

- et al.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. -2000. -4. -P. 599—603.
10. *Ishchenko A.A., Kramarenko F.G., Maydannic A.G. et al.* // J. Inf. Rec. Mater. -1991. -19, № 3. -P. 207—219.
 11. *Михайленко Ф.А., Василенко Н.П., Качковский А.Д. и др.* // Журн. орган. химии. -1982. -18, № 2. -С. 435—441.
 12. *Василенко Н.П., Михайленко Ф.А.* // Укр. хим. журн. -1986. -52, № 4. -С. 401—405.
 13. *Davydenko I., Popov S., Slominsky Yu.* // Proc. 20th Int. Congr. on Heterocyclic Chemistry. -Palermo, Italy, 2005. -P. 355.
 14. *Давиденко И.Г., Сломинский Ю.Л., Толмачев А.И.* // Укр. хим. журн. -2007. -73, № 10. -С. 120—125.
 15. *Сломинский Ю.Л., Толмачев А.И., Шулежко Л.М.* // Там же. -1975. -41, № 3. -С. 284—286.
 16. *Сломинский Ю.Л., Ефименко Н.И., Кузнецов Н.В., Красавцев И.И.* // Укр. хим. журн. -1977. -43, № 7. -С. 713—716.
 17. *Trofimenko S.* // J. Org. Chem. -1963. -28. -P. 2755—2759.
 18. *Barker C., Hallas G.* // J. Chem.Soc. -1969. -№ 9. -P. 1068—1071.
 19. *Serfaty I.W., Hodgins T., McBee E.T.* // J. Org. Chem. -1972. -37. -P. 2651—2656.
 20. *Хиля В.П., Куртров Г.П., Бабичев Ф.С.* // Химия гетероцикл. соединений. -1967. -№ 3. -С. 1043—1047.
 21. *Сломинский Ю.Л., Радченко И.Д., Толмачев А.И.* // Журн. орган. химии. -1979. -15, № 2. -С. 400—407.
 22. *Качковский А.Д.* // Успехи химии. -1997. -66, № 8. -С. 715—734.
 23. *Kachkovski A.D.* // Dyes and Pigments. -1994. -24. -P. 171—183.
 24. *Кудинова М.А., Курдюков В.В., Качковский А.Д., Толмачев А.И.* // Химия гетероцикл. соединений. -1998. -№ 4. -С. 494—500.
 25. *Foerster Th.* // Z. Phys. Chem. -1940. -48, № 1. -P. 12—16.
 26. *Dewar M.J.S.* // Chem. Soc. -1950. -3. -P. 2329—2334.
 27. *Knott E.J.* // Ibid. -1951. -2. -P. 1024—1028.
 28. *Marzolph G., Blank H.* U. Ger. Offen. DE 3.445.252; С.А., 1986; 105:133748h.

Институт органической химии НАН Украины, Киев

Поступила 18.09.2007

УДК 547.812.5;818.1;821.3:541.651

Д.М. Шуть, М.А. Кудинова, В.В. Курдюков, А.Д. Качковский, А.И. Толмачев

СОЛИТОННЫЕ, ДЕЛОКАЛИЗОВАННЫЕ, ЛОКАЛЬНЫЕ УРОВНИ И ЭЛЕКТРОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В КАТИОНАХ ПОЛИМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Рассмотрена локализация граничных и близких к ним молекулярных орбиталей и природа электронных переходов с их участием в катионах полиметиновых красителей. Установлено, что смещение валентной зоны и зоны проводимости, а также появление в щели специфического солитонного уровня в заряженных сопряженных системах ведет к снятию вырождения переходов, существующего в нейтральных молекулах. Исследования красителей со сложными концевыми группами показали, что в них могут существовать локальные уровни, переходы с которых на солитонный уровень практически не чувствительны к длине хромофора, что подтверждается спектрами поглощения пирило-поликарбонацининов и их гетероаналогов.

