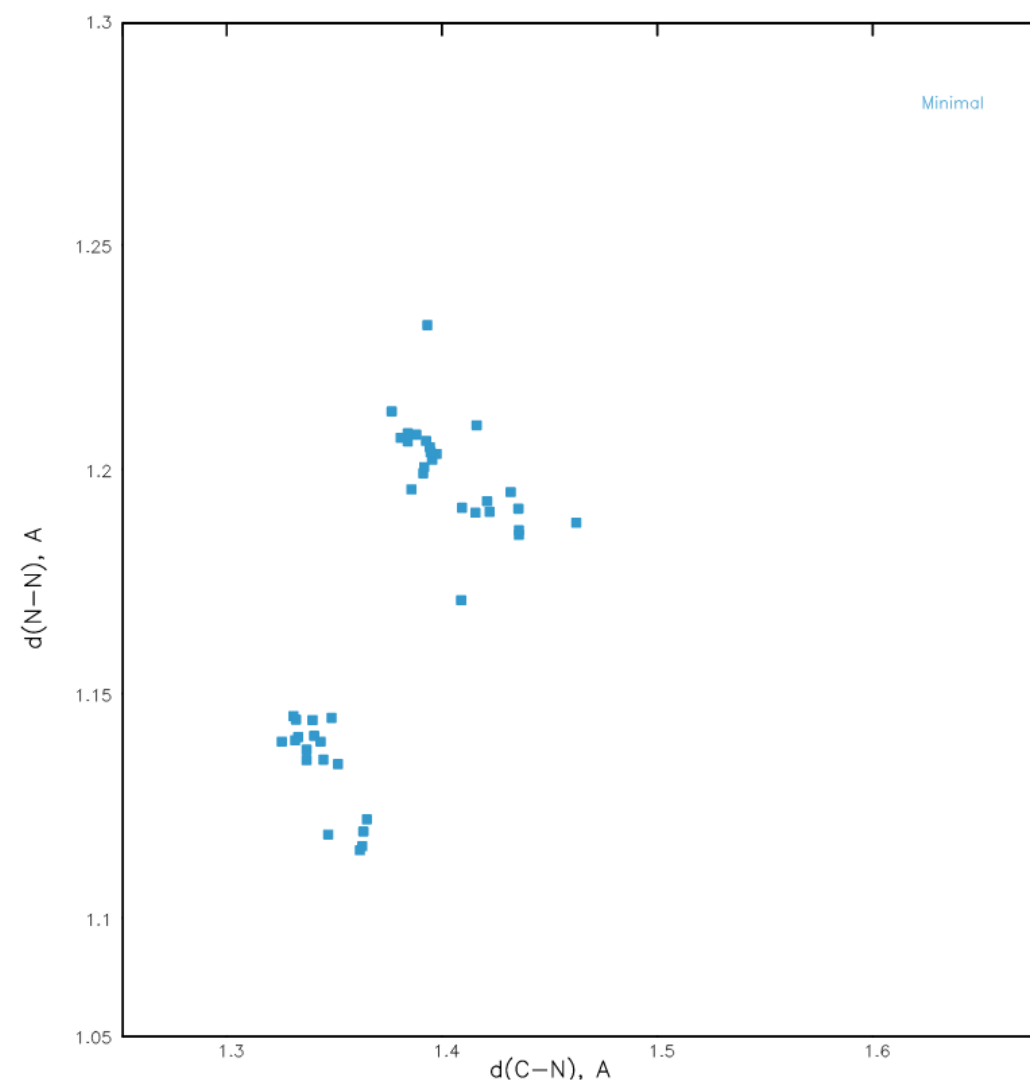


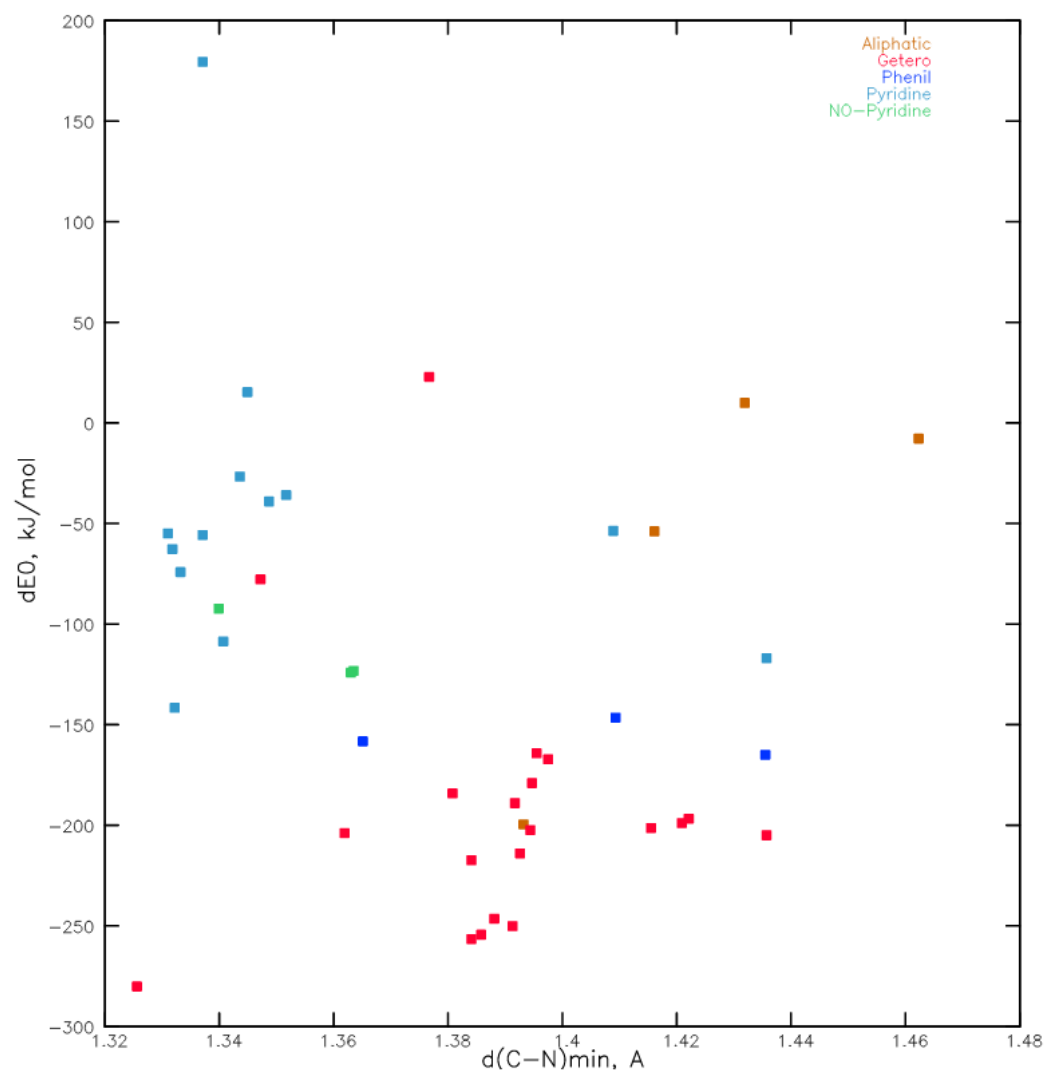
a) Singlet, Triplet, Doublet



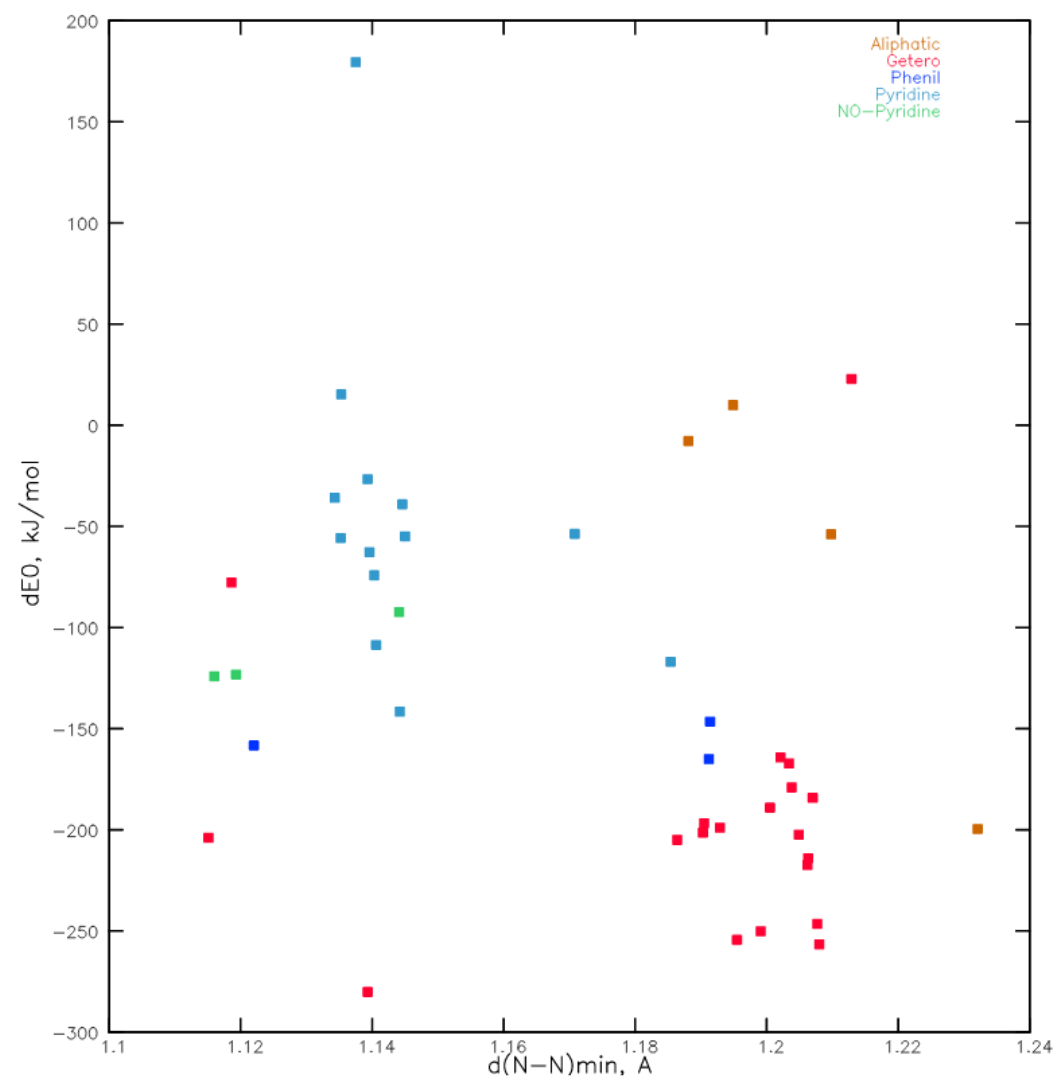
b) Minimal Singlet or Triplet

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

Наблюдаются выраженные обратные зависимости для синглетного состояния диазо-катионов $-N_2^+$ и дуплетного состояния нейтральных молекул. Отсутствуют зависимости для триплетного состояния и для состояний с минимумом энергии.



