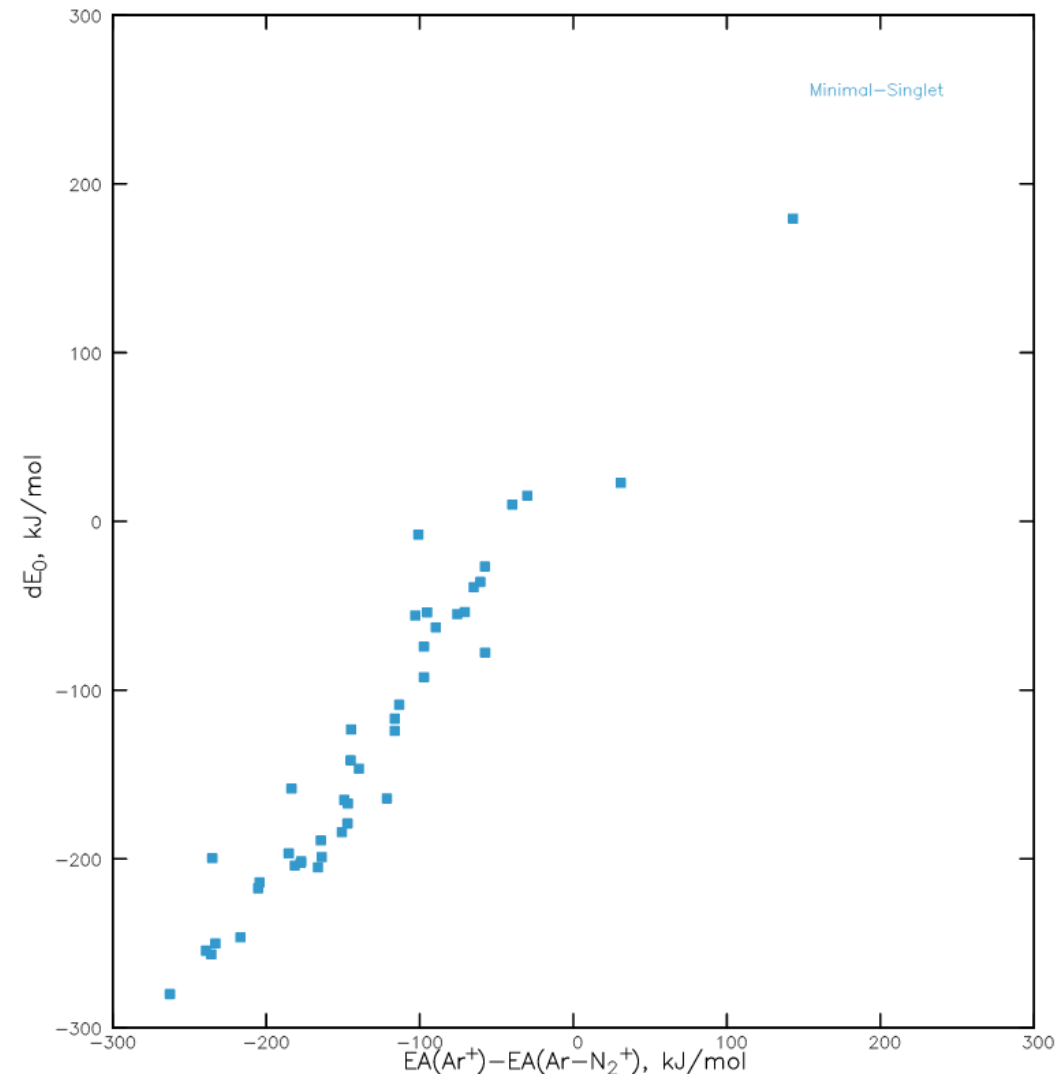
Рис. 3. Зависимость энергии взаимодействия с азотом от сродства к электрону и от энергии синглет триплетного перехода исходных карбкатионов.

