

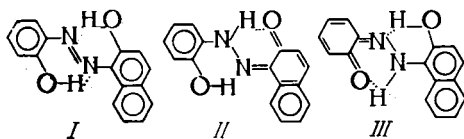
УДК 539.194

## ОБ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЕ ДИОКСИАЗОСОЕДИНЕНИЙ В НЕЙТРАЛЬНОМ И ИОНИЗОВАННОМ СОСТОЯНИИ

Г. П. ДОРОШИНА, А. В. КОТОВ, Л. А. ГРИБОВ  
(Кафедра физики)

Исследование электронного строения и свойств ароматических диоксиазосоединений представляет теоретический и практический интерес, поскольку полученные сведения могут быть использованы для направленного синтеза высокоэффективных органических реагентов.

Настоящая работа посвящена изучению электронного строения о,о-фенолазонафтолов с помощью метода электронной спектроскопии с привлечением расчетов спектров. В качестве моделей были выбраны два изомерных соединения: фенол-2-азо-1-нафтол-2 (ФН 12) и фенол-2-азо-2-нафтол-1 (ФН 21), так как их производные составляют обширный ряд органических реагентов. Электронное строение и спектры ФН 12 изучали методами МОХ и ССП в приближении ППП [2, 3, 5, 8]. Эта система весьма сложная, поскольку подобно другим оксиазосоединениям она может существовать в виде трех таутомерных форм: азоидной (I), нафтохинонгидразонной (II) и бензохинонгидразонной (III).



Следует отметить, что мнения авторов, изучавших ФН 12, расходятся в вопросах отнесения полос поглощения к той или иной таутомерной форме в электронном спектре и относительно числа таутомеров.

Данные об электронном строении ионизованных форм ФН 12 и ФН 21 и о порядке диссоциации оксигрупп практически отсутствуют. Последний вопрос до сих пор решается с помощью химических или спектрохимических методов.

В соединениях подобного типа осуществляется очень прочная внутримолекулярная водородная связь (ВМВС)  $O-H \cdots N$  или  $N-H \cdots O$ , которая нивелирует свойства таутомерных форм, приближая друг к другу полосы поглощения в спектре и распределение  $\pi$ -электронной плотности на связях. Существование двух ВМВС доказано с помощью ИК-спектров [4]. Вопрос о ее моделировании в расчетах достаточно важен. Ранее было предложено учитывать изменение электронного состояния атомов, участвующих в такой связи, путем изменения их кулоновских интегралов [10], была развита и электронная теория влияния ВМВС на  $\pi - \pi^*$  переходы органических молекул в рамках метода ППП [18]. В работе [7] при решении обратной спектральной задачи варьировался только кулоновский интеграл атома азота азогруппы. Однако при таком подходе увеличение кулоновского интеграла одного атома (акцептора протона) неизбежно должно сопровождаться уменьшением кулоновского интеграла другого атома (донора протона).

Расчеты электронных спектров ФН 12 и ФН 21 и их ионизованных форм в предлагаемой работе были выполнены методом МО ССП в при-

ближении ППП с учетом взаимодействия 30 однократно возбужденных конфигураций [12] по программе, разработанной Ф. А. Савиным (ИМБ АН СССР) для ЭВМ «БЭСМ-6». Для определения параметров, отличающихся от литературных, были построены графики зависимости положений и интенсивностей электронных переходов от величины параметров. С помощью этих графиков для ФН 12 были найдены параметры, обеспечивающие хорошее совпадение рассчитанных и экспериментальных спектров по частотам и интенсивностям (табл. 1). Заметим, что сопоставление с экспериментом проводилось по относительным интенсивностям полос. Потенциалы ионизации атомов равны  $I_{\bar{c}}^{\pm} = -11,16[12]$ ,  $I_{\bar{o}}^{\pm} = -18,7$ ,  $I_{\bar{o}^+}^{\pm} = -29,52$ ,  $I_{\bar{N}}^{\pm} = -14,65$ ,  $I_{\bar{N}^+}^{\pm} = -23,73$  эВ.