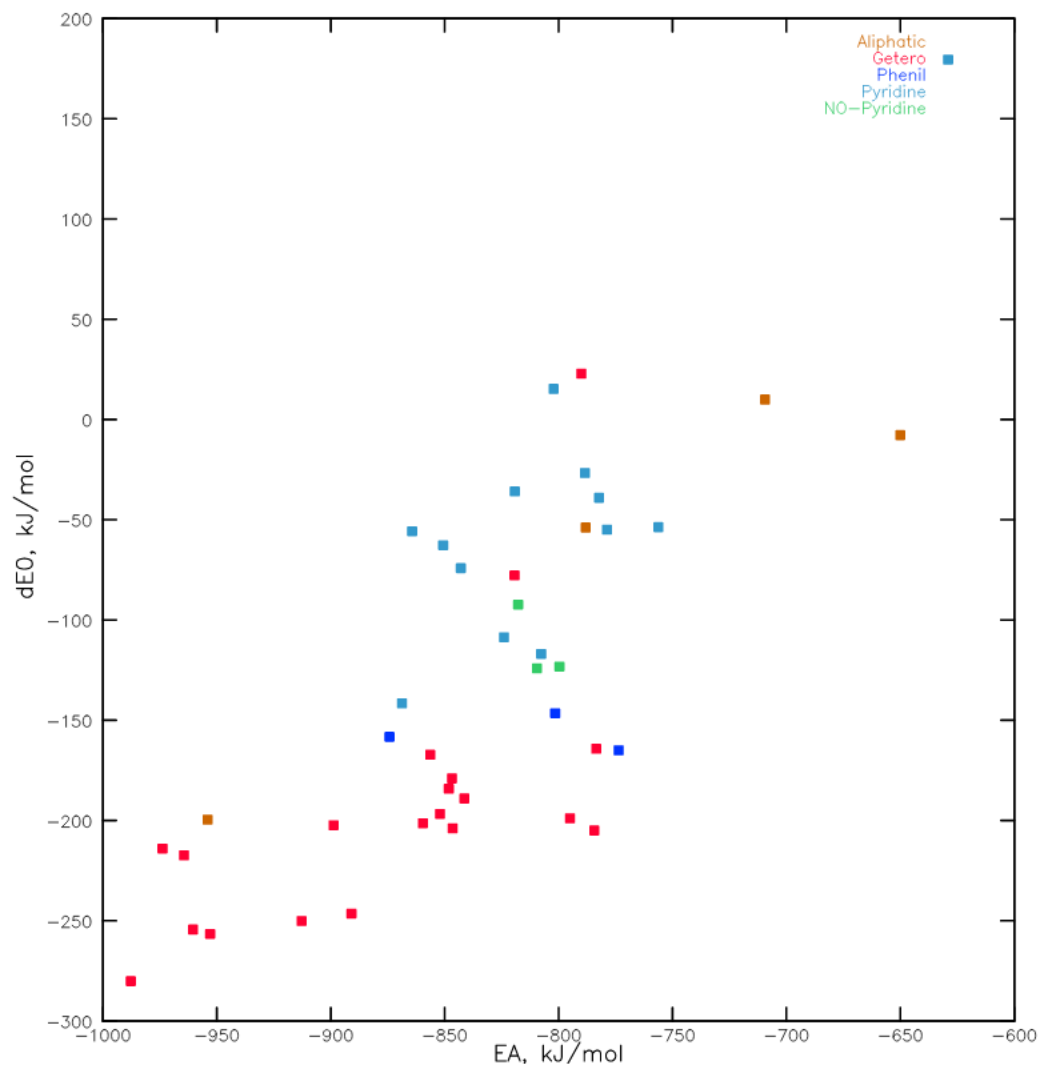
a) Correlation of energy from distance C-N



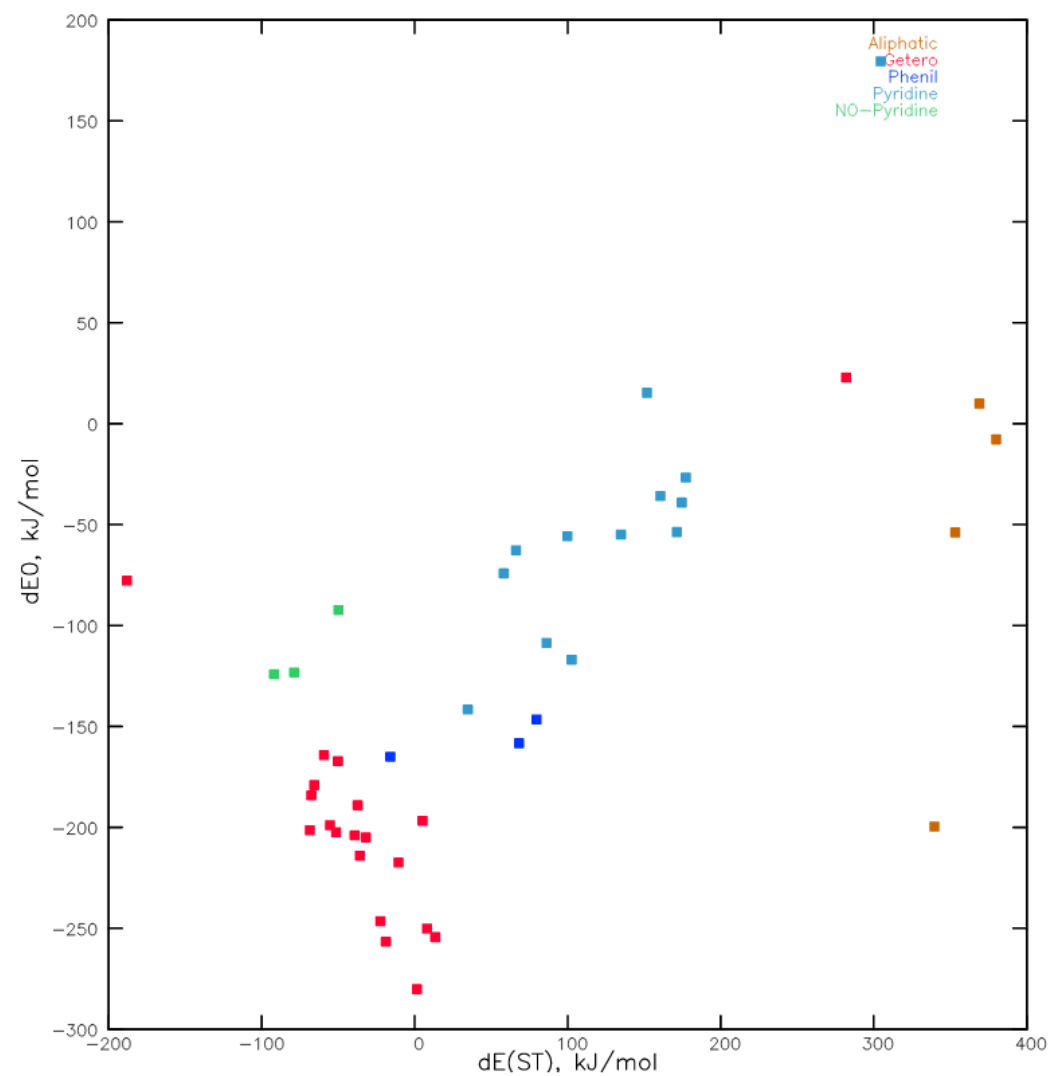
b) Correlation of energy from distance N-N

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

Не наблюдается каких либо корреляций между длинами связей в диазониевой группе и энергией образования диазониевого катиона.

