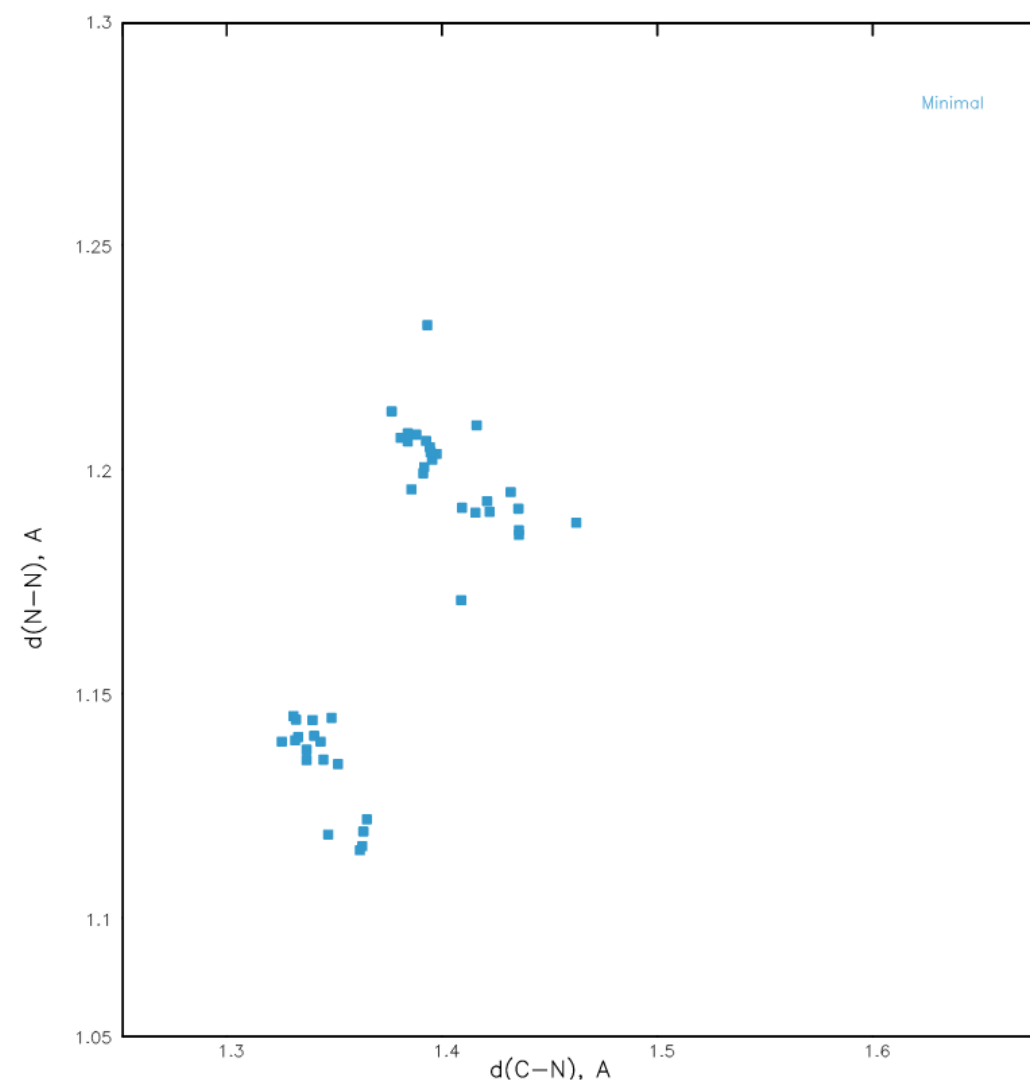
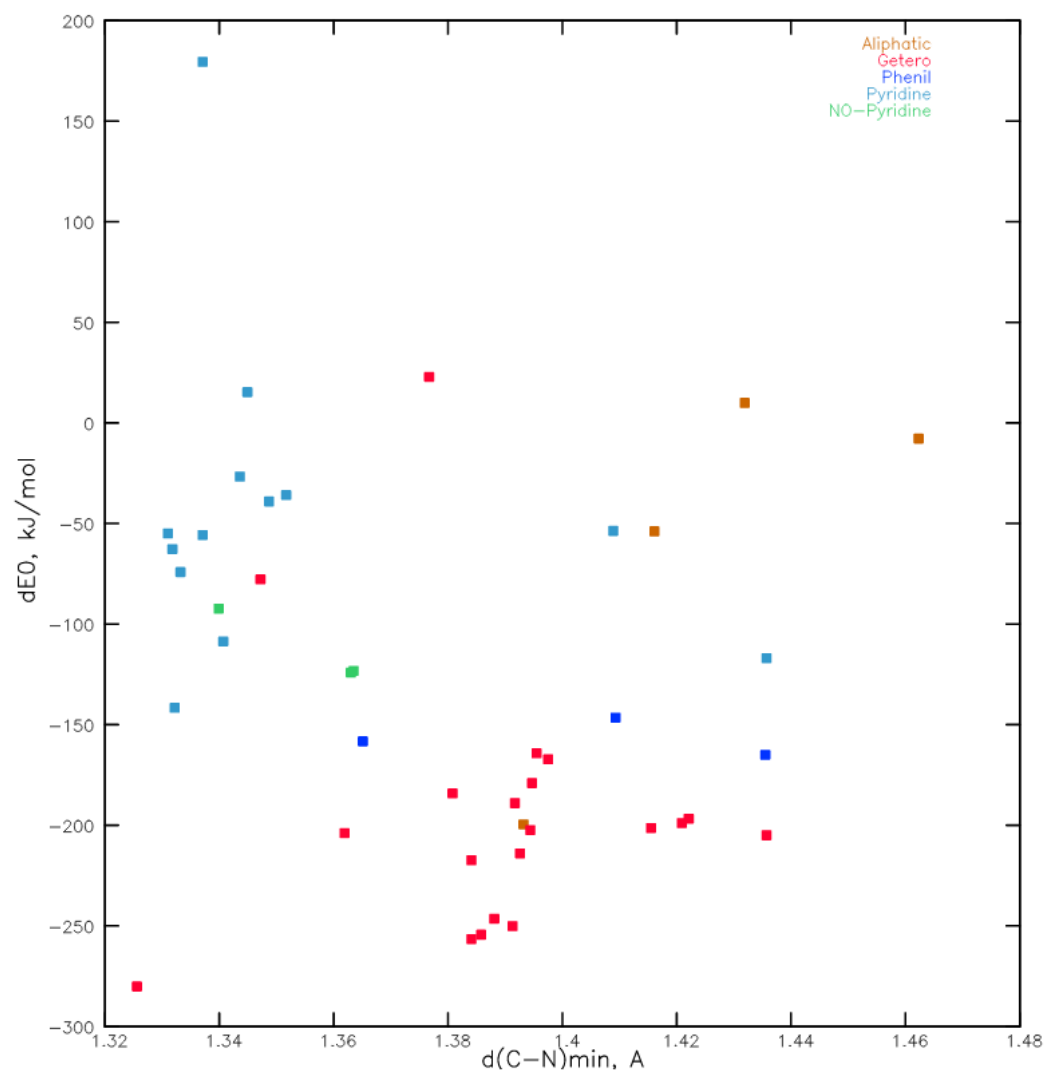