Одноцентровые интегралы отталкивания взяты из [12] и равны  $\gamma_{\bar{c}}^{\pm} = 11,13$ ,  $\gamma_{\bar{o}}^{\pm} = 15,23$ ,  $\gamma_{\bar{o}^+}^{\pm} = 19,24$ ,  $\gamma_{\bar{N}}^{\pm} = 12,34$ ,  $\gamma_{\bar{N}^+}^{\pm} = 16,76$  эВ.

Резонансные интегралы, вычисленные по формуле  $\beta_{x-y} = A - BP_{x-y}$  [16], с учетом данных [11, 14, 16] при выборе коэффициентов А и В имеют вид:

$$\begin{aligned} \beta_{C-C} &= -1,90 - 0,51P, \quad \beta_{C-N} = -1,573 - 0,53P, \quad \beta_{N=N} = -2,09 - \\ &- 0,53P, \quad \beta_{C=N} = -2,07 - 0,53P, \quad \beta_{N-N} = -1,38 - 0,53P, \quad \beta_{C-O} = \\ &= -1,76 - 0,56P, \quad \beta_{C=O} = -2,0 - 0,56P \text{ эВ.} \end{aligned}$$

Таблица 1

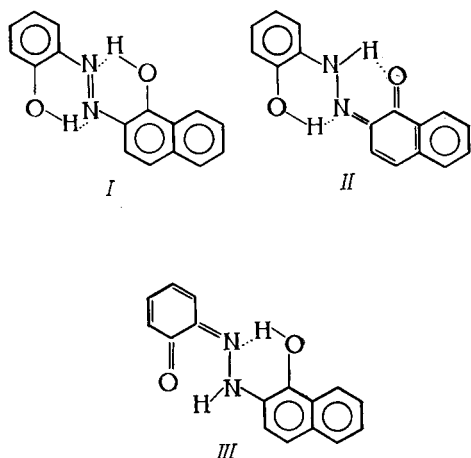
Рассчитанные и экспериментальные параметры спектров фенолазонафтолов, их ионизованных форм и относительные силы осцилляторов для синглетных переходов (спектры 3,6-дисульфопроизводных фенолазонафтолов сняты в воде; спектр ПР снят в 0,5 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

Таутомеры	ПР		ФН 12				ФН 21			
	$\lambda_{\text{ЭКС}}, \text{нм}$	$I^*$	$\lambda_{\text{ЭКС}}, \text{нм}$	$I$	$\lambda_{\text{ТЕОР}}, \text{нм}$	$f. o.$	$\lambda_{\text{ЭКС}}, \text{нм}$	$I$	$\lambda_{\text{ТЕОР}}, \text{нм}$	$f. o.$
III	—	—	540—525	С	546	0,99	525—520	С	523	0,88
II	525—515	С	510—490	С	498	1,00	500—490	С	499	1,00
I	500—480	С	480—465	Ср	469	0,66	470—450	Ср	465	0,54
III	—	—	430—370	Нсл	424	0,12	435—425	Сл	418	0,06
II	420—360	Нсл	»	»	384	0,13	390—360	Нсл	381	0,03
I	»	»	»	»	377	0,01	»	»	382	0,00
III	—	—	»	»	358	0,22	»	»	365	0,14
II	420—360	Нсл	»	»	351	0,10	343—335	Сл	340	0,10
Моно- и дианионы										
II <sub>фен</sub> <sup>-</sup>	600—580	С	575—565	С	596	0,92	585—575	С	593	1,00
I <sub>фен</sub> <sup>-</sup>	545—535	С	540—530	С	541	0,77	540—525	С	528	0,73
I <sub>наф</sub> <sup>-</sup>	510 плечо	Ср	—	—	501	0,88	492 плечо	Ср	504	0,88
II <sub>фен</sub> <sup>-</sup>	410—420	Сл	410—420	Сл	394	0,27	435—380	Нсл	410	0,25
I <sub>фен</sub> <sup>-</sup>	400—365	Нсл	400—370	Нсл	384	0,14	»	»	389	0,07
I <sub>наф</sub> <sup>-</sup>	»	»	—	—	364	0,05	»	»	363	0,03
II <sub>фен</sub> <sup>-</sup>	»	»	400—370	Сл	367	0,25				
I <sub>фен</sub> <sup>-</sup>	530—510	С	555—535	С	564	1,00	550—535	С	559	0,87
	460—445	Ср	490—440	С	—	—	520—500	С	—	—
	380—330	Сл	—	—	—	—	480—460	Ср	—	—