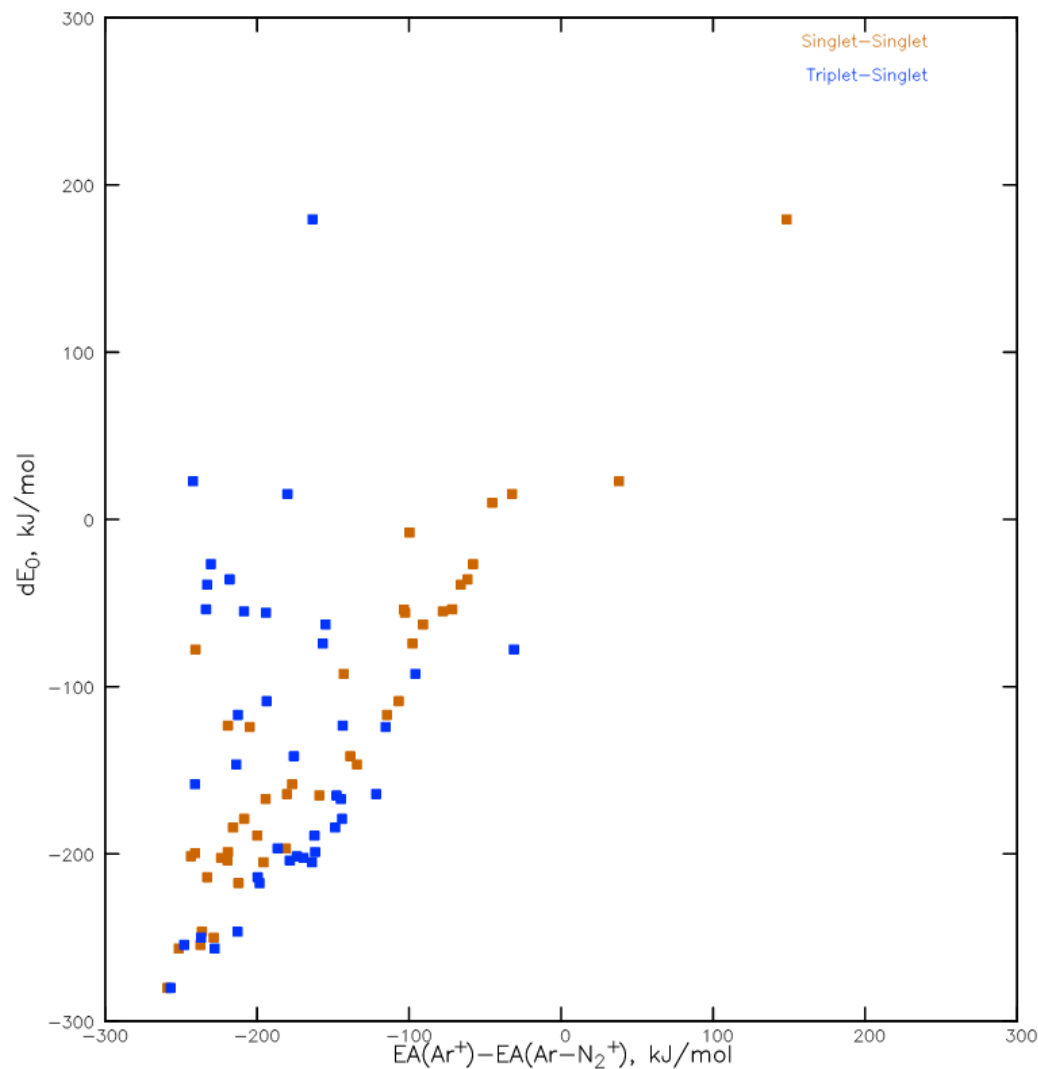


a) Correlation of energy from electron affinity

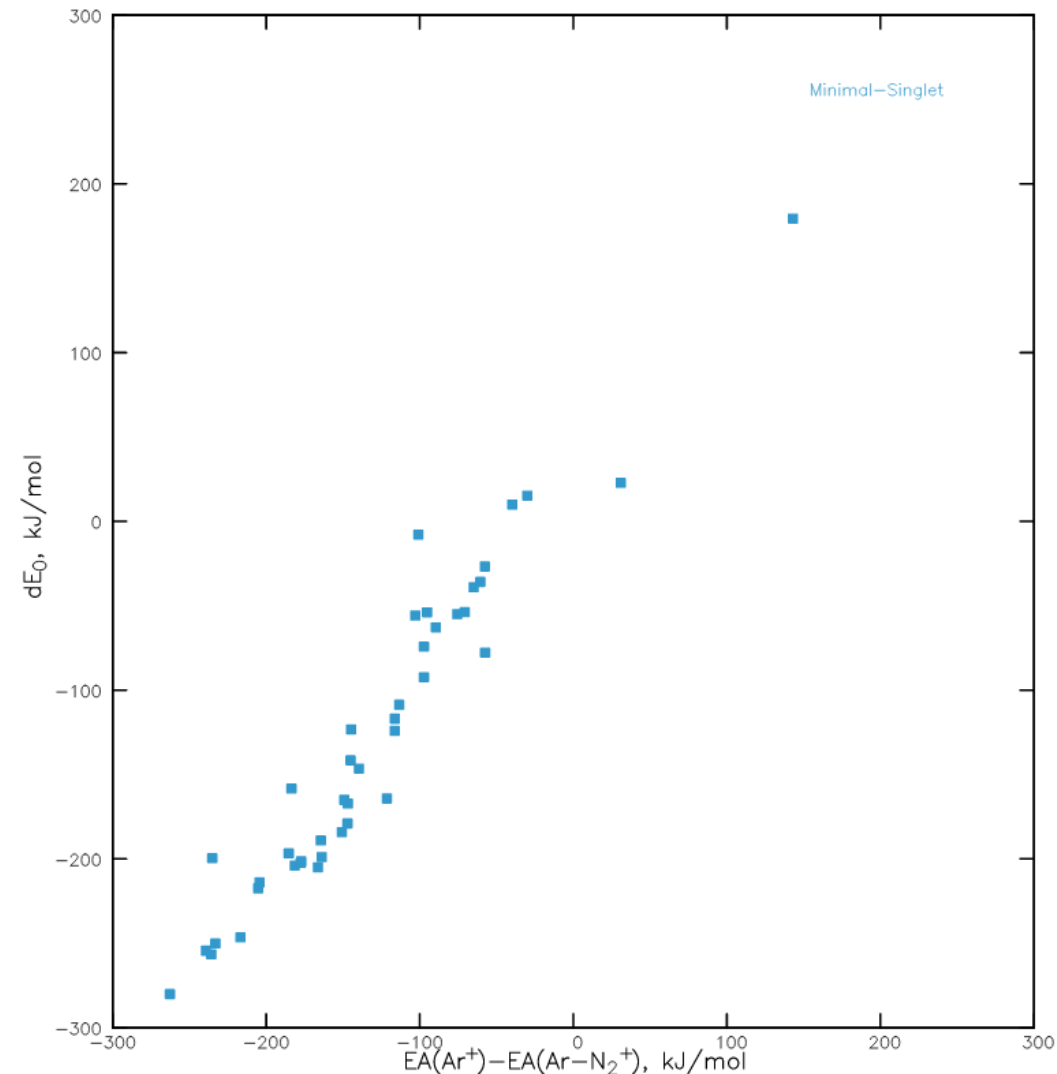


b) Correlation of energy from energi singlet-triplet transformation

Рис. 3. Зависимость энергии азотирования от сродства к электрону и от энергии синглет триплетного перехода исходных карбкатионов.
Наблюдается слабая корреляция и тенденция к прямой зависимости энергии связывания азота от сродства к электрону.
Также практически отсутствует зависимость энергии образования диазониевого катиона от энергии синглет-триплетного перехода.