*(a) Наблюдается слабая корреляция и тенденция к прямой зависимости энергии связывания азота от сродства к электрону.*

*(b) Прочность diazonиевого катиона практически не связана с энергией синглет триплетного перехода.*



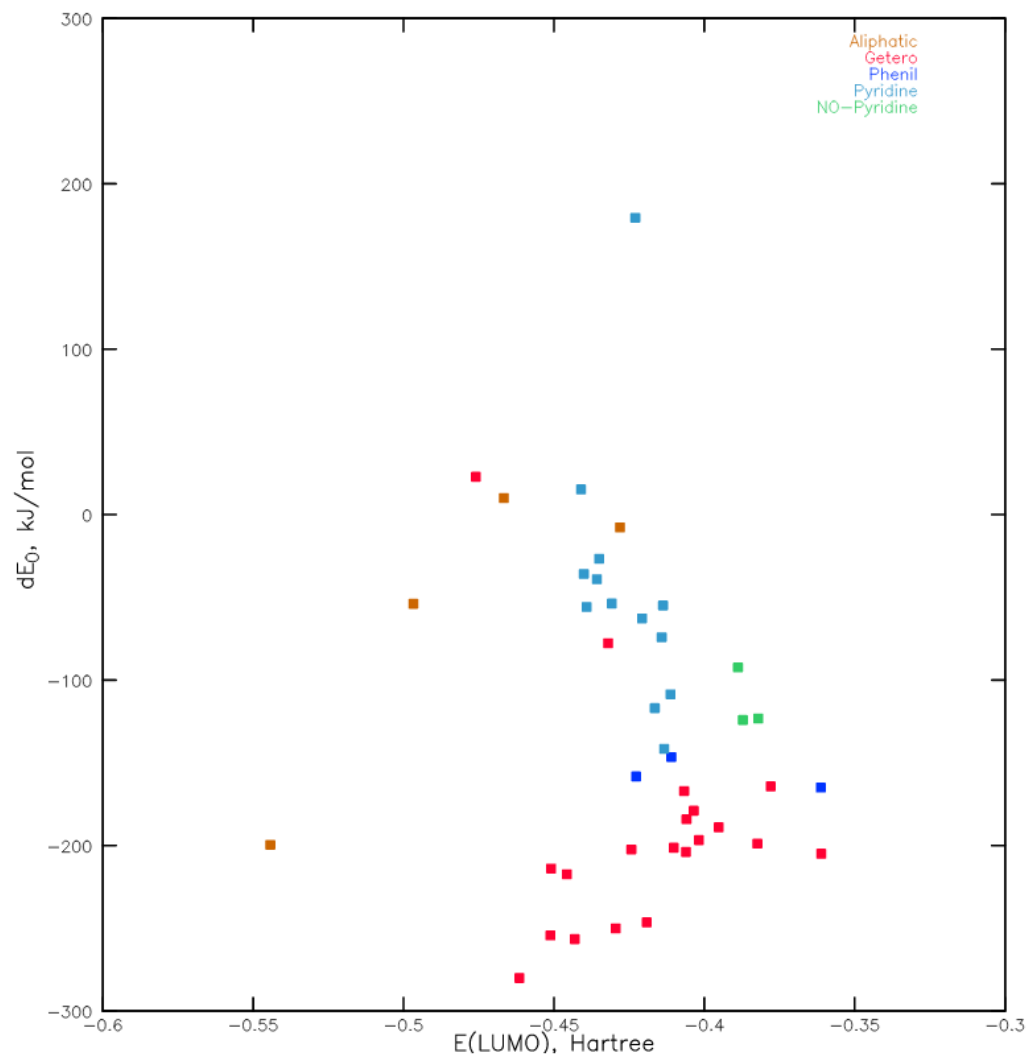
a) Correlation of energy from change of electron affinity for Singlet-Singlet and Triplet-Singlet