a) Singlet, Triplet, Doublet

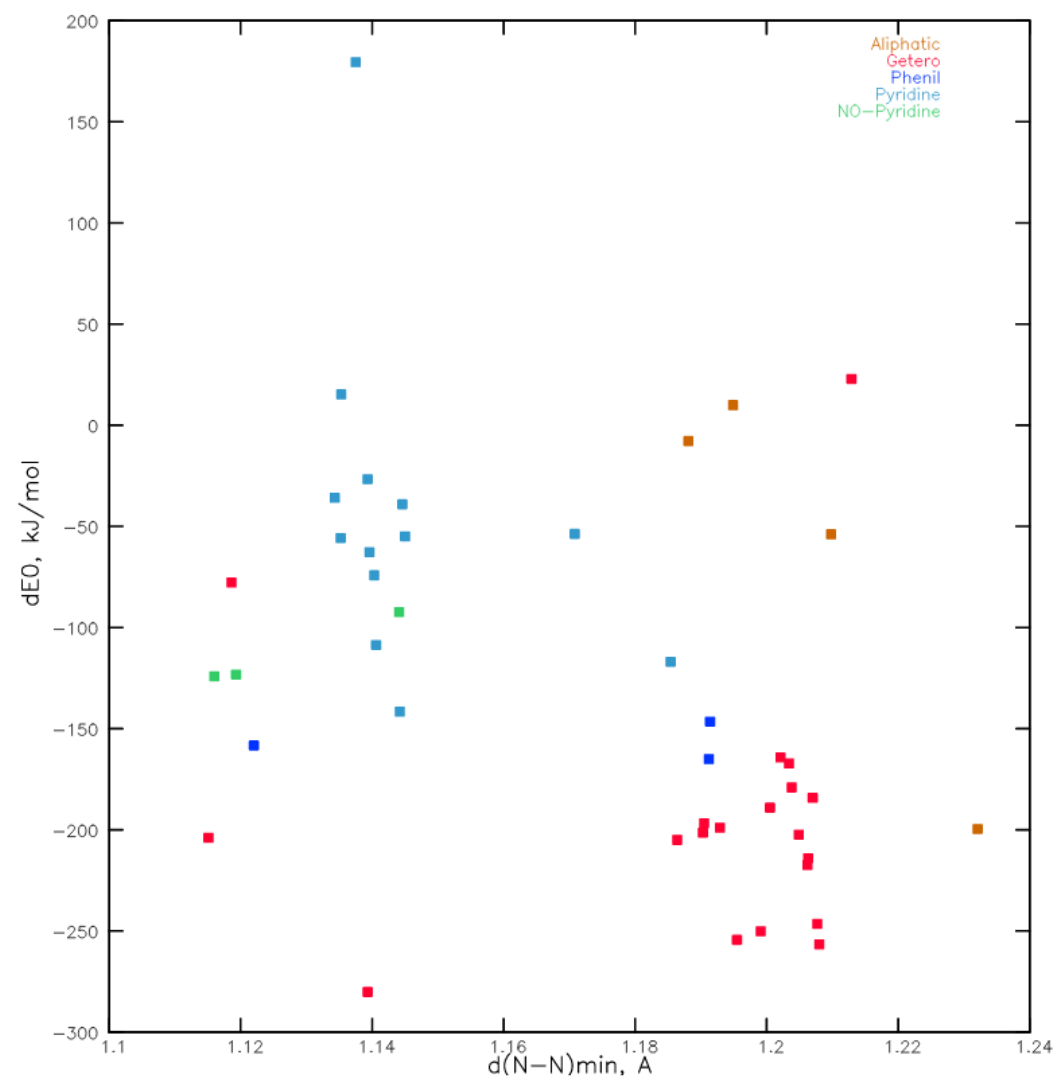


b) Minimal Singlet or Triplet

Рис. 1. Взаимосвязь длины связей C-N и N-N диазониевой группы. Наблюдаются выраженные обратные зависимости для синглетного состояния диазокатионов  $-\text{N}_2^+$  и дуплетного состояния нейтральных молекул. Отсутствуют зависимости для триплетного состояния и для состояний с минимумом энергии.