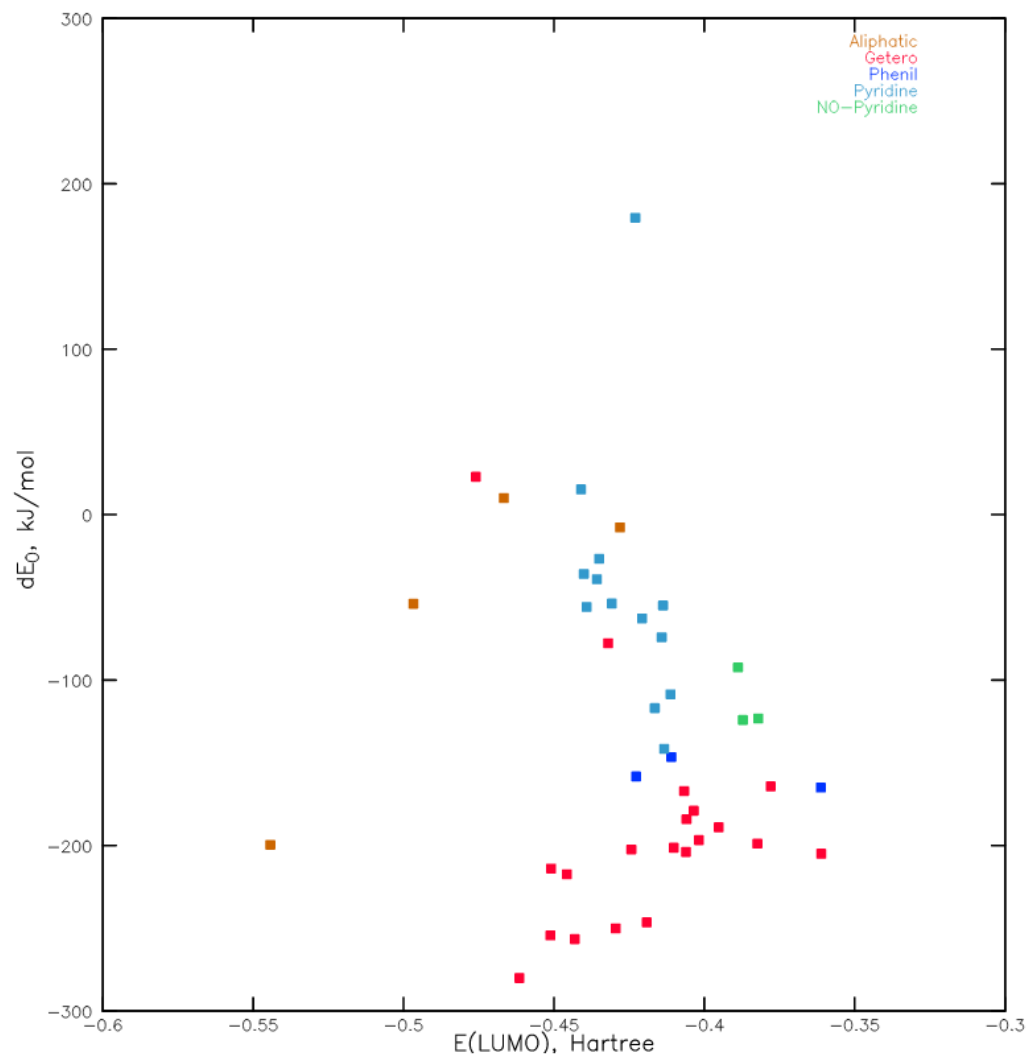


a) Correlation of energy nitriding from change of electron affinity for Singlet-Singlet and Triplet-Singlet

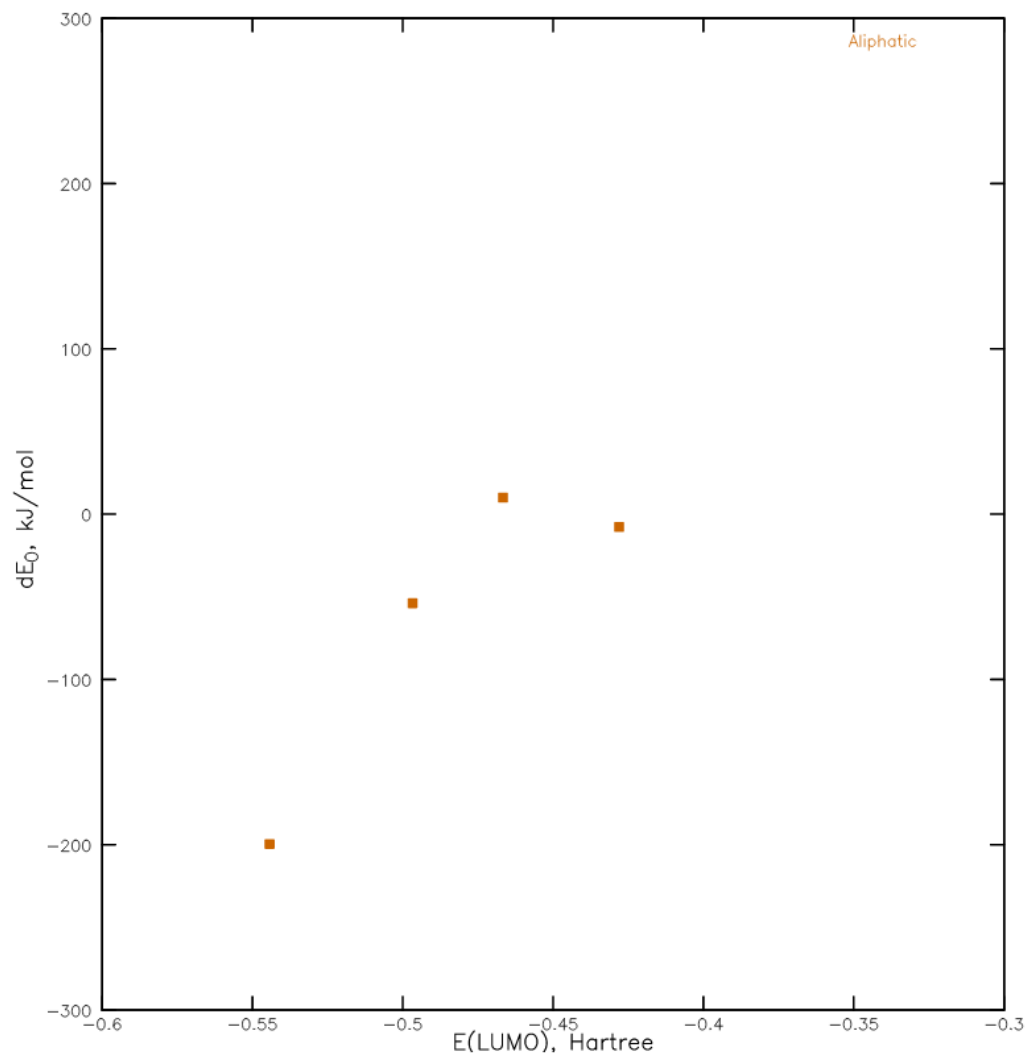


b) Correlation of energy nitriding from change of minimal electron affinity

Рис. 4. Зависимость энергии азотирования от изменения сродства к электрону при присоединении азота.
Наиболее четко выражена зависимость при использовании состояний с минимумом энергии для исходных карбкатионов и синглетного состояния для диазониевого катиона (b).