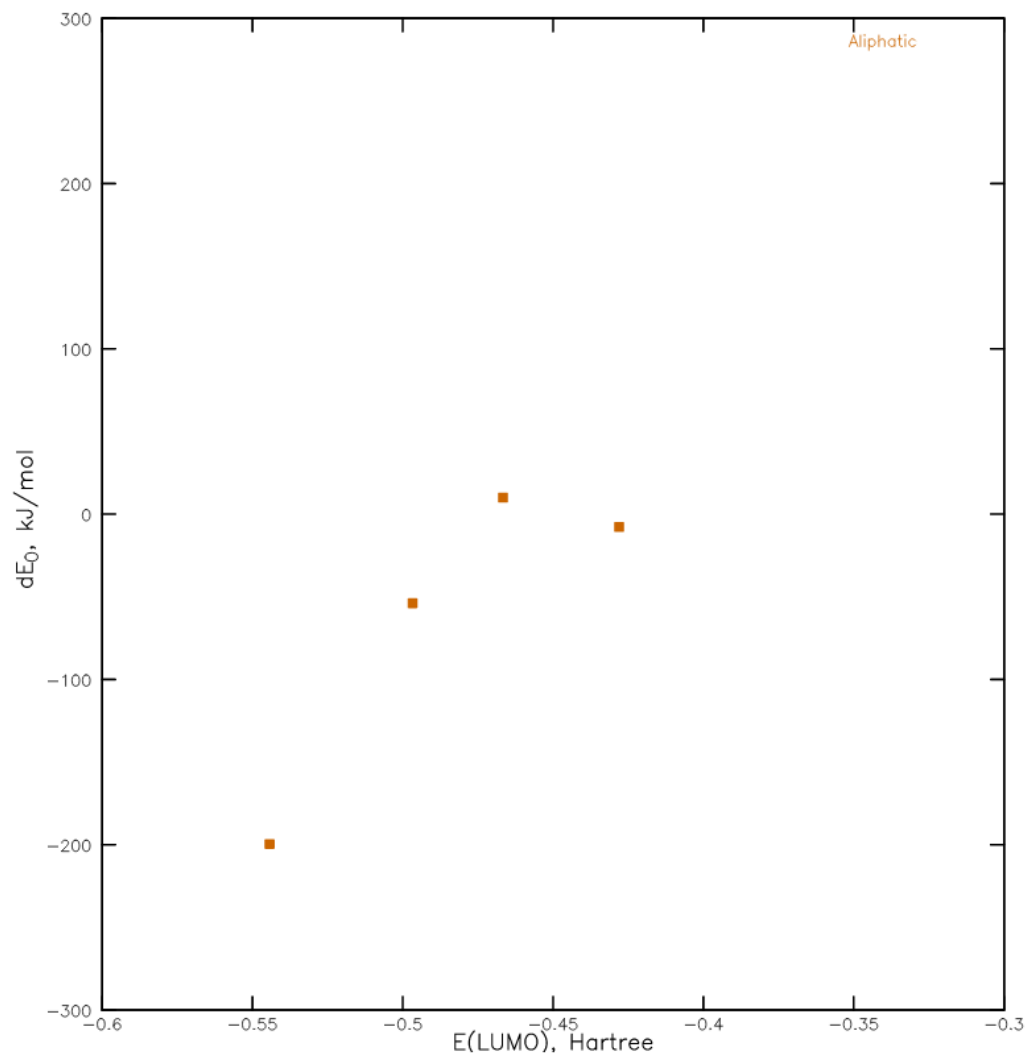
b) Correlation of energy from change of minimal electron affinity

Рис. 4. Зависимость энергии взаимодействия с азотом от изменения сродства к электрону в этом процессе.