\*  $I$  — интенсивность полосы поглощения в экспериментальном спектре (С — сильная, Ср — средняя, Сл — слабая, Нсл — наложение слабых).

В табл. 1 приведены рассчитанные спектры ФН 12, ФН 21 и экспериментальные спектры 3,6-дисульфопроизводных фенолазонафтолов. Влиянием сульфогрупп на спектры можно пренебречь, так как показано, что участие *d*-орбиталей серы в  $\pi$ -сопряжении ничтожно [1]. Отнесение полос к различным таутомерным формам согласуется с результатами, полученными в работе [3], посвященной изучению влияния растворителей на таутомерное равновесие ФН 12. Производные ФН 12 — органические реагенты, имеют незначительно смещенные полосы поглощения, что может быть вызвано заместителями в ароматических кольцах и влиянием воды, являющейся растворителем для этих соединений.

В некоторых производных, содержащих нитро- и сульфогруппы в кольцах, бензохинонгидазонная форма может отсутствовать. Например, в спектре пикрамина Р<sup>1</sup> (ПР) III форма отсутствует, а полосы двух других таутомеров сдвинуты в длинноволновую область (табл. 1).



С найденными параметрами был рассчитан спектр ФН 21, который также может существовать в виде трех таутомерных форм: азидной (I), нафтохинонгидазонной (II), бензохинонгидазонной (III). Результаты расчета хорошо совпали с данными эксперимента (табл. 1).

Возможность существования таутомера III отмечается в литературе [19, 21]. Проведенные нами расчеты еще раз подтвердили возможность существования этой формы в растворах изучаемых соединений.

Следующим этапом исследований был расчет спектров ионизованного состояния фенолазо-

нафтолов. В литературе известно несколько работ [13, 15, 17, 20], в которых методом ППП были рассчитаны спектры ионизованных состояний фенола и нафтолов. В некоторых из них приведены молекулярные диаграммы ионизованных состояний. В зависимости от выбранной модели на атоме кислорода ОН-группы локализуется либо положительный, либо отрицательный заряд. Нами выбрана модель с локализацией положительного заряда. Распределение электронной плотности, при котором на атоме кислорода ионизованной оксигруппы сосредоточен значительный положительный заряд, получается при следующих значениях параметров группы:  $C-O^-:I_0 = -25,100$ ,  $\gamma_{O^-} = 19,000$ ,  $\beta_{C-O^-} = -2,00 - 0,56P$  эВ. При найденных значениях параметров спектр однократно ионизованного состояния описывается достаточно хорошо (табл. 1). Для спектров характерно отсутствие полосы ионизованной III формы. Это связано с более высокой кислотностью фенольной оксигруппы по сравнению с кислотностью нафтольной оксигруппы. При введении одной или двух нитрогрупп в фенольное кольцо различие в кислотности еще более увеличивается. Диссоциация гидазонных форм N—H группы не рассматривалась, так как с помощью метода возмущений можно показать, что изменение кулоновского интеграла гидазонного атома азота не

<sup>1</sup> Пикрамин Р в отличие от ФН 12 имеет NO<sub>2</sub> группы в фенольном кольце в положении 3,5 относительно азомостика.