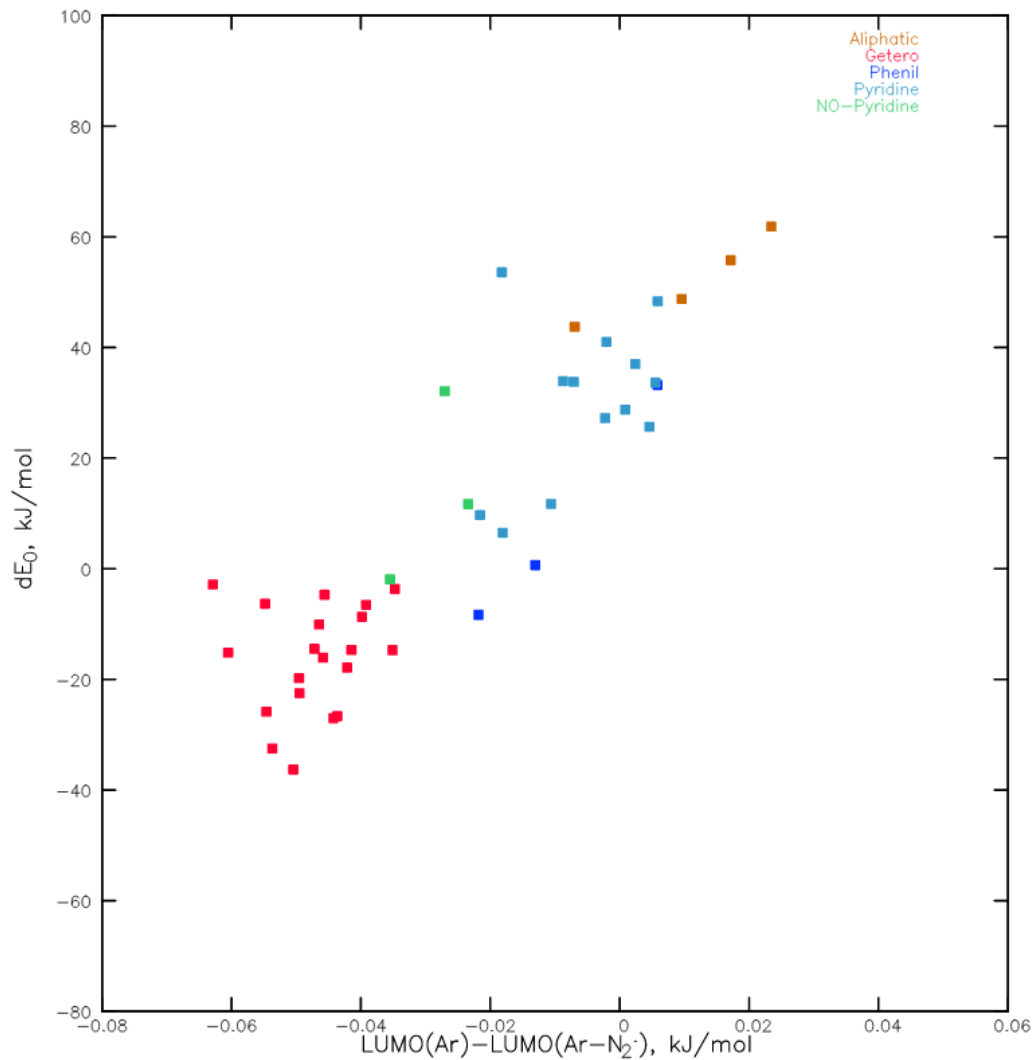
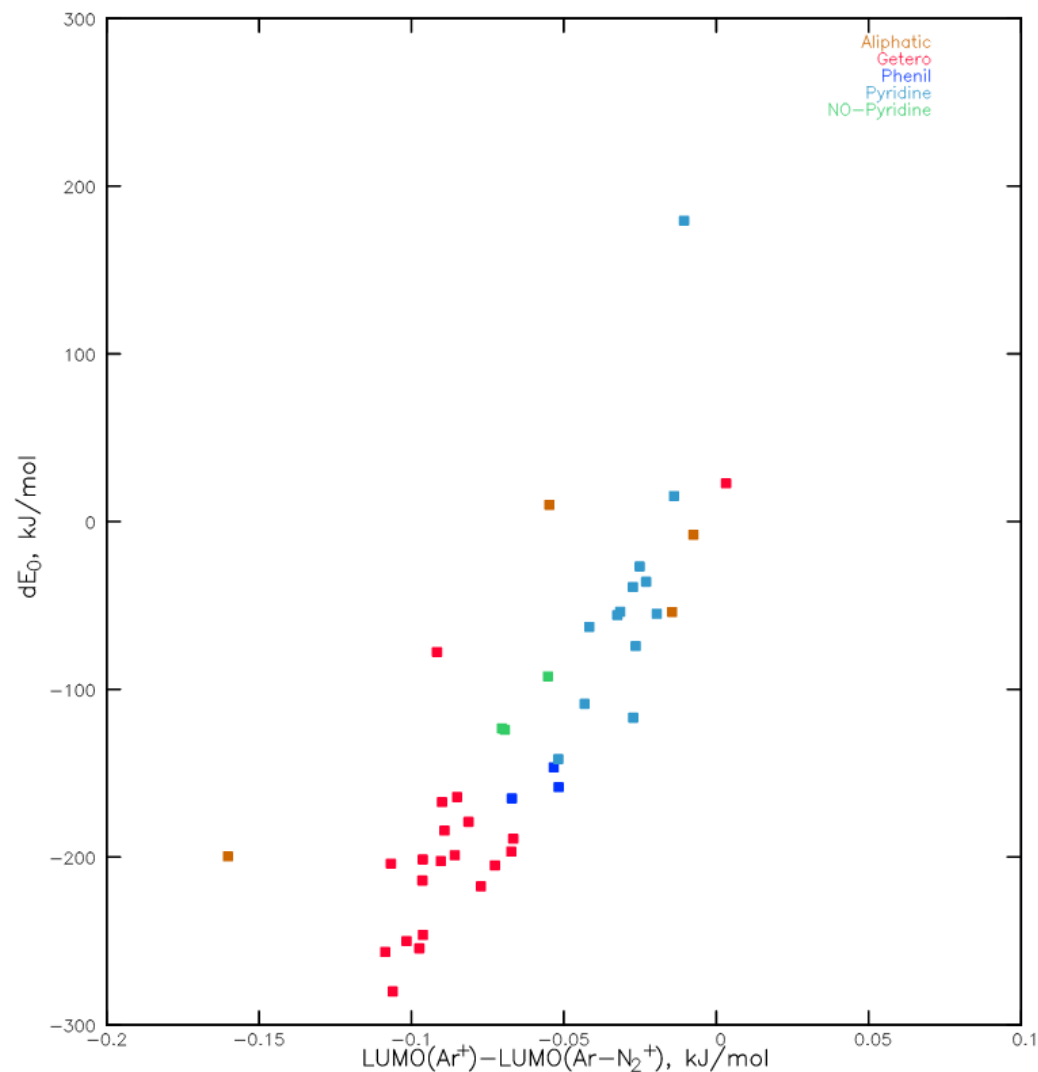
a) Correlation of energy from LUMO energy



b) Correlation of energy from LUMO energy for aliphatic cations

Рис. 5. Зависимость энергии азотирования от энергии LUMO орбитали.

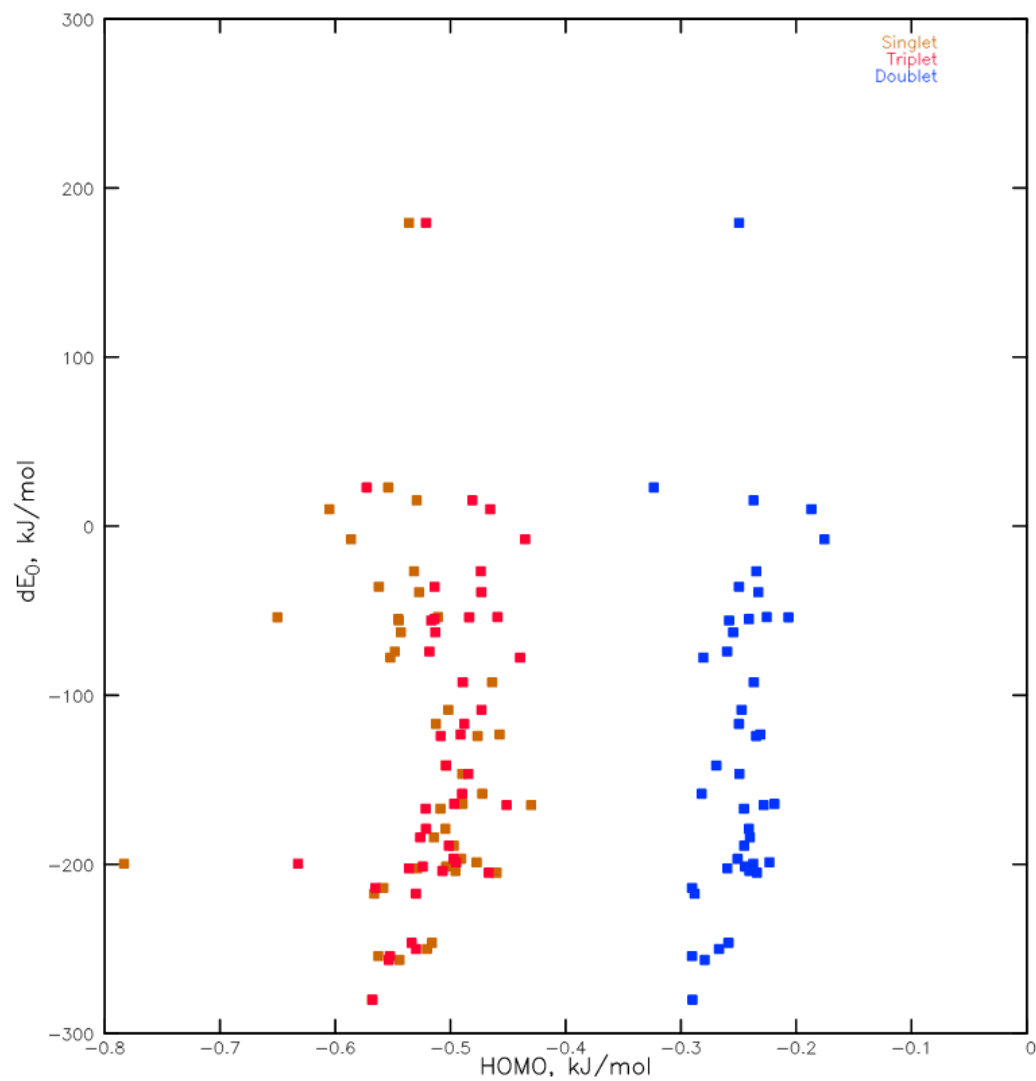
Для ароматических систем не наблюдается явных зависимостей. В ряду алифатических катионов - метил, этил, изопропил наблюдается практически линейное возрастание прочности диазониевого катиона от энергии LUMO орбитали. Третбутиловый катион выпадает из ряда, так как значение энергии связывания с азотом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