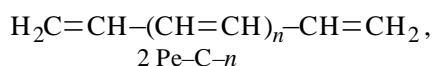
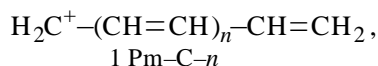
Полиметиновые красители известны более столетия, однако продолжают широко исследоваться, особенно с использованием новых современных экспериментальных методов (см. например, обзор [1] и ссылки там). Кроме традиционного использования в качестве сенсibilизаторов галоидного серебра в фотографии, флуоресцентных зондов, активных и пассивных компонент лазерных сред [2], в последнее время они нашли применение в нелинейно-оптических материалах [3]. Это стимулирует дальнейшие исследования особенностей электронного строения этого типа ионов линейных π -сопряженных молекул, прежде всего в высших возбужденных состояниях. Измерением спектров двух- и трехфотонного поглощения, спек-

тров поглощения с возбужденного состояния (excited state absorption) удается зондировать состояния S_2 , S_3 и даже более высокие возбужденные состояния, а параллельные квантово-химические исследования позволяют корректно интерпретировать природу высших переходов [4—6]. Смещение зоны проводимости и валентной зоны и изменение плотности уровней при инжектировании заряда (положительного или отрицательного) в коллективную систему π -электронов приводит к изменению природы высших переходов и к увеличению вероятности участия локальных уровней донорных и акцепторных концевых групп [7]. Детальное рассмотрение природы высших электронных переходов и их связь с отдельными фраг-

© Д.М. Шуть, М.А. Кудинова, В.В. Курдюков, А.Д. Качковский, А.И. Толмачев, 2008

ментами сопряженных молекул необходимо при конструировании молекул с эффективными нелинейно-оптическими параметрами.

Незамещенные полиметин-катионы и стрептоцианины. В рамках простейших моделей линейные π -сопряженные системы, как катионные полиметины 1, так и нейтральные полиены 2:



трактовались как идеальные проводники, а энергии переходов вычислялись как разность энергий уровней ϵ_i и ϵ_j , принимающих участие в переходе: $E_{i \rightarrow j} = \epsilon_i - \epsilon_j$. Для достаточно длинных молекул (то есть при пренебрежении членами порядка $1/N$, где N — общее число π -центров) энергии высших переходов оказывались кратными энергии первого перехода: $E_{0 \rightarrow j} \approx kE_{0 \rightarrow 1}$, где $k = j - i$ [8].

Эквидистантное расположение π -уровней для катион-полиметинов с выровненными длинами углерод-углеродных связей сохраняется и в приближении МО Хюккеля, в то время как в полиенах оно нарушается из-за значительного альтернирования длин соседних связей, а значит — и резонансных интегралов β [8]. Для обоих типов

систем, 1 и 2, из-за симметричного расположения хюккелевских заполненных и вакантных уровней относительно несвязывающего уровня (теорема парности [8]), электронные переходы с участием одного из граничных уровней и уровня, соседнего с другим граничным уровнем, то есть два первых высших перехода, оказываются вырожденными, а их энергии вдвое превышают энергию перехода $| \text{ВЗМО} \rightarrow \text{ОНВМО} \rangle$ (конфигурация Φ_1). Из-за симметрии полиметин-катионов 1 (группа C_{2v}) и регулярного чередования уровней разной симметрии, a_2 и b_2 , первый переход с участием граничных МО противоположной симметрии антисимметричен: $1A_1 \rightarrow 1B_1$ (основное состояние с закрытой электронной оболочкой полносимметрично, $1A_1$); он поляризован вдоль полиметиновой цепи и разрешен для однофотонного поглощения. Если в переходах участвуют уровни одинаковой симметрии (a_2 и a_2 или b_2 и b_2); они симметричны: $1A_1 \rightarrow mA_1$. Для незамещенной цепочки они запрещены для однофотонного поглощения и могут проявляться только в двухфотонных спектрах [9]. Симметричные переходы поляризованы перпендикулярно по отношению к первому переходу, что экспериментально подтверждается измерением спектров анизотропии возбуждения флуоресценции (для цианиновых красителей см., например, [6]).