должно приводить к существенному сдвигу К-полосы в спектре. Если же ионизация этой группы все-таки происходит, то она должна сопровождаться таким перераспределением  $\pi$ -электронной плотности, при котором вновь образуется анион оксазоформы, поскольку основным признаком ионизации является сильный bathochromный сдвиг К-полосы.

Порядок ионизации оксигрупп в фенолазонафтолах можно установить химическими и спектрохимическими способами. Результаты расчетов показывают, что в случае первоначальной диссоциации нафтольной группы bathochromный сдвиг аналитической полосы намного слабее, а это не соответствует эксперименту. Рассчитанные электронные спектры моноанионов приведены в табл. 1. Ионизация изомерного ФН 21 приводит к совершенно аналогичному эффекту — сильный bathochromный сдвиг длинноволновой полосы, отсутствие ионизованной III формы.

Спектр дианиона обоих соединений был рассчитан с теми же параметрами оксигруппы. Как и следовало ожидать, результаты расчета в меньшей степени согласуются с экспериментом, когда число заряженных групп в молекуле возрастает. Например, расчет ФН 12 позволяет получить одну интенсивную полосу в видимой области спектра 564 (0,54) нм, тогда как в этой области имеется двойная широкая полоса с максимумами 540 (0,75) и 440 (0,33) нм. Полученный результат является следствием несовершенства самого метода ППП, поскольку в рамках этого метода трудно осуществить учет поляризации  $\sigma$ -остова и ряда других электронных эффектов.

Ионизация приводит к существенному перераспределению  $\pi$ -электронной плотности в молекулах, что показано на рис. 1 на примере азоформы ФН 12, ее фенольного аниона ( $I^-$ ) и дианиона ( $I^{2-}$ ). На атоме кислорода локализуется значительный положительный заряд, резко возрастает  $\pi$ -электронная плотность на связи С—О. Одновременно увеличивается электронная плотность на атомах ароматических колец и азогруппы. Полученная картина распределения  $\pi$ -электронной плотности аналогична с таковой в работе [6].

Нами рассчитаны параметры электронной структуры молекул не только в основном, но и в возбужденном состояниях. Данные о перераспределении  $\pi$ -электронной плотности при электронном возбуждении позволили оценить возможные изменения длин связей возбужденной молекулы с помощью линейных корреляций  $\pi$ -порядков связей с их длинами [9]. Эта информация необходима на следующем этапе оценки изменения силовых постоянных при переходе в возбужденные состояния и, следовательно, для анализа изменения системы нормальных координат при электронном возбуждении. Связи ФН 12 и ФН 21 изменя-

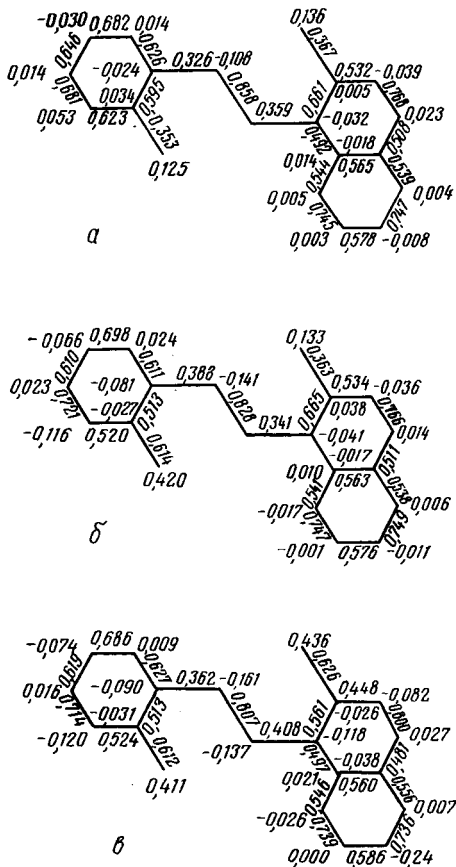


Рис. 1. Молекулярные диаграммы азоформы ФН 12 и ее анионов (а, б и в —  $I^{2-}$ ). Заряд на атоме N<sub>7</sub>: а — (-0,094), б — (-0,114).