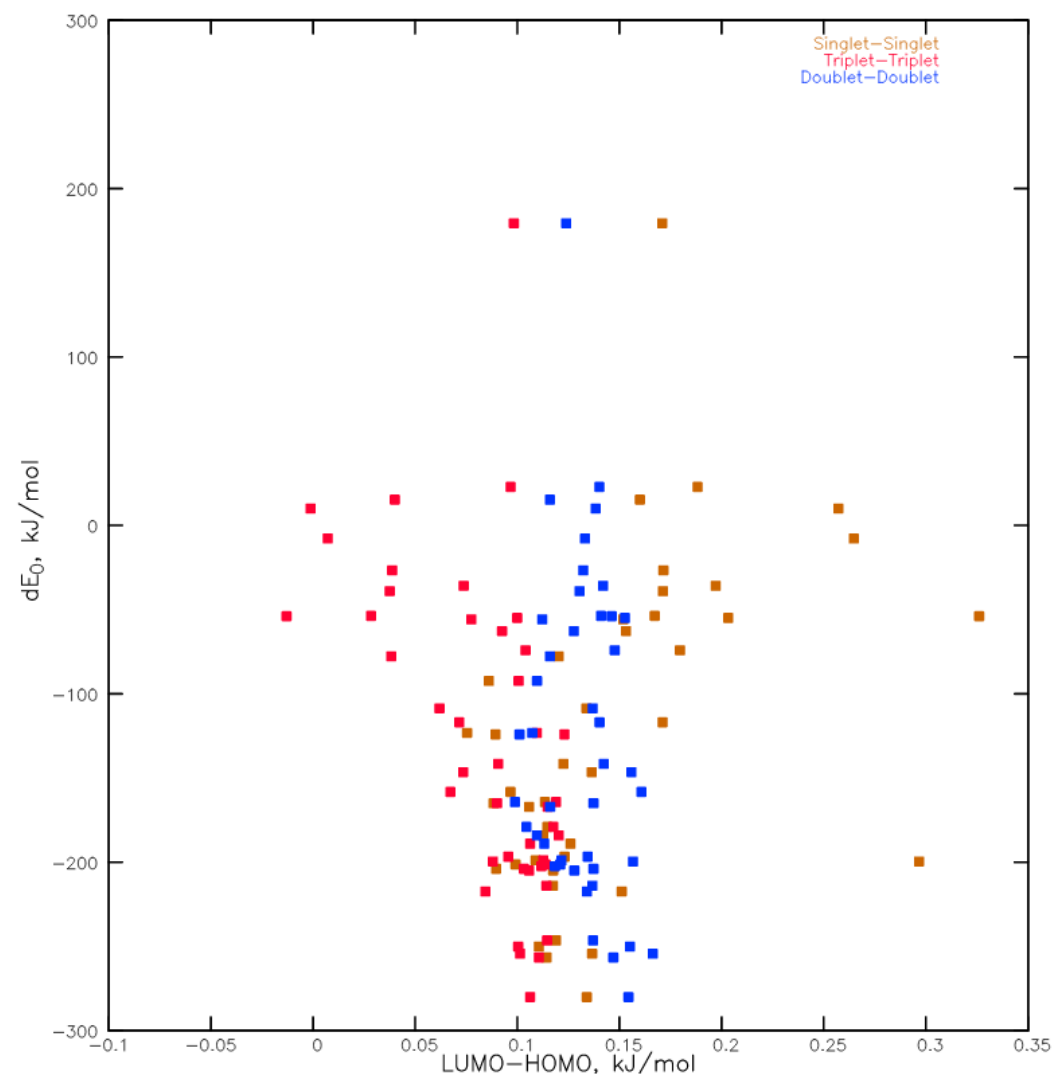
a) Correlation of energy nitriding from change of LUMO energy of cation

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

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

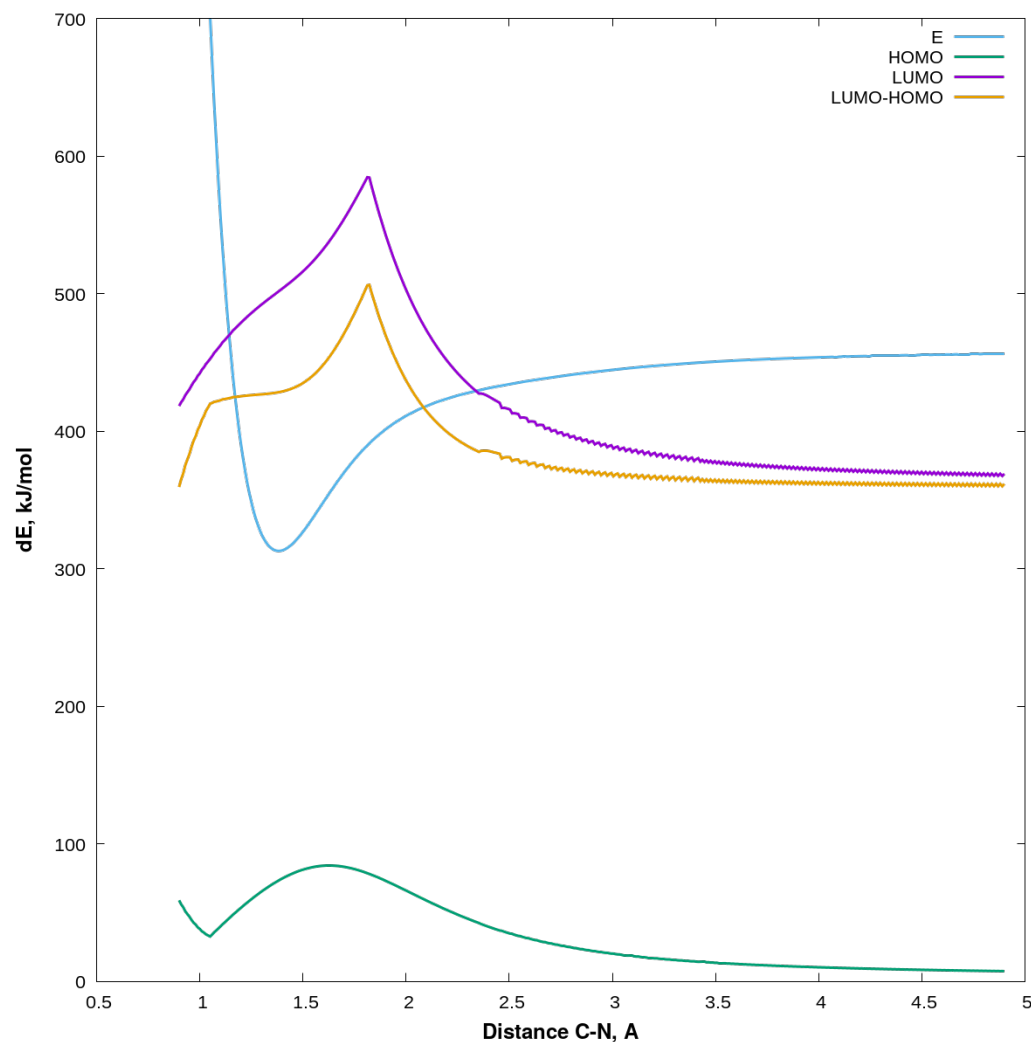


a) Correlation of energy nitriding from HOMO energy

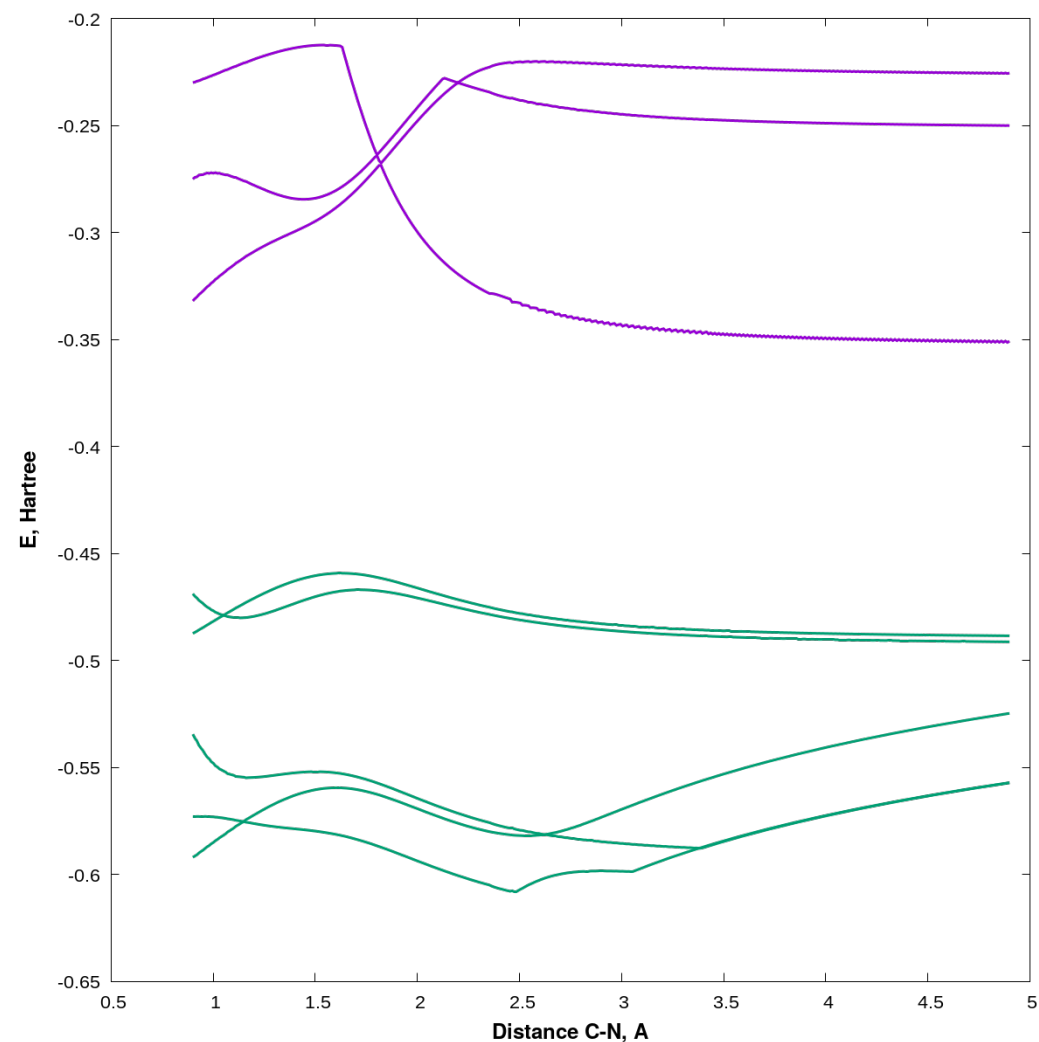


b) Correlation of energy nitriding from difference LUMO and HOMO energy

Рис. 7. Зависимость прочности диазониевых катионов от энергии НОМО и разности LUMO-НОМО орбиталей исходных карбкатионов и радикалов.
Энергия связывания азота слабо коррелирует с энергией НОМО орбитали и с разности энергий LUMO-НОМО орбиталей.