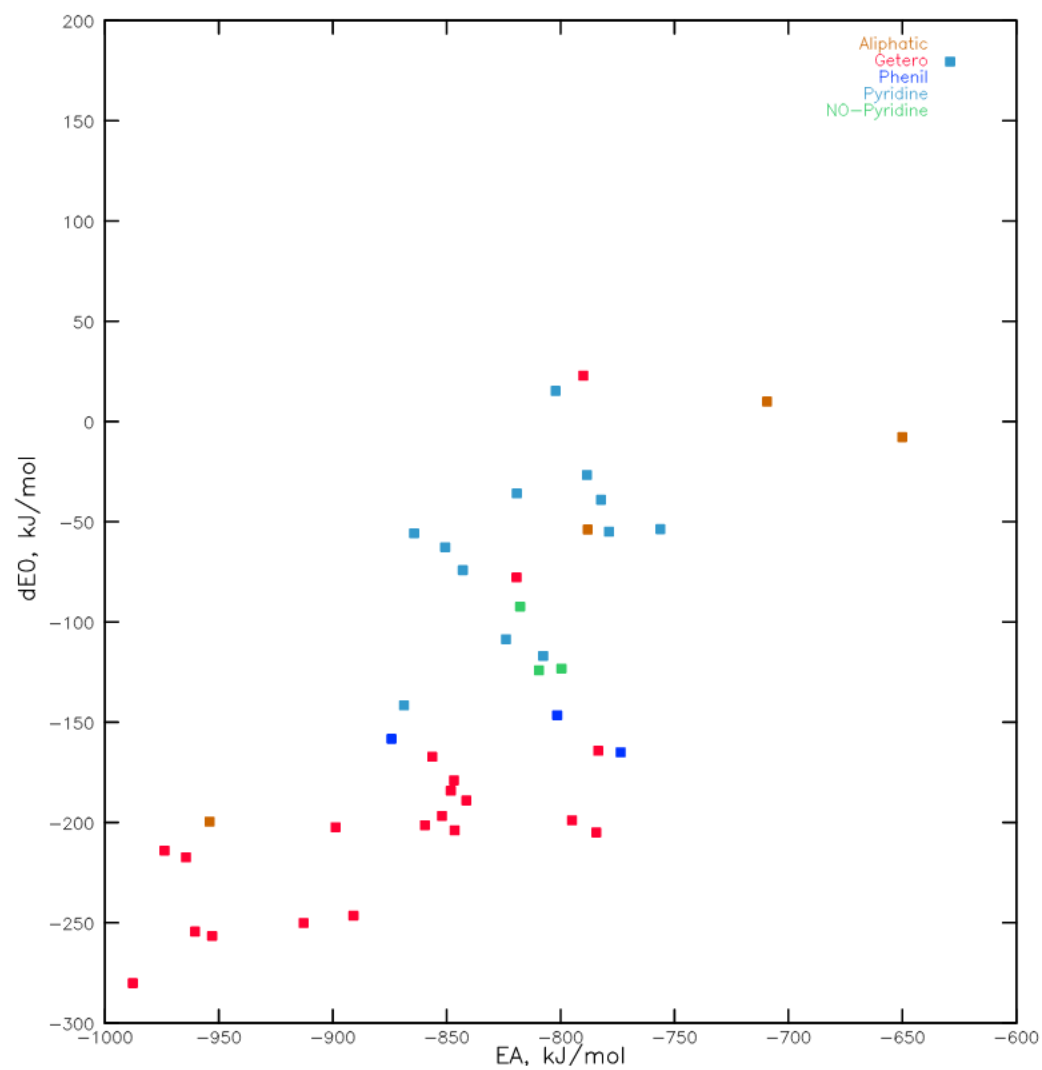


a) Correlation of energy from distance C-N

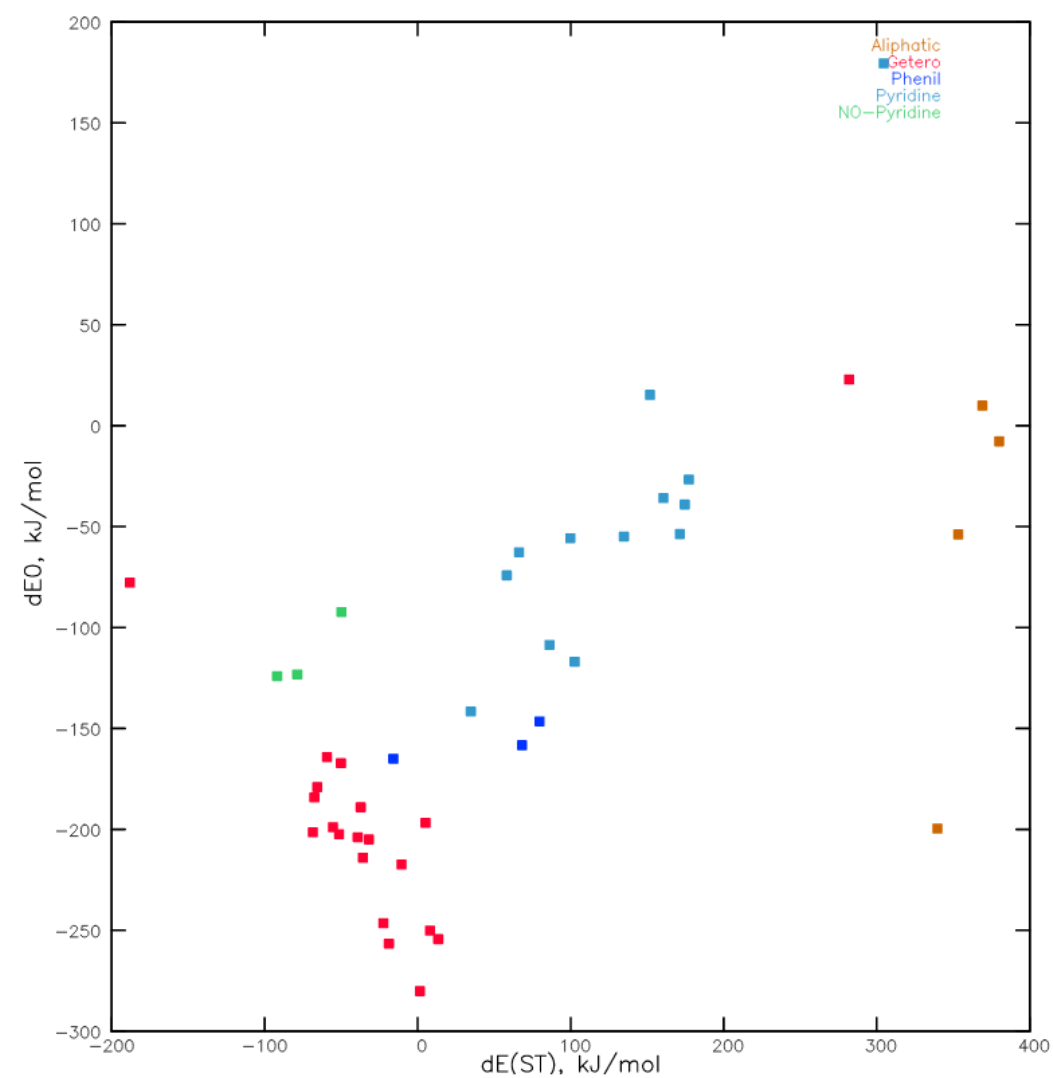


b) Correlation of energy from distance N-N

Рис. 2. Зависимость энергии связывания азота от длин связи C-N и N-N в diaзониевой группе

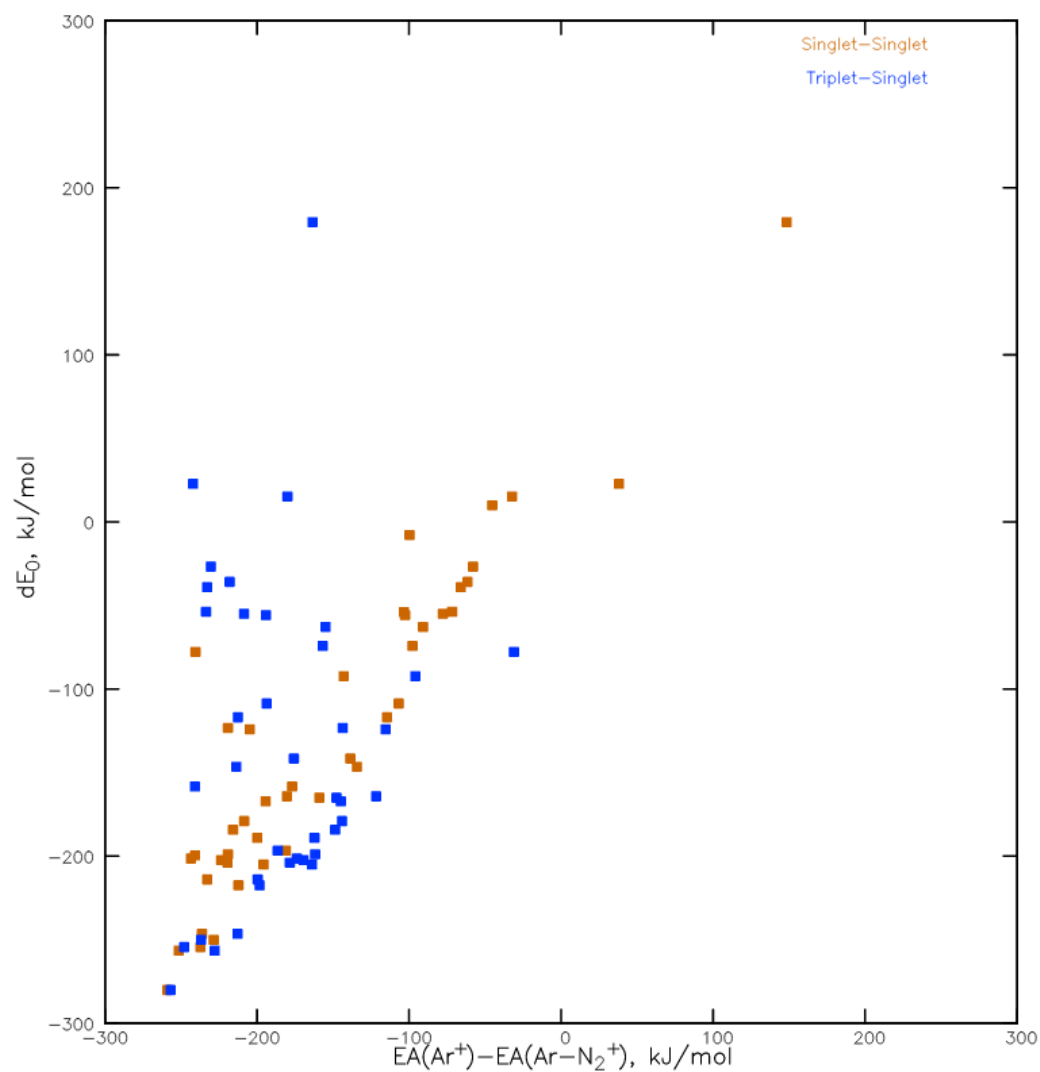


a) Correlation of energy from electron affinity

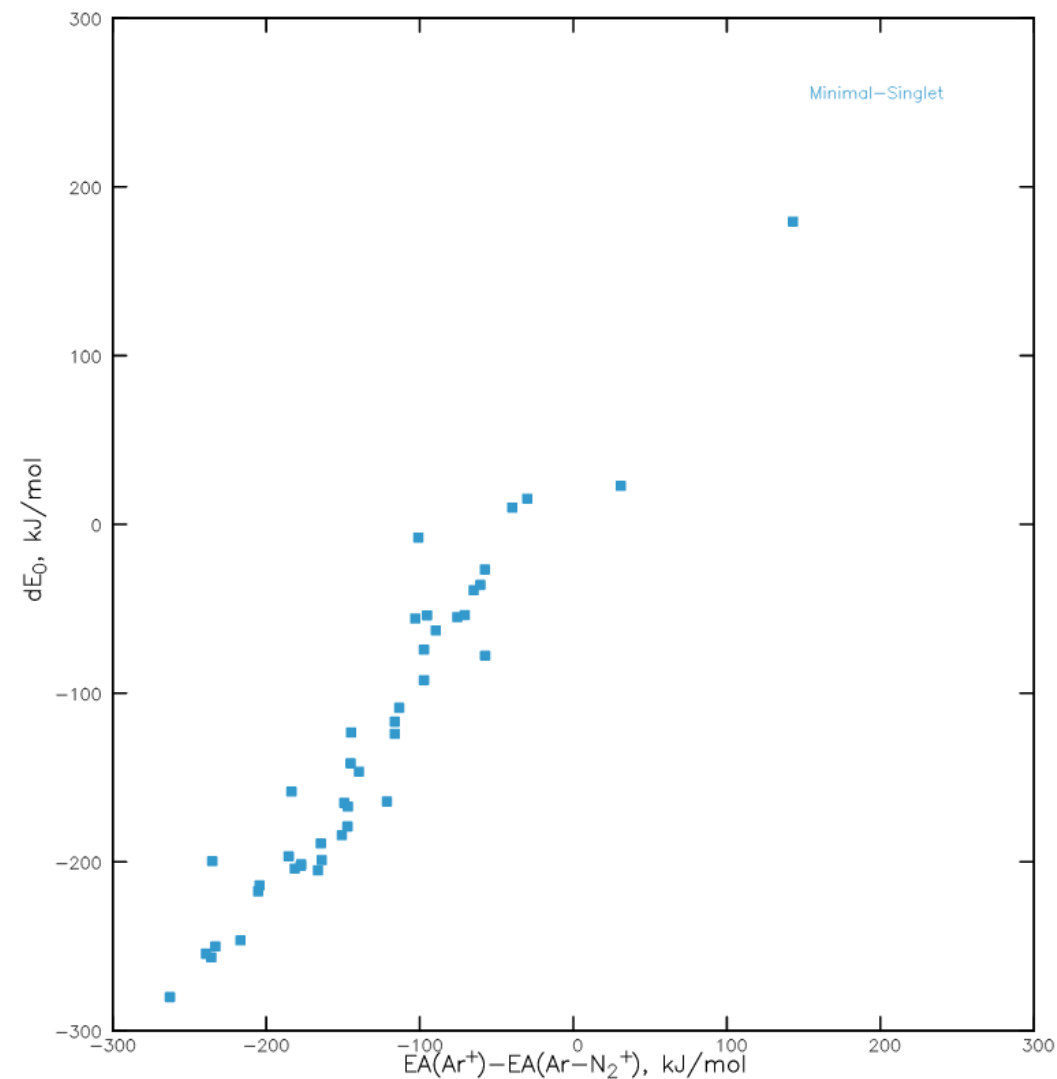


b) Correlation of energy from energi singlet-triplet transformation

Рис. 3. Зависимость энергии азотирования от сродства к электрону не выражена четко, но имеется тенденция к прямой зависимости. Наблюдается аналогичная слабая зависимость от энергии синглет-триплетного перехода.