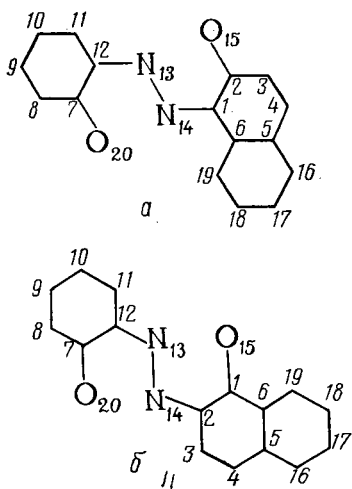


Рис. 2. Нумерация атомов в молекулах оксизонафтолов к табл. 2 и 3.  
а — ФН 12; б — ФН 21.

ются практически одинаково. Наиболее значительно изменяются связи азомостики, оксигрупп и связи между замещенными углеродами, но эти изменения не превышают 0,05 Å, за исключением N=N связи. Для последней нами построена корреляционная кривая длина связи — порядок связи на основе квантовохимических расчетов  $\pi$ -порядков N—N связей и рентгеноструктурных данных для некоторых азосоединений с различной кратностью связей. Полученные результаты предполагается использовать для расчетов электронноколебательных спектров оксизонафтолов.

Анализ диагональных элементов матрицы изменения электронной плотности (табл. 2 и 3) позволяет интерпретировать переходы в 1-е и 2-е синглетные состояния при возбуждении молекул ФН 12 и ФН 21. Характер распределения электронной плотности в этих молекулах в основном состоянии ( $P_0$ ) и изменение ее в 1-м ( $P_{1s}$ ) и 2-м ( $P_{2s}$ ) синглетном состояниях в основном идентичен (табл. 2 и 3). При переходе в 1-е возбужденное состояние в таутомере I происходит следующее перераспределение электронной плотности. На атомах азота резко возрастает плотность отрицательного заряда за счет убывания его на нафтольном ядре ( $-0,399$ )<sup>2</sup> и замещенном фенольном кольце ( $-0,273$ ). Самый существенный вклад в такой перенос электронной плотности вносят атомы кислорода и связанные с азотом атомы углерода. Вклад остальных атомов таутомера менее зна-

Т а б л и ц а 2

Распределение электронной плотности на атомах таутомеров ФН 12 в основном и возбужденных состояниях (1-й и 2-й синглеты)