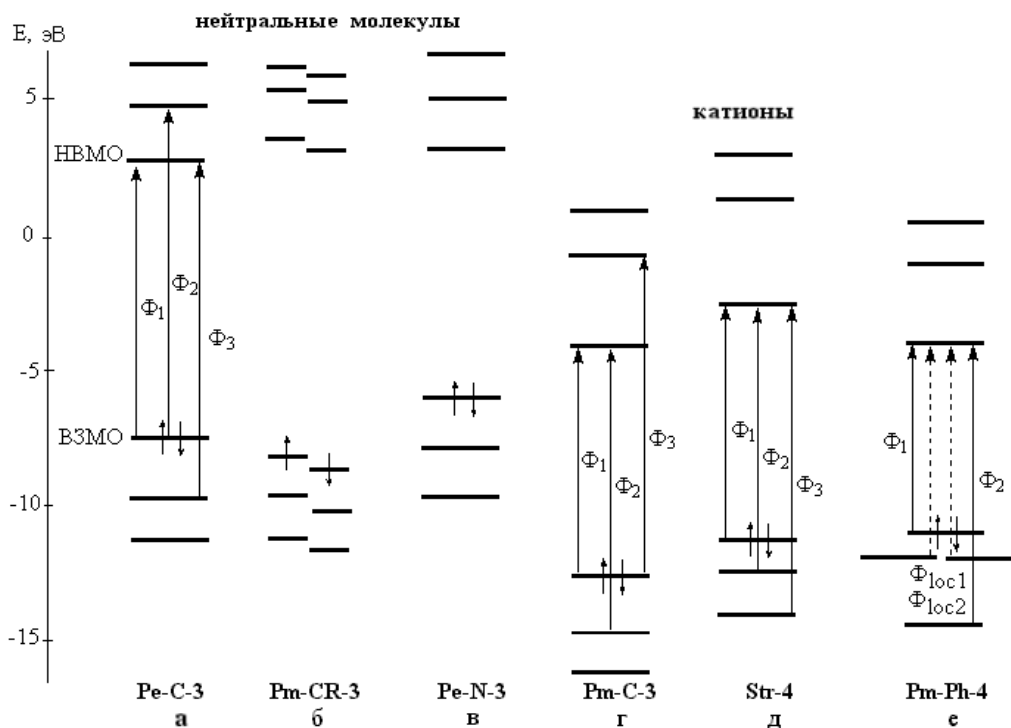
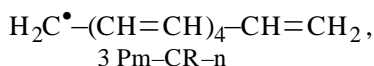
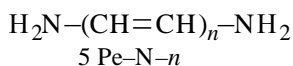
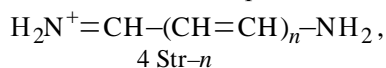


Рис. 1. Положение электронных уровней (ab initio, базис СТО 6-31Г**) красителей 1—6 и однократные возбужденные конфигурации Φ_i (Φ_{loc1} и Φ_{loc2} соответствуют переходам электрона с локальных уровней).

Однако для катионных полиметинов 1 в приближениях, корректно учитывающих электронное взаимодействие, схема высших электронных переходов существенно изменяется — из-за солитонного характера электронного строения ионов π -сопряженных систем (см. обзор [7] и ссылки там). При этом в щели появляется примесный или солитонный вакантный уровень, а зоны смещаются вниз по сравнению с нейтральными полиенами или радикалами нечетных полиметинов 3 [7]:



как это видно из рис. 1, где представлены положения граничных и близких к ним уровней в незамещенных линейных сопряженных соединениях 1—3 и в их α,ω -диаминопроизводных 4, 5.