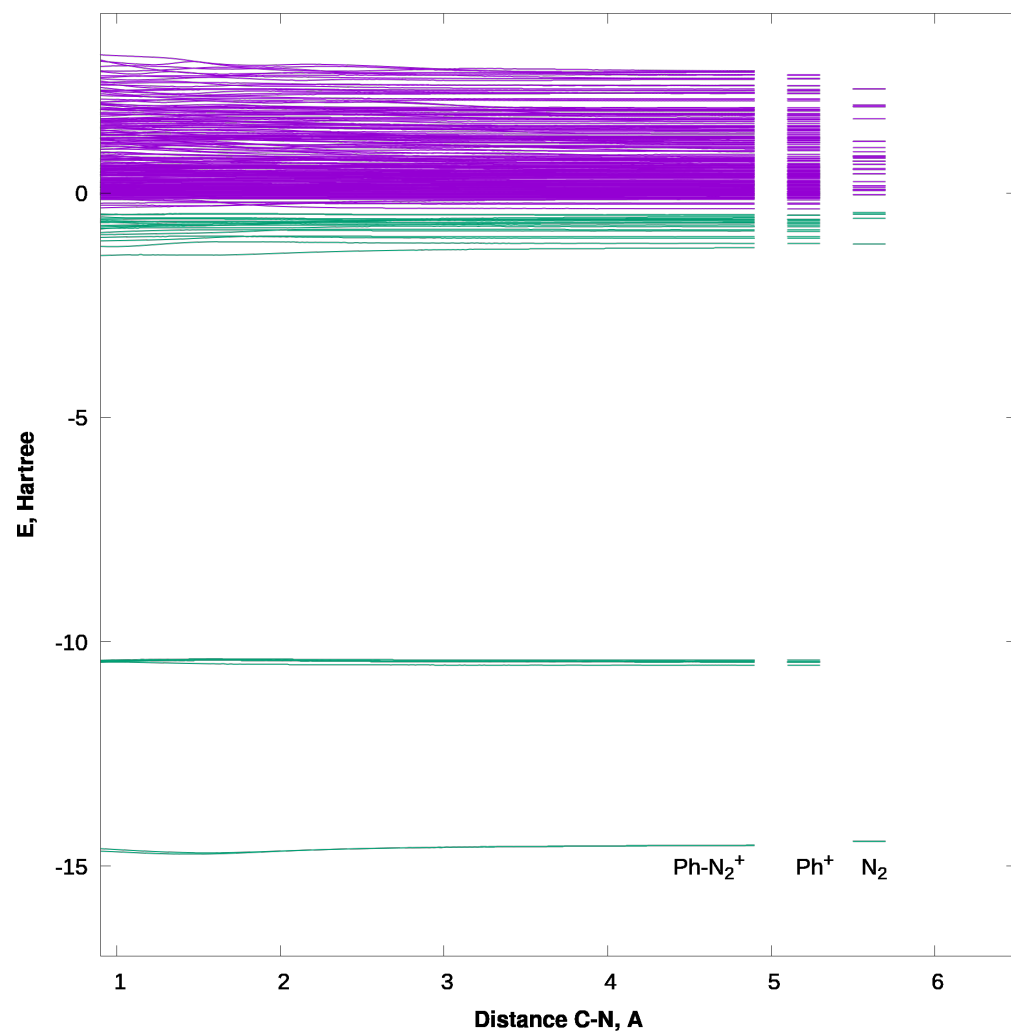
a) Scan of energy nitriding and orbital energy from C-N distance for phenyl cation



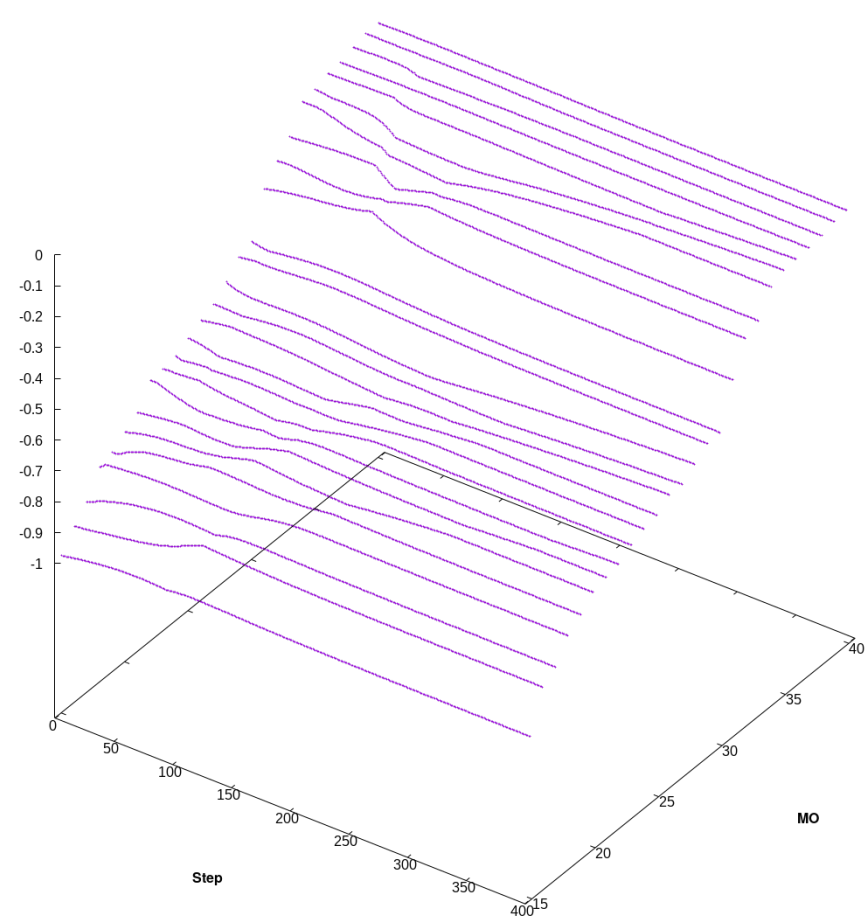
b) Scan of energy some orbital from C-N distance for phenyl cation

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.