**(b) Наиболее четко выражена зависимость при использовании состояний с минимумом энергии для исходных карбкатионов и синглетного состояния для diazonиевого катиона.**



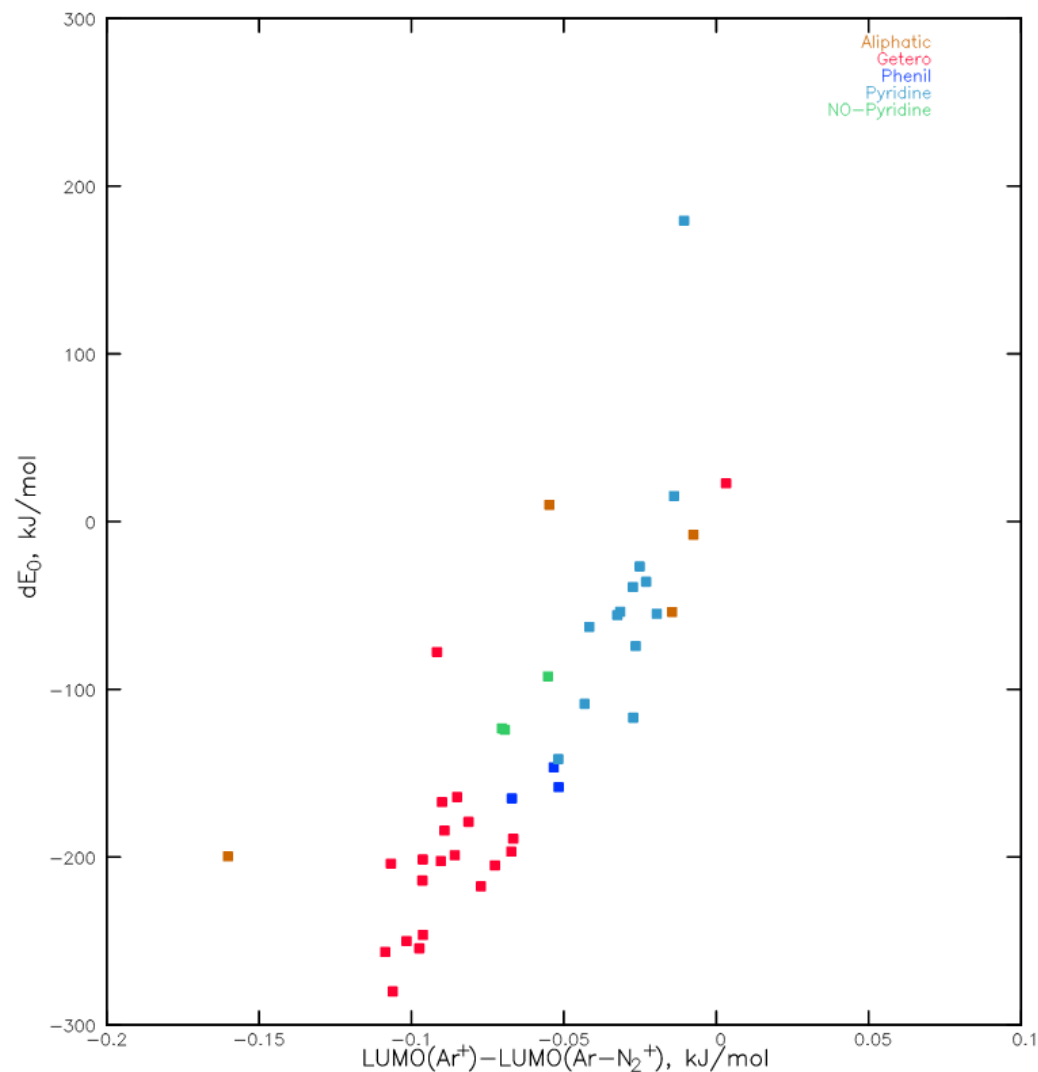
a) Correlation of energy from LUMO energy