Середина щели (ϵ_m) для нейтральных полиенов 2 и катион-радикалов полиметинов 3 (усредненная величина для α - и β -электронов) практически совпадают, соответственно -2.542 и -2.553 эВ, несмотря на то, что системы 2 и 3 принадлежат к разным типам: полиеновому (четные) и полиметиновому (нечетные). С удлинением цепи сопряжения на одну виниленовую группу величина ϵ_m изменяется мало: -2.525 и -2.523 эВ соответственно для систем 2 и 3. Введение концевых аминогрупп в полиен сопровождается смещением уровней соединения 5 ($n=4$) вверх, так что $\epsilon_m = -1.22$ эВ. В то же время граничные уровни катионов 1 и 4 расположены значительно ниже уровней соответствующих нейтральных аналогов 2 и 5. Кроме того, расстояния между двумя верхними заполненными уровнями, как видно из рис. 1, z,d , меньше расстояния между двумя нижними вакантными уровнями, в отличие от полиенов 2 (рис. 1, a). В результате схемы высших возбужденных переходов в полиенах и полиметин-катионах должны существенно различаться.

В рамках приближения ППП, когда функция p -го возбужденного состояния Ψ_p строится в базе однократно возбужденных конфигураций $\Phi_{i \rightarrow j}$ (или представленных в виде векторов с номерами соответствующих МО: $|i\rangle \rightarrow |j\rangle$), так что $\Psi_p = \sum T_{p,i \rightarrow j} \Phi_{i \rightarrow j}$, где $T_{p,i \rightarrow j}$ — коэффициенты разложения, расчеты показывают, что в полиенах 2 функции высших возбужденных состояний (более строго, синглетных переходов, $|S_p\rangle$) строятся как

пары расщепленных (из вырожденных) возбужденных состояний. При использовании 9 базисных конфигураций, затрагивающих 3 верхние занятые МО на 3 вакантные МО, получаем:

$$\begin{aligned} |S_1\rangle (\text{симметрия } B_1) &= 0.99(|\text{ВЗМО}\rangle \rightarrow \\ &\rightarrow |\text{НВМО}\rangle) + \dots \\ |S_2\rangle (A_1) &= 0.68(|\text{ВЗМО}\rangle \rightarrow |\text{НВМО}+1\rangle) + \\ &+ 0.68(|\text{НВМО}-1\rangle \rightarrow |\text{ВЗМО}+1\rangle) + \\ |S_3\rangle (A_1) &= 0.70(|\text{ВЗМО}\rangle \rightarrow |\text{НВМО}+1\rangle) - \\ &- 0.70(|\text{ВЗМО}-1\rangle \rightarrow |\text{НВМО}+1\rangle) + \\ |S_4\rangle (B_1) &= 0.71(|\text{ВЗМО}-2\rangle \rightarrow |\text{НВМО}\rangle) - \\ &- 0.71(|\text{ВЗМО}\rangle \rightarrow |\text{НВМО}+2\rangle) + \dots \\ |S_5\rangle (B_1) &= 0.71(|\text{ВЗМО}-2\rangle \rightarrow |\text{НВМО}\rangle) + \\ &+ 0.71(|\text{ВЗМО}\rangle \rightarrow |\text{НВМО}+2\rangle) + \dots \end{aligned}$$

Вклад остальных конфигураций значительно меньше: $T_{p,i \rightarrow j} < 0.1$. Расщепление пары симметричных состояний $|S_2\rangle$ и $|S_3\rangle$ равно 0.22 эВ, а пары $|S_4\rangle$ и $|S_5\rangle$ — 0.27 эВ.

В отличие от полиенов высшие возбужденные состояния в полиметинах 1 ($n=3$) описываются практически одной конфигурацией:

$$\begin{aligned} |S_1\rangle (B_1) &= 0.98(|\text{ВЗМО}\rangle \rightarrow |\text{НВМО}\rangle) + \\ &+ 0.18(|\text{ВЗМО}-1\rangle \rightarrow |\text{НВМО}+1\rangle) + \dots \\ |S_2\rangle (A_1) &= 0.99(|\text{ВЗМО}-1\rangle \rightarrow |\text{НВМО}\rangle) - \\ &- 0.10(|\text{ВЗМО}\rangle \rightarrow |\text{НВМО}+1\rangle) + \\ &+ 0.14(|\text{ВЗМО}-2\rangle \rightarrow |\text{НВМО}+1\rangle) + \dots \\ |S_3\rangle (A_1) &= 0.99(|\text{ВЗМО}\rangle \rightarrow |\text{НВМО}+1\rangle) + \\ &+ 0.10(|\text{ВЗМО}-1\rangle \rightarrow |\text{НВМО}\rangle) + \\ &+ 0.11(|\text{ВЗМО}-1\rangle \rightarrow |\text{НВМО}+2\rangle) + \dots \\ |S_4\rangle (B_1) &= 0.99(|\text{ВЗМО}-2\rangle \rightarrow |\text{НВМО}\rangle) - \\ &- 0.12(|\text{ВЗМО}\rangle \rightarrow |\text{НВМО}+2\rangle) + \dots \\ |S_5\rangle (B_1) &= 0.99(|\text{ВЗМО}\rangle \rightarrow |\text{НВМО}+2\rangle) + \\ &+ 0.12(|\text{ВЗМО}-2\rangle \rightarrow |\text{НВМО}\rangle) + \dots \end{aligned}$$

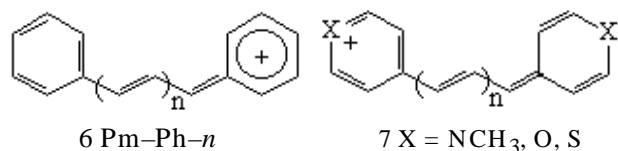
Практически “чистые” ($T_{p,i \rightarrow j} > 0.9$) высшие возбужденные состояния дают расчеты и в полуэмпирическом приближении ZINDO/S (примеры представлены в таблице). Введение простейших концевых групп в стрептоцианинах 4 качественно не влияет на природу высших возбужденных состояний. Следует отметить, что виниленовый сдвиг $V = \lambda_n - \lambda_{n-1}$ (смещение полосы соответствующего перехода при удлинении полиметиновой цепи на 1 виниленовую группу) для высших переходов значительно меньше, чем для перехода $|\text{ВЗМО}\rangle \rightarrow |\text{НВМО}\rangle$ (см. таблицу).

Полиметин-катионы с локальными уровнями. Теперь рассмотрим полиметиновые красители, со-

Вычисленные характеристики переходов полиметиновых красителей (ZINDO/S; все однократно возбужденные конфигурации; геометрия — AM1)