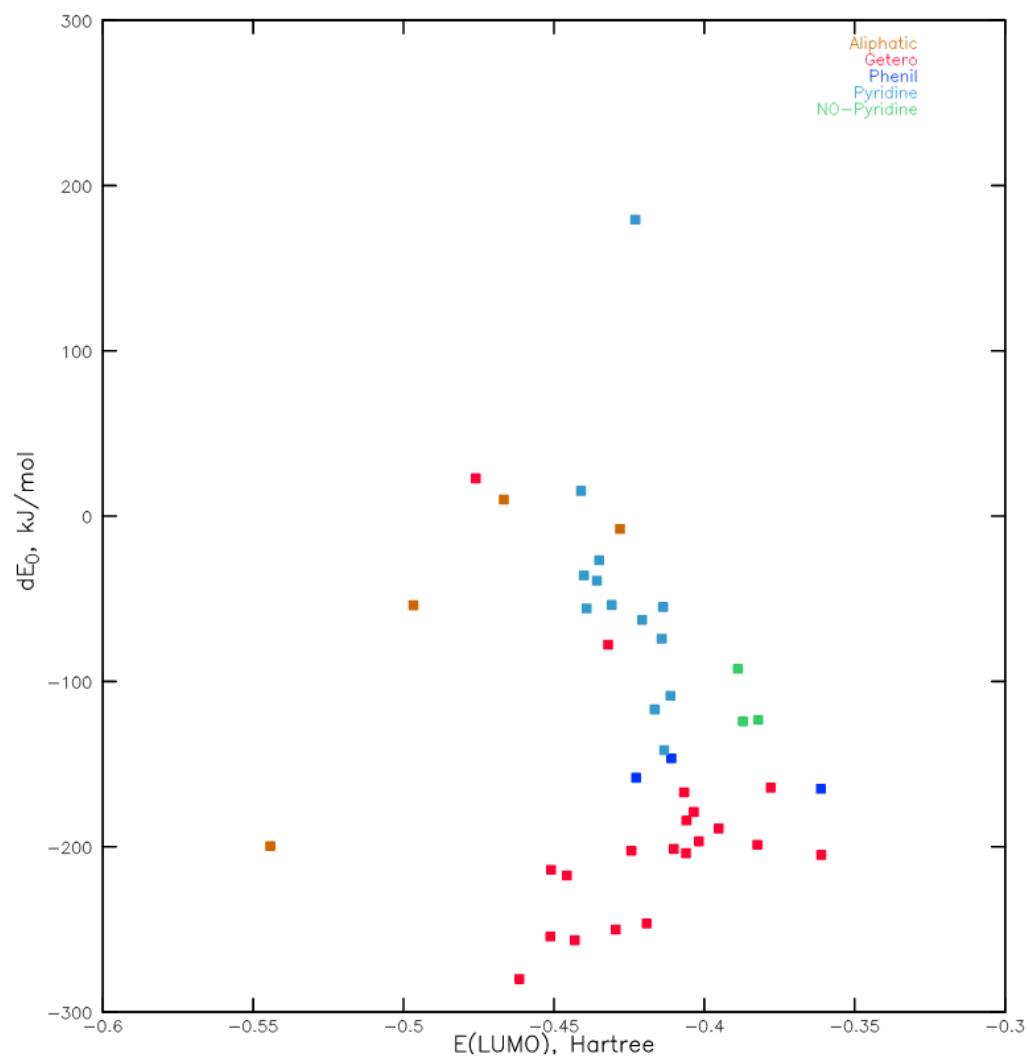


a) Correlation of energy nitriding from change of electron affinity for Singlet-Singlet and Triplet-Singlet

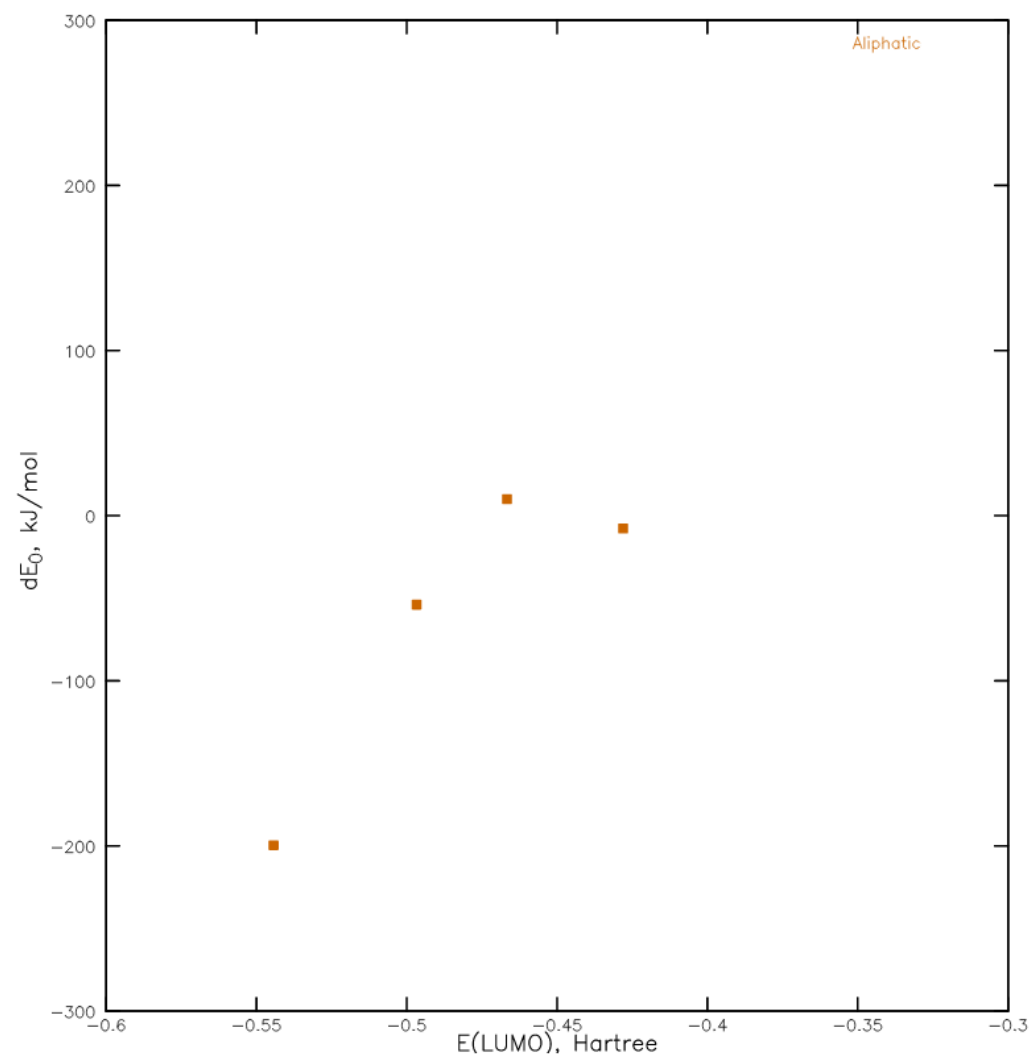


b) Correlation of energy nitriding from change of minimal electron affinity

Рис. 4. Зависимость энергии азотирования от изменения сродства к электрону при присоединении азота, наиболее четко эта зависимость выполняется при использовании наиболее состояний с минимумом энергии для карбкатионов и синглетного состояния для диазониевого катиона.