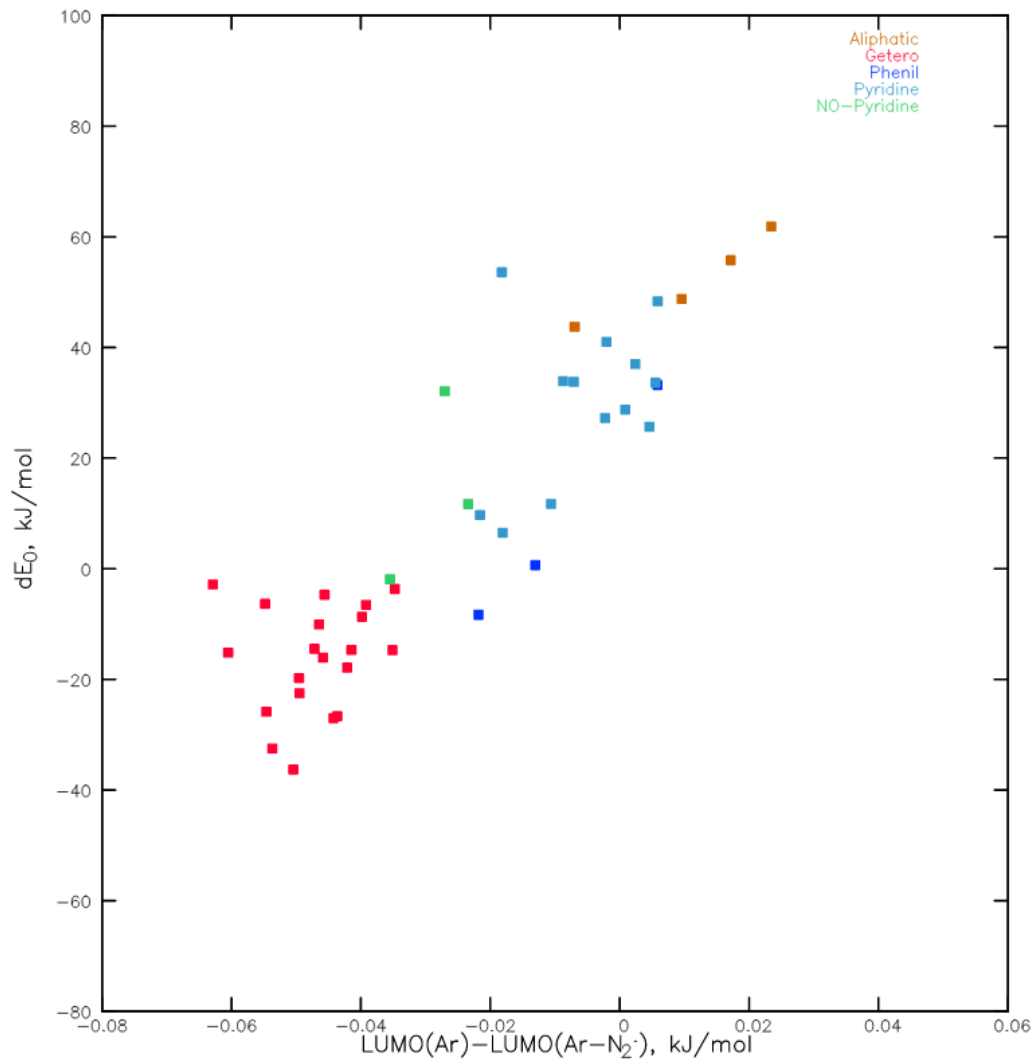
b) Correlation of energy from LUMO energy for aliphatic cations

Рис. 5. Зависимость энергии взаимодействия с азотом от энергии LUMO орбитали.

**(а) Для ароматических систем не наблюдается явных зависимостей. (б) В ряду алифатических катионов - метил, этил, изопропил наблюдается практически линейное возрастание прочности диазониевого катиона от энергии LUMO орбитали. Третбутиловый катион выпадает из ряда, так как значение энергии связывания с азотом для третбутилового катиона близко к нулю и в процессе оптимизации геометрии происходит отщепление азота, что вероятно связано с его повышенной устойчивостью.**