№ атома	I — ФН 12			II — ФН 12			III — ФН 12		
	$P_0$	$\Delta P_{1s}$	$\Delta P_{2s}$	$P_0$	$\Delta P_{1s}$	$\Delta P_{2s}$	$P_0$	$\Delta P_{1s}$	$\Delta P_{2s}$
C <sub>1</sub>	1,034	-0,160	-0,058	0,976	-0,089	0,049	1,125	-0,087	-0,056
C <sub>2</sub>	0,955	-0,032	0,026	0,726	0,079	0,110	0,982	-0,030	0,020
C <sub>3</sub>	1,039	0,012	-0,004	1,007	0,028	-0,229	1,034	0,011	0,001
C <sub>4</sub>	0,977	0,002	0,045	0,952	0,073	-0,024	0,976	-0,006	0,018
C <sub>5</sub>	1,018	-0,014	-0,024	1,015	0,001	-0,099	1,013	-0,006	-0,009
C <sub>6</sub>	0,986	0,032	0,005	0,998	0,031	-0,070	1,007	0,020	0,010
C <sub>7</sub>	0,966	-0,036	-0,031	0,989	-0,054	0,012	0,746	0,044	0,095
C <sub>8</sub>	1,053	-0,006	-0,100	1,052	0,006	-0,005	1,013	-0,021	-0,207
C <sub>9</sub>	1,986	0,004	0,046	0,988	-0,002	0,016	0,961	0,059	-0,044
C <sub>10</sub>	1,030	-0,047	-0,114	1,020	-0,036	-0,011	1,019	-0,051	-0,044
C <sub>11</sub>	0,986	0,047	0,009	1,008	0,026	0,022	0,996	0,053	-0,175
C <sub>12</sub>	1,024	-0,090	-0,049	1,112	-0,057	-0,010	0,975	-0,054	0,042
N <sub>13</sub>	1,108	0,275	0,265	1,428	-0,115	0,164	1,288	0,219	0,197
N <sub>14</sub>	1,094	0,300	0,270	1,293	0,198	0,201	1,374	0,004	0,195
O <sub>15</sub>	1,864	-0,105	-0,060	1,587	0,024	0,034	1,873	-0,067	-0,036
O <sub>20</sub>	1,875	-0,101	-0,186	1,863	-0,087	0,012	1,633	-0,033	0,037
C <sub>16</sub>	0,996	-0,016	0,002	0,988	0,002	-0,043	0,994	-0,013	-0,007
C <sub>17</sub>	1,008	-0,025	-0,031	1,002	-0,016	-0,007	0,998	-0,013	-0,018
C <sub>18</sub>	0,997	0,007	0,015	0,994	0,022	-0,099	0,983	0,003	0,007
C <sub>19</sub>	1,005	-0,047	-0,027	1,002	-0,036	0,000	1,008	-0,030	-0,026

<sup>2</sup> Суммарное значение электронной плотности по кольцу и его заместителю.

Распределение электронной плотности на атомах таутомеров ФН 21  
в основном и возбужденных состояниях (1-й и 2-й синглеты)

№ атома	I — ФН 21			II — ФН 21			III — ФН 21		
	$P_0$	$\Delta P_{1s}$	$\Delta P_{2s}$	$P_0$	$\Delta P_{1s}$	$\Delta P_{2s}$	$P_0$	$\Delta P_{1s}$	$\Delta P_{2s}$
C <sub>2</sub>	1,038	-0,142	-0,023	0,976	-0,057	0,037	1,121	-0,079	-0,043
C <sub>1</sub>	0,953	-0,056	0,040	0,715	0,083	0,134	0,983	-0,055	0,011
C <sub>6</sub>	1,031	0,004	-0,016	1,024	0,009	-0,079	1,027	0,008	-0,005
C <sub>5</sub>	0,987	0,021	0,021	0,983	0,039	-0,068	0,991	0,010	0,016
C <sub>4</sub>	1,032	-0,097	-0,070	1,012	-0,063	-0,023	1,014	-0,051	-0,058
C <sub>3</sub>	0,985	0,037	-0,019	1,003	0,013	-0,164	1,006	0,029	-0,001
C <sub>7</sub>	0,965	-0,027	-0,040	0,995	-0,040	-0,020	0,745	0,049	0,093
C <sub>8</sub>	1,052	-0,004	0,083	1,041	0,009	-0,023	1,016	-0,018	-0,181
C <sub>9</sub>	0,985	0,007	0,043	0,990	0,005	0,015	0,961	0,062	-0,025
C <sub>10</sub>	1,029	-0,040	-0,112	1,015	-0,024	-0,049	1,019	-0,049	-0,046
C <sub>11</sub>	0,985	0,048	0,028	1,010	0,024	0,028	0,996	0,053	-0,150
C <sub>12</sub>	1,025	-0,081	-0,066	1,102	-0,034	-0,042	0,977	-0,048	0,049
N <sub>13</sub>	1,103	0,290	0,287	1,430	-0,103	0,156	1,288	0,225	0,198
N <sub>14</sub>	1,092	0,315	0,274	1,293	0,206	0,187	1,391	0,006	0,186
O <sub>15</sub>	1,858	-0,127	-0,038	1,582	0,025	0,095	1,869	-0,085	-0,051
O <sub>20</sub>	1,874	-0,089	-0,191	1,884	-0,067	-0,099	1,604	-0,017	0,046
C <sub>19</sub>	1,002	-0,022	-0,001	0,949	-0,004	0,021	1,004	-0,018	-0,009
C <sub>18</sub>	1,007	-0,010	-0,026	1,006	-0,013	-0,076	0,998	-0,004	-0,015
C <sub>17</sub>	0,995	0,000	0,014	0,983	0,022	-0,001	0,992	-0,005	0,004
C <sub>16</sub>	1,001	-0,027	-0,023	1,007	-0,032	-0,028	0,997	-0,015	-0,020