Краситель	n	Переход	λ , нм	f	V , нм	Симметрия	Основная конфигурация, $T_{p,i \rightarrow j}$
1 Pm-C	2	$S_0 \rightarrow S_1$	415	1.300		B_1	$ S_1\rangle = 0.98 H \rightarrow L\rangle$
		$S_0 \rightarrow S_2$	261	0.006		A_1	$ S_2\rangle = 0.95 H-1 \rightarrow L\rangle$
		$S_0 \rightarrow S_3$	234	0.073		A_1	$ S_3\rangle = 0.96 H \rightarrow L+1\rangle$
	6	$S_0 \rightarrow S_1$	685	2.209		B_1	$ S_1\rangle = 0.95 H \rightarrow L\rangle$
		$S_0 \rightarrow S_2$	397	0.000		A_1	$ S_2\rangle = 0.93 H-1 \rightarrow L\rangle$
		$S_0 \rightarrow S_3$	333	0.000		A_1	$ S_3\rangle = 0.95 H \rightarrow L+1\rangle$
4 Str	5	$S_0 \rightarrow S_1$	734	1.780		B_1	$ S_1\rangle = 0.93 H \rightarrow L\rangle$
		$S_0 \rightarrow S_2$	399	0.000		A_1	$ S_2\rangle = 0.89 H-1 \rightarrow L\rangle$
		$S_0 \rightarrow S_3$	356	0.062		A_1	$ S_3\rangle = 0.90 H \rightarrow L+1\rangle$
		$S_0 \rightarrow S_4$	307	0.163		B_1	$ S_4\rangle = 0.98 H \rightarrow L+2\rangle$
		$S_0 \rightarrow S_5$	300	0.023		B_1	$ S_5\rangle = 0.80 H-2 \rightarrow L\rangle$
	6	$S_0 \rightarrow S_1$	848	1.804		B_1	$ S_1\rangle = 0.92 H \rightarrow L\rangle$
		$S_0 \rightarrow S_2$	454	0.001	114	A_1	$ S_2\rangle = 0.95 H-1 \rightarrow L\rangle$
		$S_0 \rightarrow S_3$	386	0.052	54	A_1	$ S_3\rangle = 0.89 H \rightarrow L+1\rangle$
		$S_0 \rightarrow S_4$	341	0.049	30	B_1	$ S_4\rangle = 0.79 H-2 \rightarrow L\rangle$
		$S_0 \rightarrow S_5$	330	0.197	27	B_1	$ S_5\rangle = 0.79 H L+2\rangle$
6 Pm-Ph	1	$S_0 \rightarrow S_1$	491	1.401		B_1	$ S_1\rangle = 0.98 H \rightarrow L\rangle$
		$S_0 \rightarrow S_2$	395	0.025		Loc(a)	$ S_2\rangle = 0.86 H-2 \rightarrow L\rangle$
		$S_0 \rightarrow S_3$	394	0.052		Loc(s)	$ S_3\rangle = 0.86 H-1 \rightarrow L\rangle$
		$S_0 \rightarrow S_4$	290	0.121		A_1	$ S_4\rangle = 0.95 H-3 \rightarrow L\rangle$
	2	$S_0 \rightarrow S_1$	551	1.768		B_1	$ S_1\rangle = 0.96 H \rightarrow L\rangle$
		$S_0 \rightarrow S_2$	388	0.023	60	Loc(a)	$ S_2\rangle = 0.90 H-2 \rightarrow L\rangle$
		$S_0 \rightarrow S_3$	388	0.033	-7	Loc(s)	$ S_3\rangle = 0.90 H-1 \rightarrow L\rangle$
		$S_0 \rightarrow S_4$	324	0.115	-6	A_1	$ S_4\rangle = 0.96 H-3 \rightarrow L\rangle$
	3	$S_0 \rightarrow S_1$	608	2.062		B_1	$ S_1\rangle = 0.96 H \rightarrow L\rangle$
		$S_0 \rightarrow S_2$	381	0.025	57	Loc(a)	$ S_2\rangle = 0.90 H-3 \rightarrow L\rangle$
		$S_0 \rightarrow S_3$	379	0.025	-7	Loc(s)	$ S_3\rangle = 0.90 H-2 \rightarrow L\rangle$
		$S_0 \rightarrow S_4$	356	0.091	-9	A_1	$ S_4\rangle = 0.96 H-1 \rightarrow L\rangle$
	4	$S_0 \rightarrow S_1$	658	2.325		B_1	$ S_1\rangle = 0.95 H \rightarrow L\rangle$
		$S_0 \rightarrow S_2$	385	0.089	32	A_1	$ S_2\rangle = 0.92 H-1 \rightarrow L\rangle$
		$S_0 \rightarrow S_3$	373	0.011	50	Loc(a)	$ S_3\rangle = 0.82 H-3 \rightarrow L\rangle$
		$S_0 \rightarrow S_4$	372	0.015	-8	Loc(s)	$ S_4\rangle = 0.82 H-2 \rightarrow L\rangle$

держат сложные концевые группы с собственной π -электронной системой; простейшим примером могут служить α,ω -дифенилполиметины 6 и их гетероаналоги 7 (π -система последних, однако, содержит на 2 электрона больше):



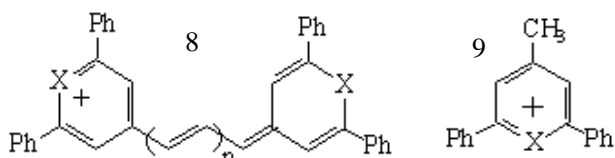
Красители 6 и 7, кроме солитонных и делокализованных МО, содержат орбитали, локализованные только в концевых остатках, точнее, на ато-