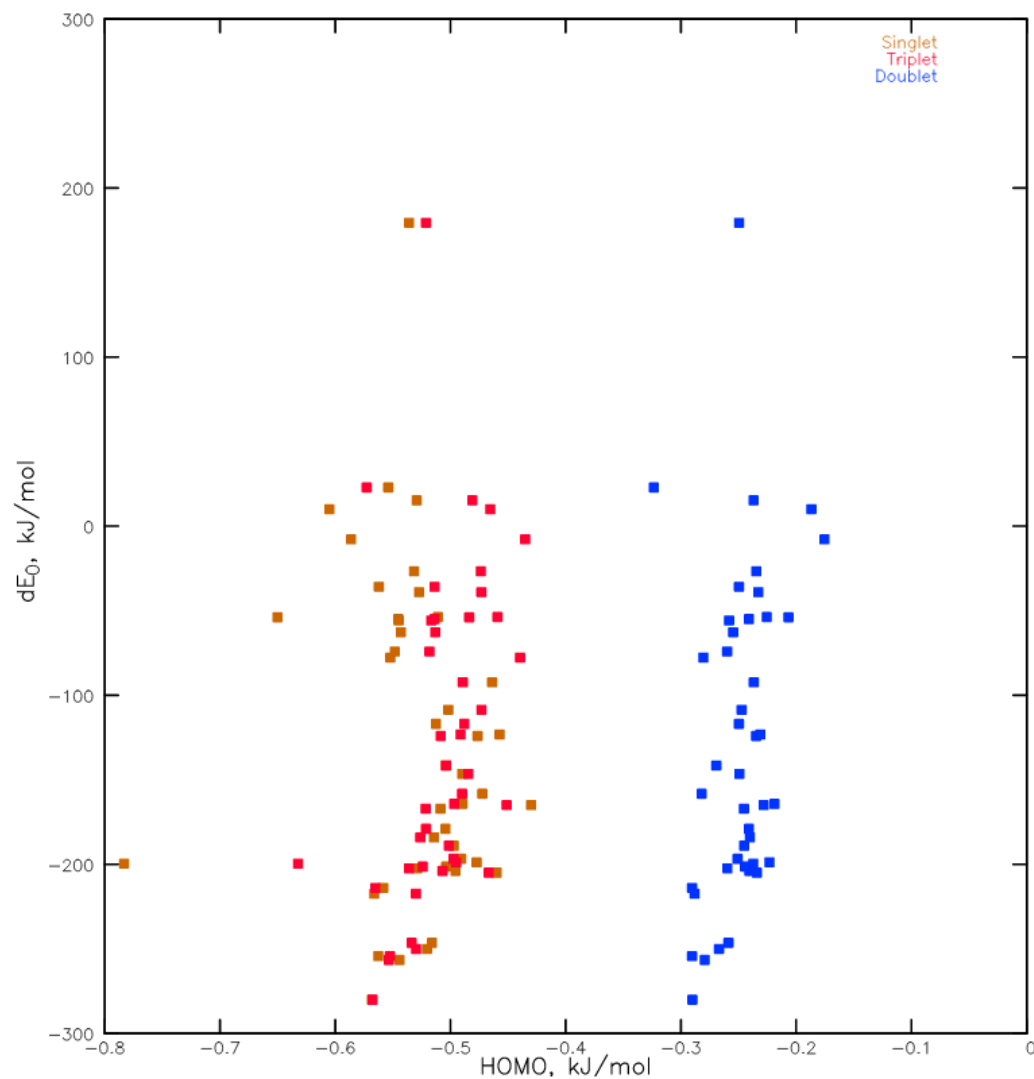


a) Correlation of energy from change of LUMO energy of cation

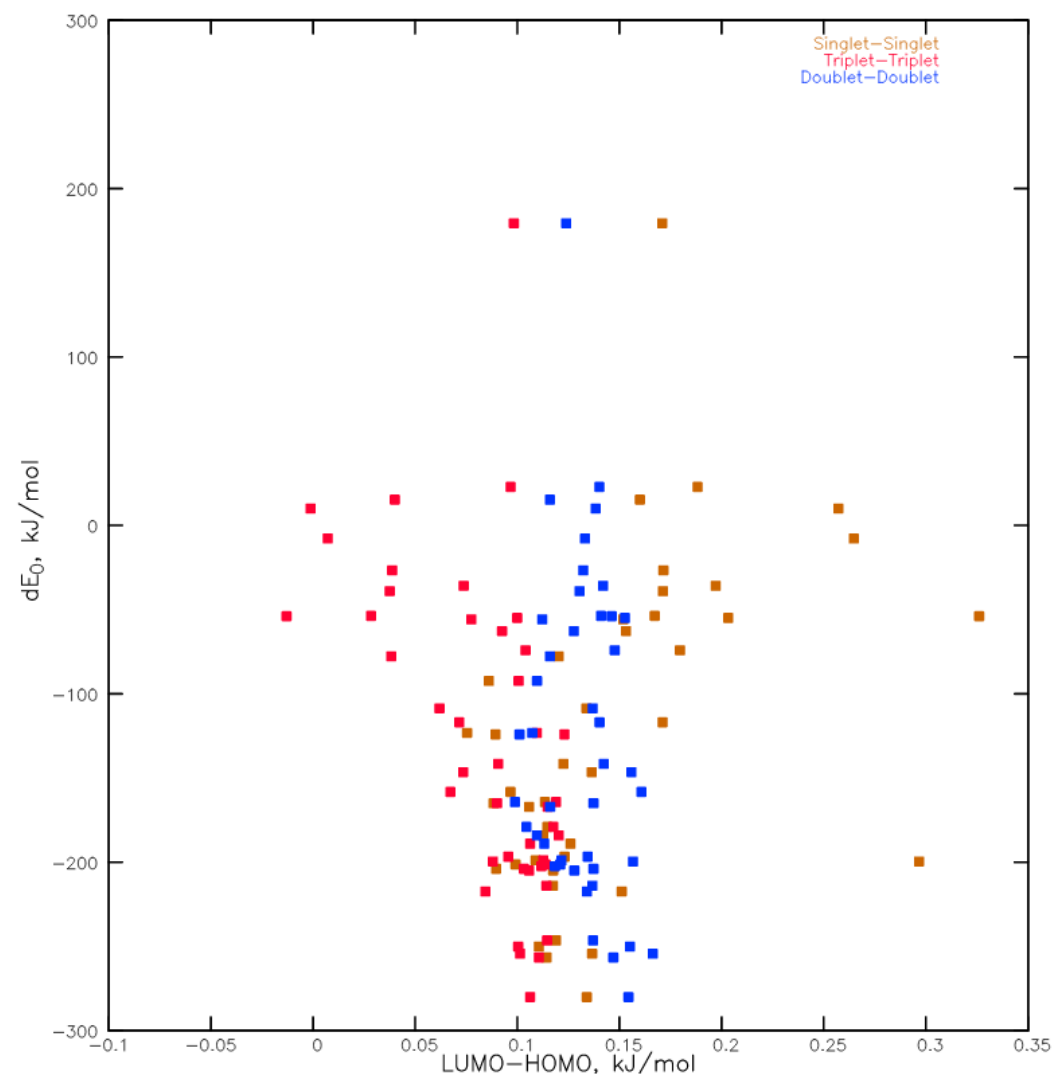


b) Correlation of energy from change of LUMO energy of radical

Рис. 6. Взаимосвязь энергии взаимодействия азота с карбкатионом от изменения энергии LUMO уровня в процессе.  
**(a) Наблюдается прямо пропорциональная зависимость для карбкатионов в этом процессе. (b) Для радикалов зависимость носит аналогичный характер, но большинство систем имеет низкую прочность связывания с азотом.**



a) Correlation of energy from HOMO energy



b) Correlation of energy from difference LUMO and HOMO energy

Рис. 7. Зависимость энергии взаимодействия азота с карбкатионом от энергии HOMO и разности LUMO-HOMO орбиталей исходных карбкатионов и радикалов.  
**Энергия связывания азота слабо коррелирует с энергией HOMO орбитали и с разностью энергий LUMO-HOMO орбиталей.**