чителен. При переходе во 2-е возбужденное состояние электронная плотность перераспределяется следующим образом. Величина перераспределемого заряда остается практически такой же, как и в 1-м состоянии, но большая его часть переносится на атомы азота не с нафтольного ядра (-0,204), а с фенольного кольца (-0,480). При этом вклад обоих атомов углерода, связанных с атомами азота, уменьшается. Самый большой вклад в перенос заряда с фенольного кольца вносят атомы углерода — C<sub>8</sub> и C<sub>11</sub> (табл. 2) и атом кислорода.

В таутомере II распределение электронной плотности количественно и качественно отличается от такового в таутомере I во всех трех электронных состояниях (табл. 2 и 3). Если в таутомере I при переходе в возбужденные состояния электронная плотность перераспределяется между азомостиком, с одной стороны, и фенольным кольцом, с другой, то в форме II при 1-м синглетном возбуждении электронная плотность перераспределяется между фенольным кольцом, включая близлежащий атом азота (-0,290), и нафтольным ядром вместе с гидразонным атомом азота (0,318). В механизм перераспределения заряда основной вклад вносят в первую очередь атомы азота, затем возбужденные замещением атомы углерода, атом кислорода фенольного кольца, а также атом углерода, расположенный в пара-положении относительно азозамещения. Характер перераспределения электронной плотности при возбуждении 2-го синглета вновь меняется: наблюдаются слабое перераспределение плотности заряда внутри фенольного кольца и перенос заряда с нафтольного ядра (-0,380) на оба атома азота (0,365). Существенный вклад в распределение заряда вносят атомы азота, углерода. Следует отметить резкое возрастание положительного заряда атома углерода, расположенного около связи C=O. Вклады обоих атомов кислорода в перенос заряда в данном случае невелики.

В таутомере III переход в 1-е синглетное состояние происходит за счет переноса  $\pi$ -заряда с нафтольного ядра (-0,218) на гидразонный атом азота (0,219). В фенольном кольце электронный заряд внутренне перераспределяется. В этом таутомере в переносе заряда участвует

один из атомов азота. Во 2-м синглетном состоянии заряд переносится с фенольного кольца ( $-0,300$ ) на оба атома азота ( $0,392$ ). Основной вклад в перераспределение  $\pi$ -электронной плотности вносят атомы азота и углерода —  $C_8$  и  $C_{10}$  (табл. 2).