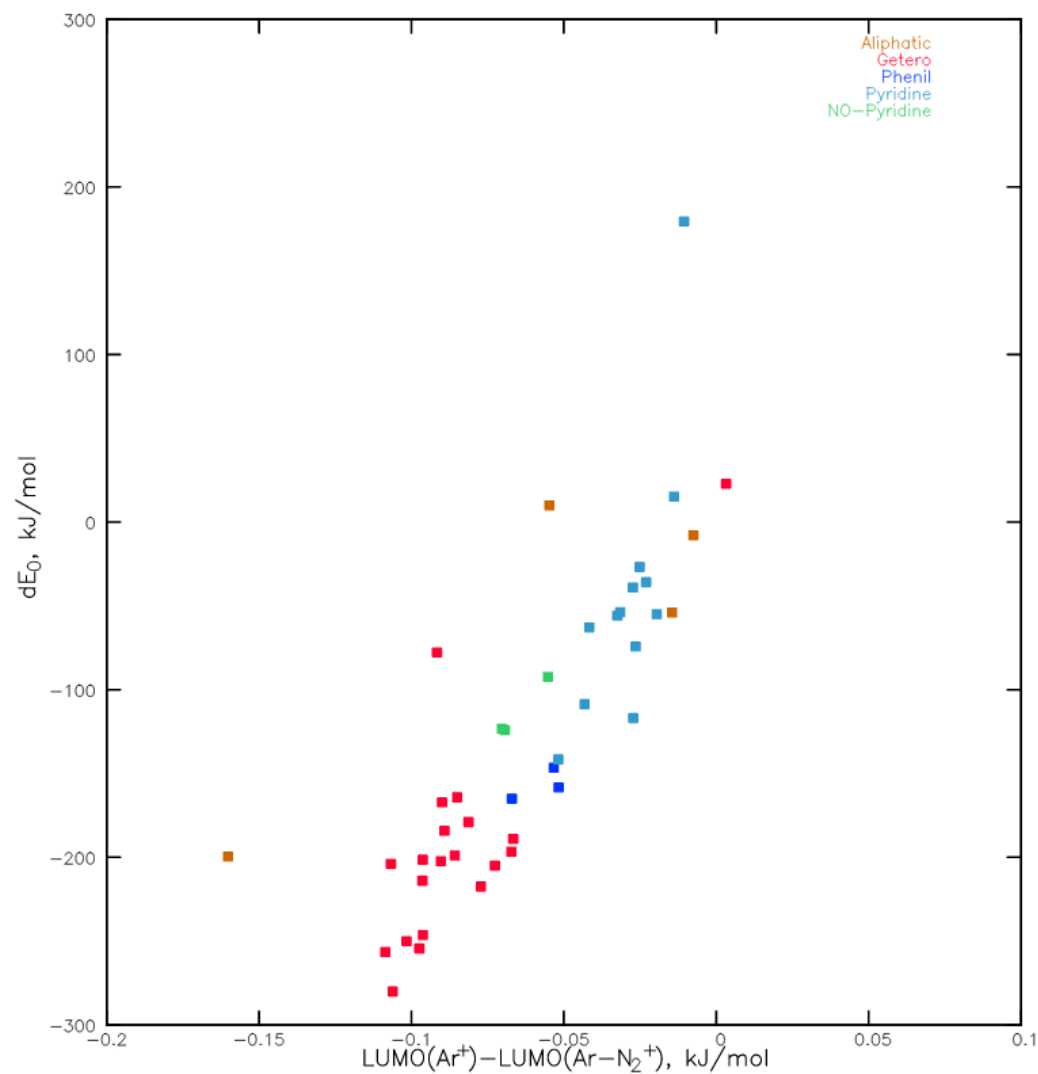


a) Correlation of energy from LUMO energy

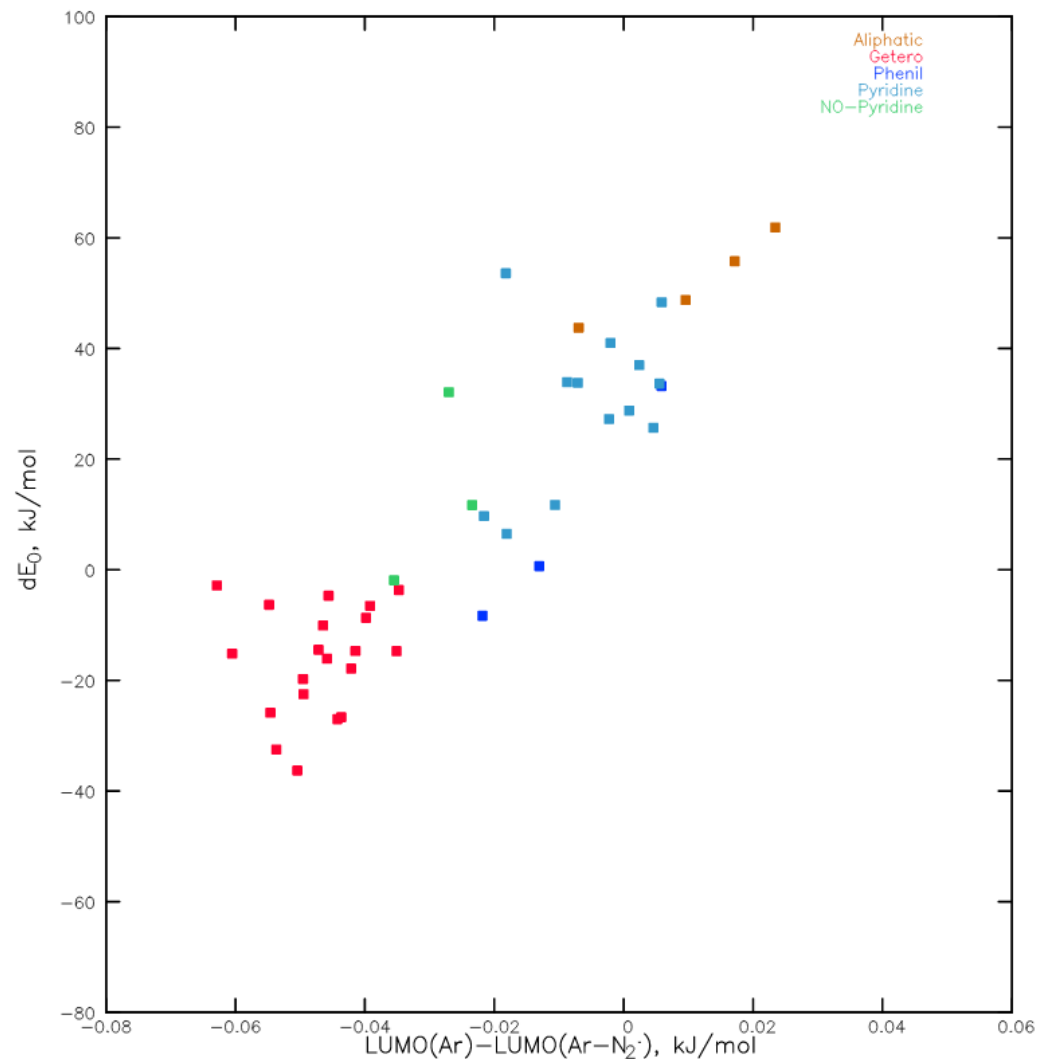


b) Correlation of energy from LUMO energy for aliphatic cations

Рис. 5. Зависимость энергии азотирования от энергии LUMO орбитали. Для ароматических систем не наблюдается явных зависимостей. Для алифатических катионов прямо-пропорциональная зависимость в ряду метил, этил, изопропил. Значения энергии связывания для третбутилового катиона близка к нулю, что в процессе оптимизации геометрии происходит отщепление азота. Эта зависимость согласуется с реакционной способностью катионов в этом ряду.