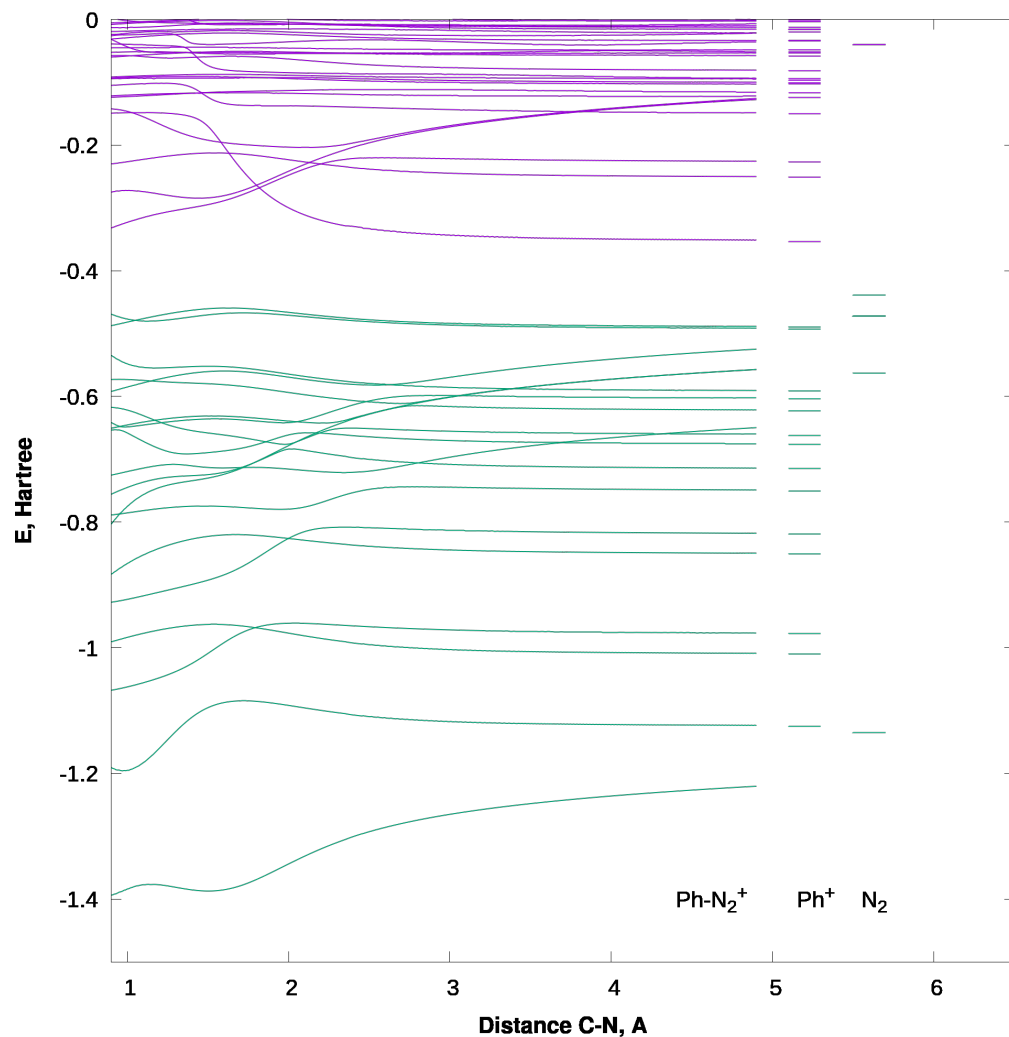


a) All molecular orbitals of phenildiazonium

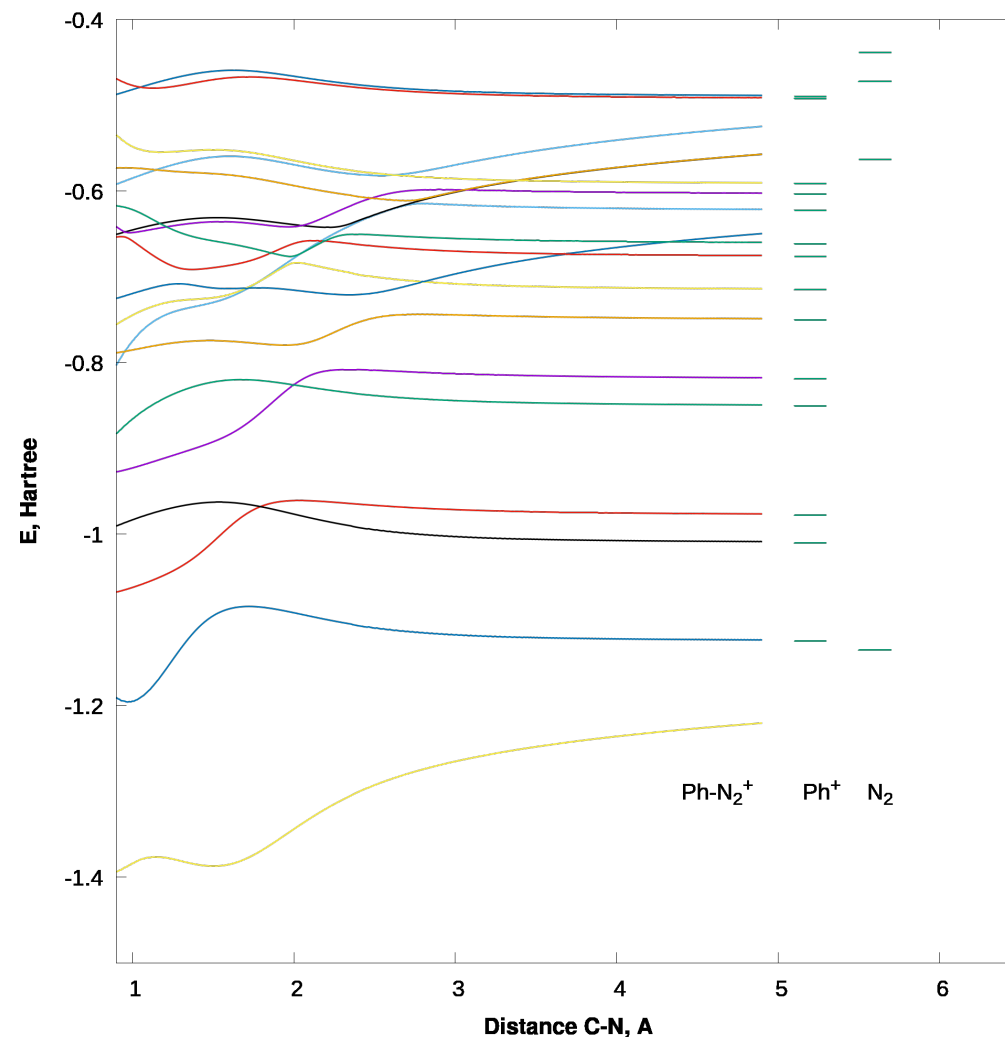


b) Energy of some molecular orbitals of phenildiazonium from count step and from number of orbital

Рис. 9. Энергия всех молекулярных орбиталей фенилдиазония от расстояния C-N (а) 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

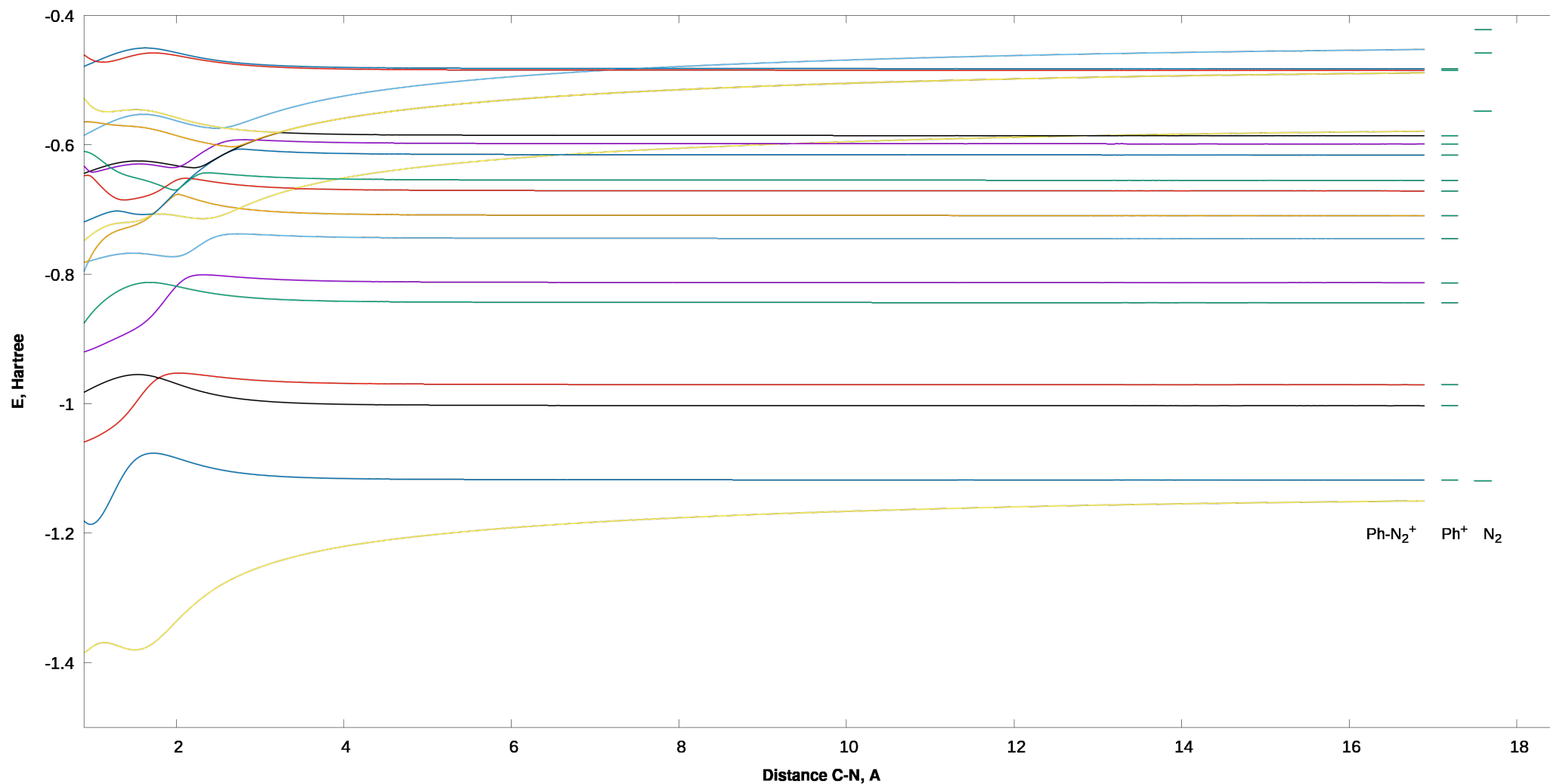


b) Trace some molecular orbitals of phenildiazonium

Рис. 9. Энергия молекулярных орбиталей фенилдиазония от расстояния C-N.

Рассматривая зависимость энергии орбиталей от расстояния C-N можно выделить, какие орбитали были исходными орбиталями фенильного катиона, а какие орбиталями молекулярного азота. Это позволяет вычислить вклад каждой орбитали в общую энергетику взаимодействия.

Также можно посчитать суммарный вклад молекулярных орбиталей карбкатиона и молекулы азота в энергию образования диазониевого катиона.



b) Energy of some molecular orbitals of phenildiazonium (wide range)

Рис. 9. Энергия молекулярных орбиталей фенилдиазония от расстояния C-N (а) и при сканировании в более широком диапазоне. При сканировании в более широком диапазоне, можно определить что заполненные орбитали молекулярного азота трансформируются в орбитали № 1, 2, 9, 18, 22, 23, 24 диазониевого катиона.