Таким образом, общим для таутомеров ФН 12 и ФН 21 является следующее: при возбуждении электронов  $\pi$ -заряд перераспределяется в основном между атомами азомостика, нафтальным ядром и фенольным кольцом, включая оксигруппы. В основном состоянии таутомеров  $\pi$ -электронная плотность распределяется более или менее равномерно по всей системе  $\pi$ -сопряжения. При возбуждении электронов появляются атомы с резко увеличенными положительными и отрицательными зарядами.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бочвар Д. А., Гамбарян Н. П., Эпштейн Л. М. О концепции вакантных  $d$ -орбиталей и о причинах различий в свойствах соединений азота и фосфора. «Усп. Химии», 1976, т. 45, с. 1316—1333. — 2. Грибов Л. А., Дедков Ю. М., Котов А. В. Исследование электронных спектров некоторых фенола-нафтаолов в видимой области. Сб.: Строение молекул и квантовая химия. Киев, «Наукова Думка», 1970, с. 150—155. — 3. Дедков Ю. М., Котов А. В. Влияние растворителей на электронные спектры  $o,o$ -диоксиазосоединений. Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, т. 7, с. 1503—1510. — 4. Дедков Ю. М., Котов А. В. Анализ колебательных спектров  $o,o$ -диоксиазосоединений (производные нафтаола-2). «Журн. прикл. спектроскопии», 1971, т. 14, с. 431—435. — 5. Котов А. В. Исследование некоторых мультидентатных лигандов и их комплексов с металлами методом электронной и колебательной спектроскопии. Автореф. канд. дис. М., ГЕОХИ АН СССР, 1969. — 6. Котов А. В. Об электронном строении оксиазосоединений в ионизованном состоянии. «Изв. ТСХА», 1974, вып. 6, с. 205—209. — 7. Петрова Т. В., Саввин С. Б., Грибов Л. А., Райхштат М. М., Джераян Т. Г. Влияние растворителей на азохинон-гидразонное равновесие в растворах 2,7-бисазозамещенных хромотроповой кислоты. «Журн. аналит. химии», 1977, т. 32, с. 250—258. — 8. Пилипенко А. Т., Савранский Л. И. Электронные спектры и строение некоторых оксиазосоединений. «Журн. прикл. спектроскопии», 1970, т. 13, с. 918—920. — 9. Повов Е. М., Коган Г. А., Желтова В. Н. «Соотношение между длинами, порядками, гибридизацией атомов и силовыми постоянными связей углерод — азот, углерод — кислород». «Теоретическая и экспериментальная химия», 1970, т. 6, вып. 1, с. 14—22. — 10. Пюльман Р., Пюльман Б. Квантовая биохимия. М., «Мир», 1965. — 11. Чернова Р. К., Кудрявцева Л. М., Петрова И. К., Гурьев К. И. Флюоресцентные реакции катионов III группы с моноазомещенными хромотроповой кислоты. «Журн. аналит. химии», 1976, т. 31, с. 37—43. — 12. Bailey M. L. "Theoret. Chim. Acta (Berl.)", 1969, vol. 13, p. 56—64. — 13. Berndt M., Kwiatkowski I. S. "Theoret. Chim. Acta", 1970, vol. 7, p. 35—48. — 14. Beveridge D. L. a Jaffe H. H. "J. Am. Soc.", 1966, vol. 88, p. 1948—1953. — 15. Hoshi T., Ioshino I., Hayashi K. "Zeit Phys. Chem. (BRD)", 1973, Bd 83, S. 31—40. — 16. Nishimoto K., Forster L. "Theoret. Chim. Acta (Berl.)", 1965, vol. 3, p. 407—417. — 17. Nishimoto K., Forster L. "J. Phys. Chem.", 1968, vol. 72, p. 914—917. — 18. Razafindraco E. et Respainou S. "Theoret. Chim. Acta (Berl.)", 1967, vol. 7, p. 321—327. — 19. Schwarzenbach G., Biedermann W. "Helv. Chim. Acta", 1948, vol. 31, p. 678—687. — 20. Ticky M., Zahradnik R. "J. Phys. Chem.", 1969, vol. 73, p. 534—544. — 21. Zollinger H. Chemia, 1968, Bd 22, S. 9—20.

Статья поступила 19 мая 1978 г.

## SUMMARY

In this paper we have presented SCFMO calculation of P-electronic structure of some dioxinitro-compounds in neutral and ionized state including configuration interaction. Parametrization which allows to take into account intermolecular hydrogen bonds was used.

The data on geometric variations in the investigated molecules during their transition into the 1<sup>st</sup> and 2<sup>nd</sup> singlet states have been obtained, and the interpretation of these transitions has been given.

Theoretical results for singlet energies agree fairly well with the experimental data.