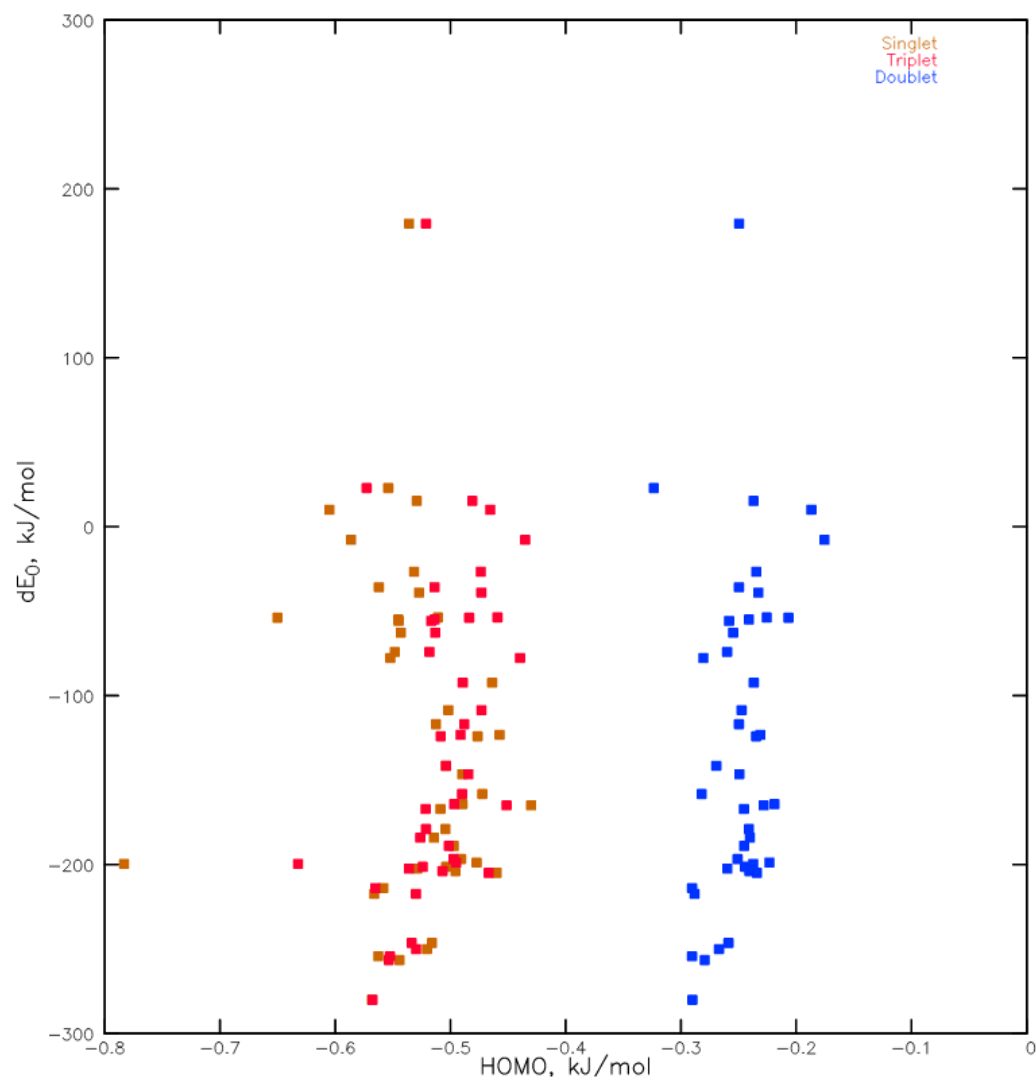


a) Correlation of energy nitriding from change of LUMO energy of cation

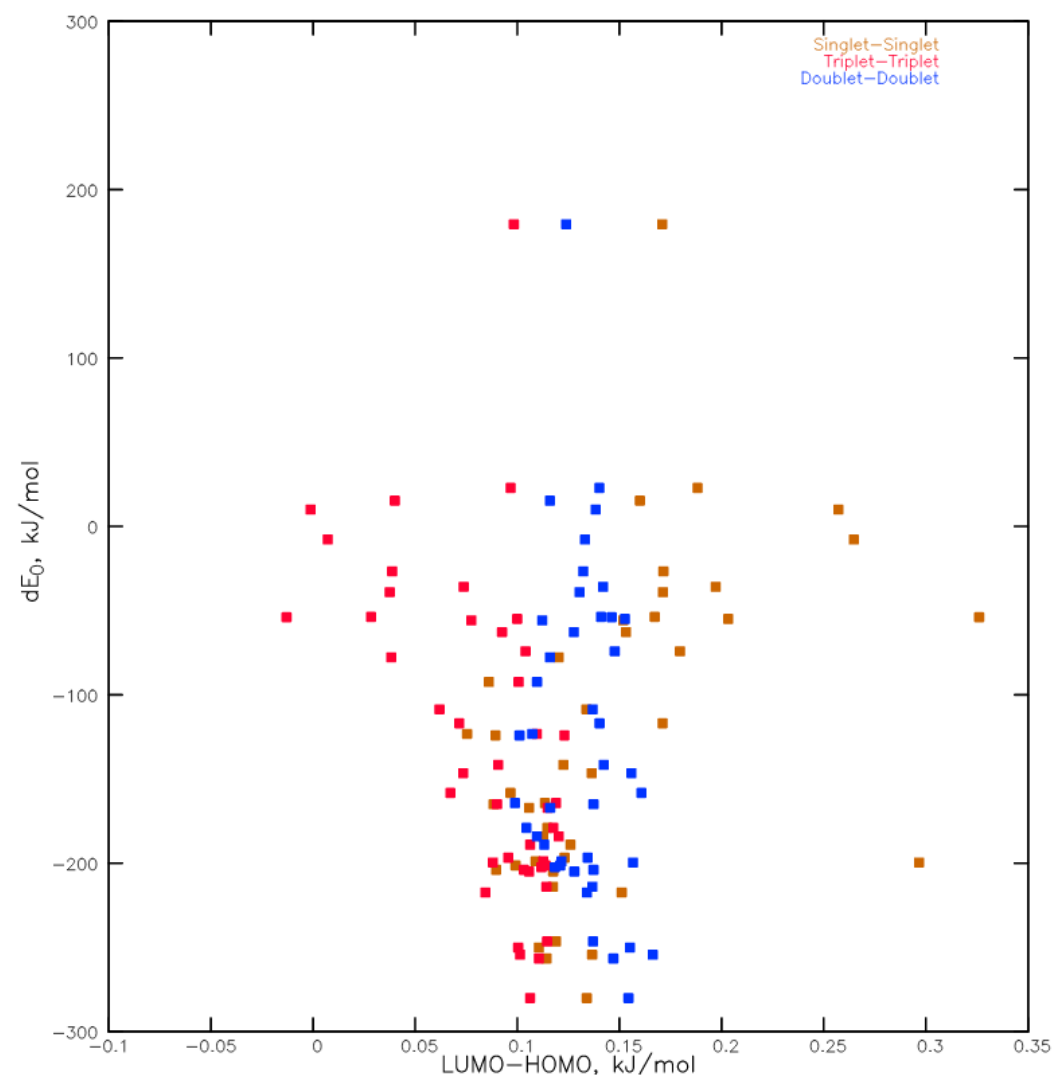


b) Correlation of energy nitriding from change of LUMO energy of radical

Рис. 6. Наблюдается прямо пропорциональная зависимость энергии азотирования карбкатионов от изменения энергии LUMO уровня в этом процессе. Для радикалов зависимость носит аналогичный характер, но большинство систем имеет низкую прочность связывания с азотом.

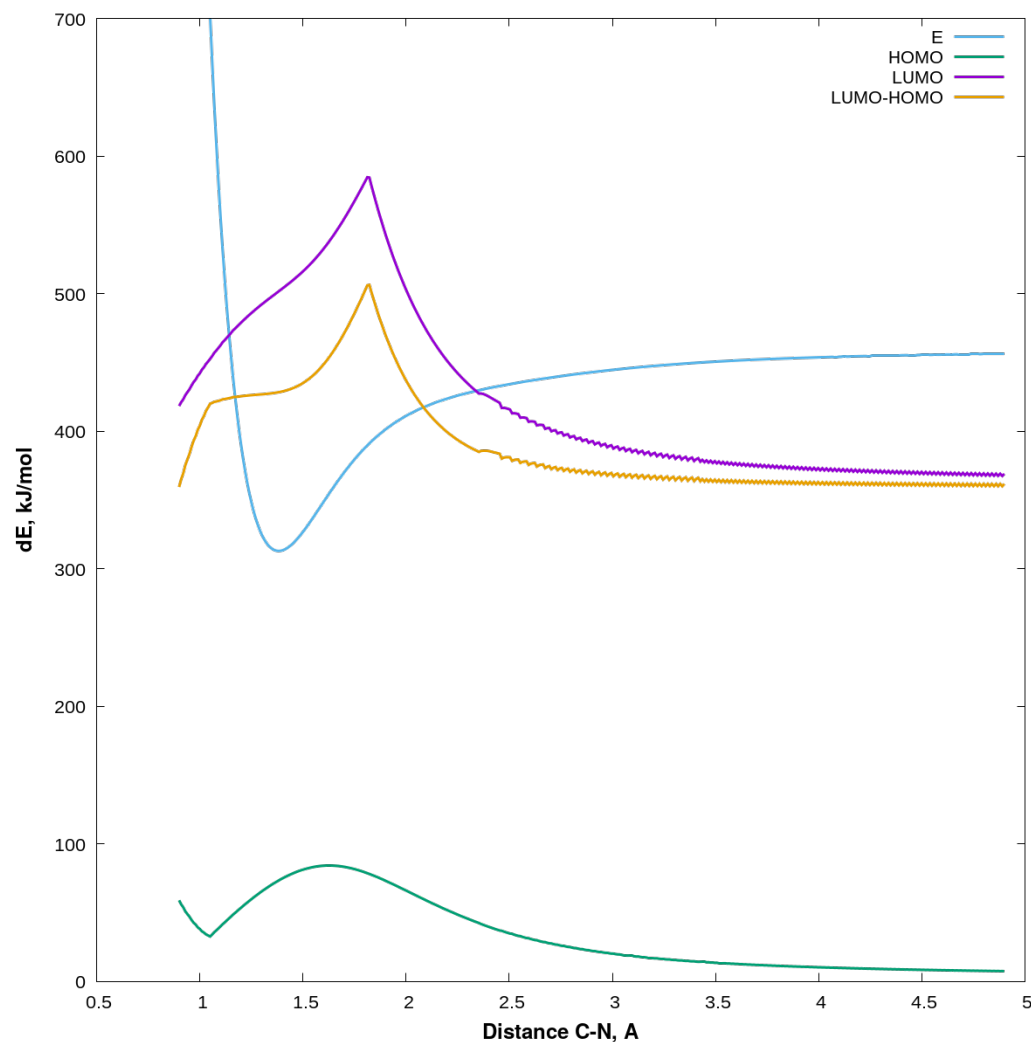


a) Correlation of energy nitriding from HOMO energy

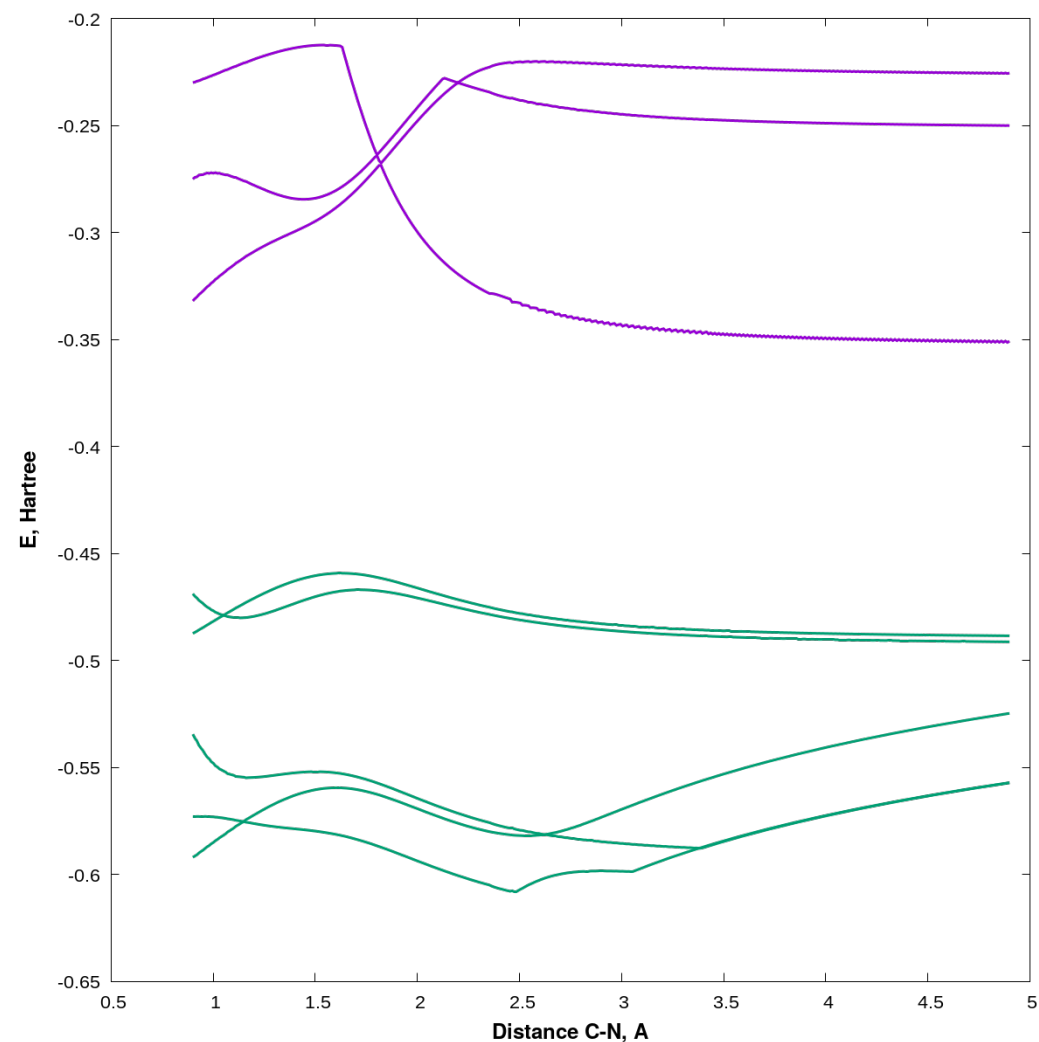


b) Correlation of energy nitriding from difference LUMO and HOMO energy

Рис. 7. Энергия связывания азота слабо коррелирует с энергией HOMO орбиталей карбкатионов и радикалов, а также от разности энергий LUMO-HOMO орбиталей.



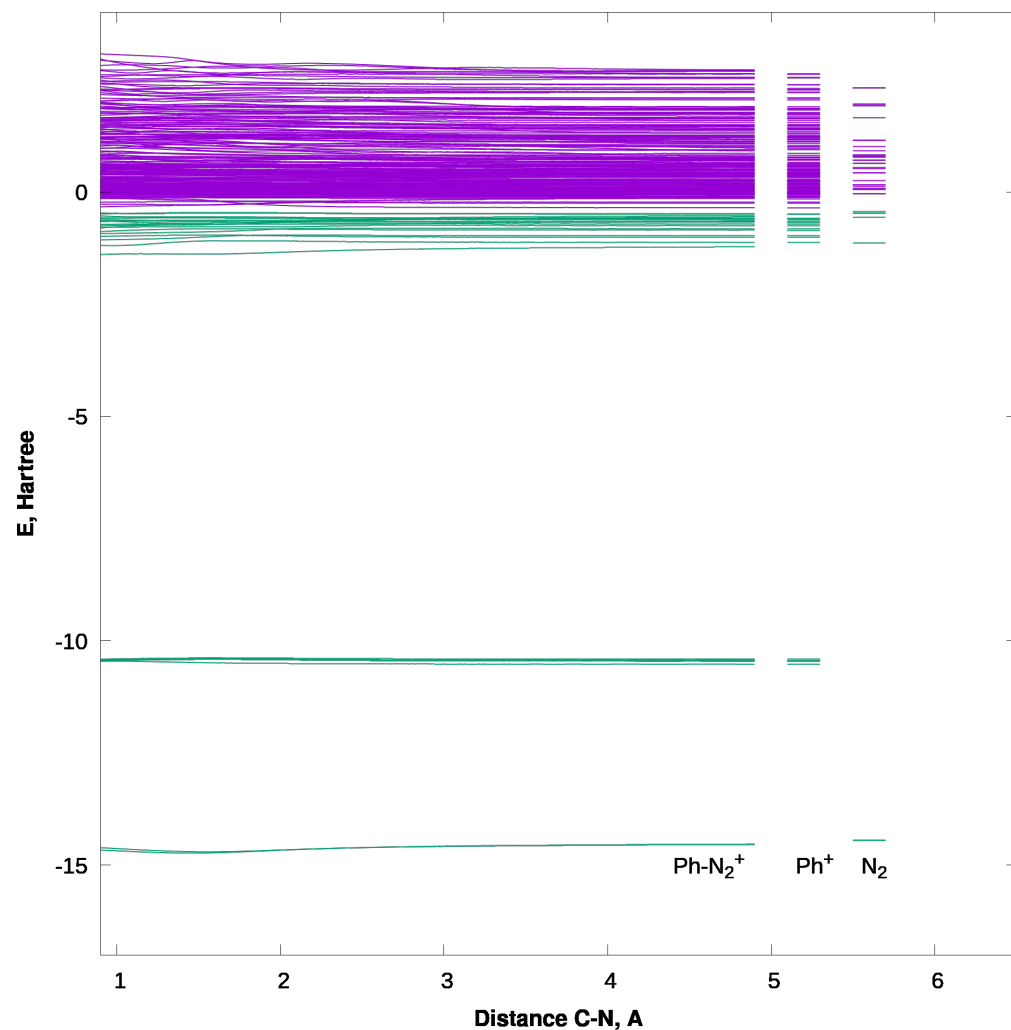
a) Scan of energy nitriding and orbital energy from C-N distance for phenyl cation



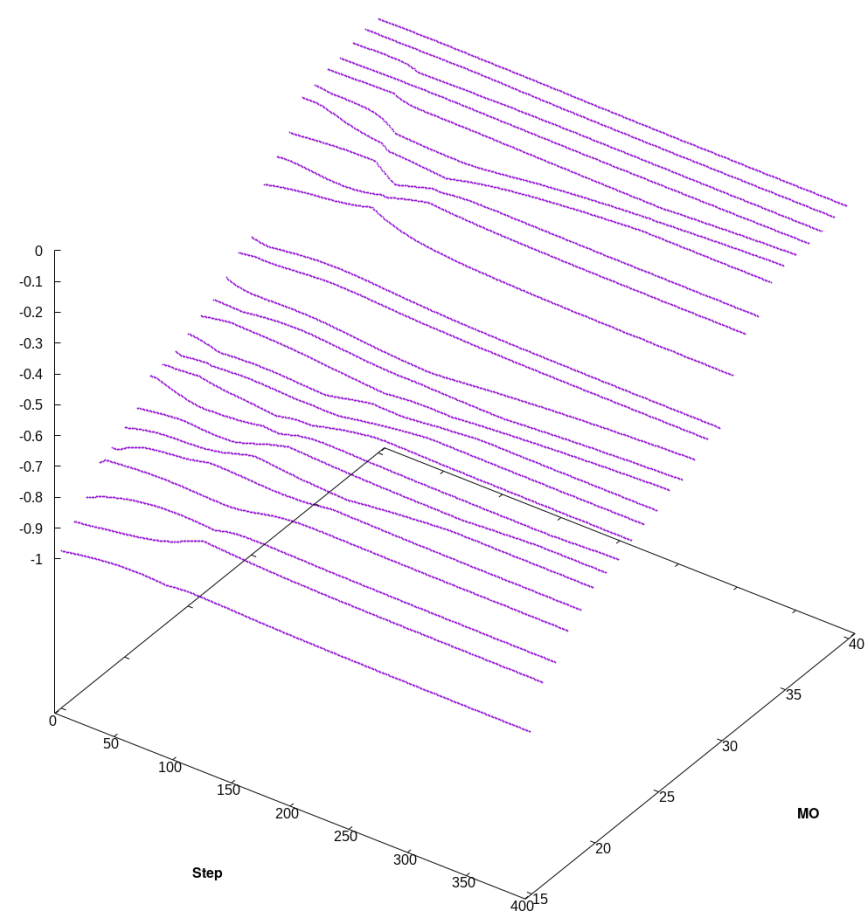
b) Scan of energy some orbital from C-N distance for phenyl cation

Рис. 8. Зависимость общей энергии системы и некоторых молекулярных орбиталей от расстояния C-N при взаимодействии фенильного катиона с азотом. Общая энергия взаимодействия слабо коррелирует с энергией отдельных молекулярных орбиталей, в том числе с энергией LUMO, HOMO орбиталей.



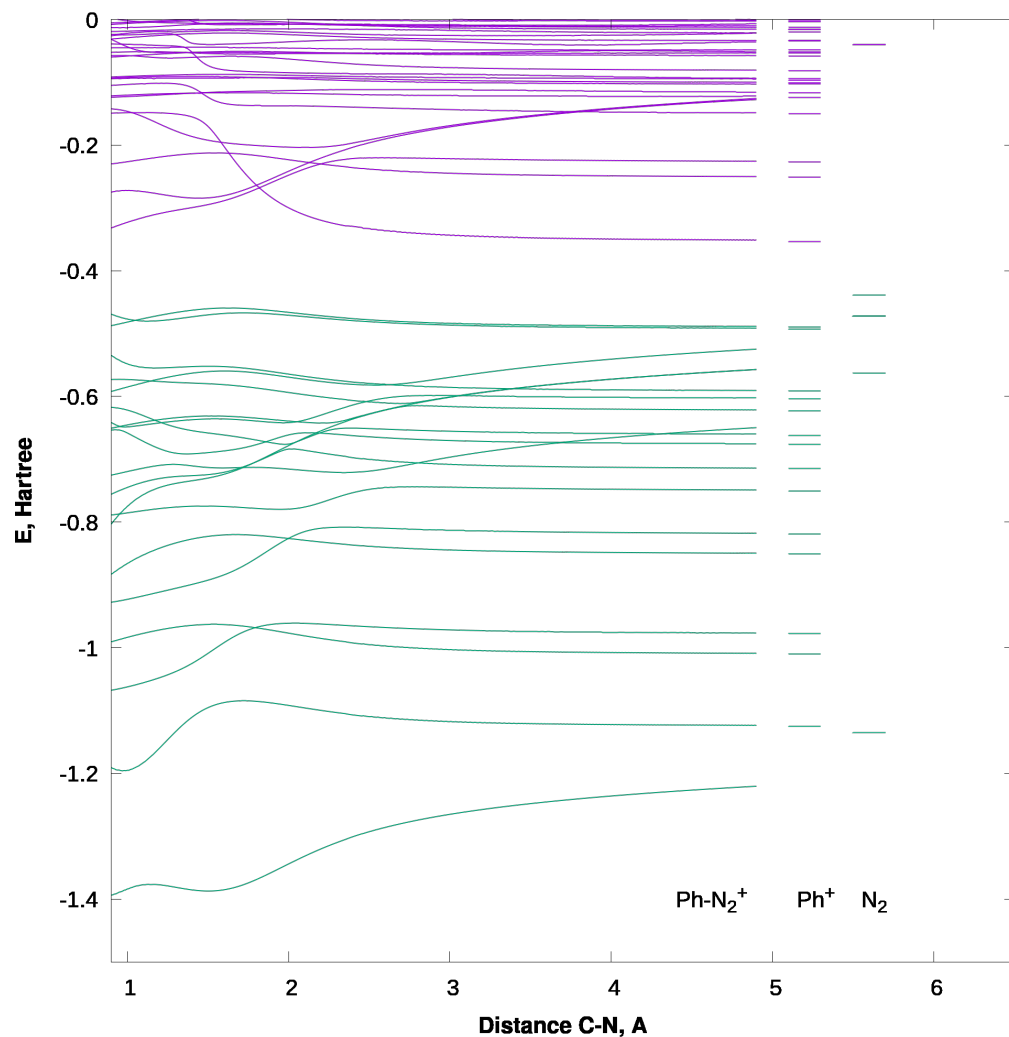


a) All molecular orbitals of phenildiazonium



b) Energy of some molecular orbitals of phenildiazonium from count step and from number of orbital

Рис. 9. Энергия молекулярных орбиталей фенилдиазония от расстояния C-N (a) и энергии орбиталей от шага сканирования и номера орбитали. Рисунки показывают что в общую энергетику взаимодействия вносят вклад практически все орбитали азота и фенильного катиона, даже самые низкие по энергии.



a) Some molecular orbitals of phenildiazonium

b) Energy of some molecular orbitals of phenildiazonium from count step and from numer orbital

Рис. 9. Энергия молекулярных орбиталей фенилдиазония от расстояния C-N (a) и при сканировании в более широком диапазоне.

В принципе возможно проследить за энергией молекулярных орбиталей в процессе сканирования и выделить, какие орбитали были исходными орбиталями фенильного катиона и молекулярного азота, что позволит вычислить вклад каждой орбитали в общую энергетику взаимодействия. Также можно посчитать суммарный вклад молекулярных орбиталей каждой молекулы в энергию образования диазониевого катиона.