мах углерода в положениях 2, 3, 5 и 6 в каждом 6-звенном цикле, в то время как в положениях 1 и 4 эти локальные МО имеют узлы. Как видно из рис. 1, e , локальные уровни практически вырождены. Появление локальных уровней в валентной зоне (а также в зоне проводимости) не влияет на порядок чередования симметричных (b_2) и антисимметричных (a_2) делокализованных МО. Из-за того, что один из узлов локальной МО расположен на углеродном атоме, связанном с полиметиновой цепью, локальная орбиталь не взаимодействует с делокализованными МО и ее энергия практически не чувствительна к длине сопряженной це-

пи. В то же время введение новых виниленовых групп (увеличение n) сопровождается закономерным возрастанием общего числа π -уровней и смещением верхних заполненных уровней вверх. Расчеты предсказывают, что в красителях 6 при $n = 1, 2$ и 3 локальными являются $|VЗМО-1\rangle$ и $|VЗМО-2\rangle$, как это показано на рис. 1, *e*; тогда как при $n \geq 4$ $|VЗМО-2\rangle$ оказывается делокализованной, а локальными будут следующие 2 заполненные МО.

Введение в положение 4 гетероатома приводит к понижению положения локальных уровней у пиридоцианинов и их пирило- и тиапирилоаналогов 7. Так, расчеты в приближении ZINDO/S (при параметре Overlap weight factor, OWF=0.45) для красителей 7 при $n=2$ дают следующие энергии локальных уровней: $\epsilon_{loc} = -12.39$ эВ ($X = NCH_3$), -12.81 эВ ($X = O$), -12.67 эВ ($X = S$), в то время как для соответствующего α, ω -дифенилполиметина 6 $\epsilon_{loc} = -11.71$ эВ.

Локальные уровни чувствительны к расширению собственной системы концевых групп путем введения заместителей в те положения, как, например, в красителях 8:



Из расчетов следует, что в тиапирилоцианинах ($X = S$) переход от красителей 7 к их производным 8 повышает энергии локальных уровней на 2.79 эВ, так что они становятся $|VЗМО-1\rangle$ и $|VЗМО-2\rangle$, а $\epsilon_{loc} = -9.88$ эВ.

Поскольку локальные уровни в симметричных красителях вырождены и нечувствительны к длине цепи, переходы с их участием должны отличаться от переходов с делокализованных уровней. Во-первых, они должны быть вырождены; во-вторых, если учесть, что нижний вакантный уровень является солитонным, а следовательно, не чувствителен к длине цепи, то можно ожидать, что энергии вырожденных локальных переходов не будут изменяться при удлинении хромофора. Расчеты α, ω -дифенилполиметинкатионов 6 предсказывают даже некоторое уменьшение энергий локальных переходов (таблица), что, по-видимому, связано с уменьшением взаимодействия

локальных МО при удалении их друг от друга.

В качестве экспериментального подтверждения независимости энергий локальных переходов от длины хромофора могут служить спектры поглощения винилогического ряда тиапирилоцианинов 8 ($X = S, n = 0, 1, 2$ и 3), у которых четко проявляется коротковолновая полоса, соответствующая двум вырожденным переходам: $|VЗМО-1\rangle \rightarrow |НВМО\rangle$ и $|VЗМО-2\rangle \rightarrow |НВМО\rangle$ [10]. Как видно из рис. 2, *a*, удлинение хромофора вызывает регулярное смещение полосы, обусловленной переходом $|VЗМО\rangle \rightarrow |НВМО\rangle$, в то время как коротковолновая полоса в области 400 нм, которой отвечают два квази-вырожденных локальных переходы, положения практически не изменяет. В случае трикарбоцианина ($n=3$) выше локальных орбиталей оказываются уже две делокализованные орбитали, и, как результат, между длинноволновой полосой (λ_{max} 1020 нм) и вырожденными переходами (полоса с λ_{max} 410 нм) появляется малоинтенсивная полоса с λ_{max} 530 нм, соответствующая пе-

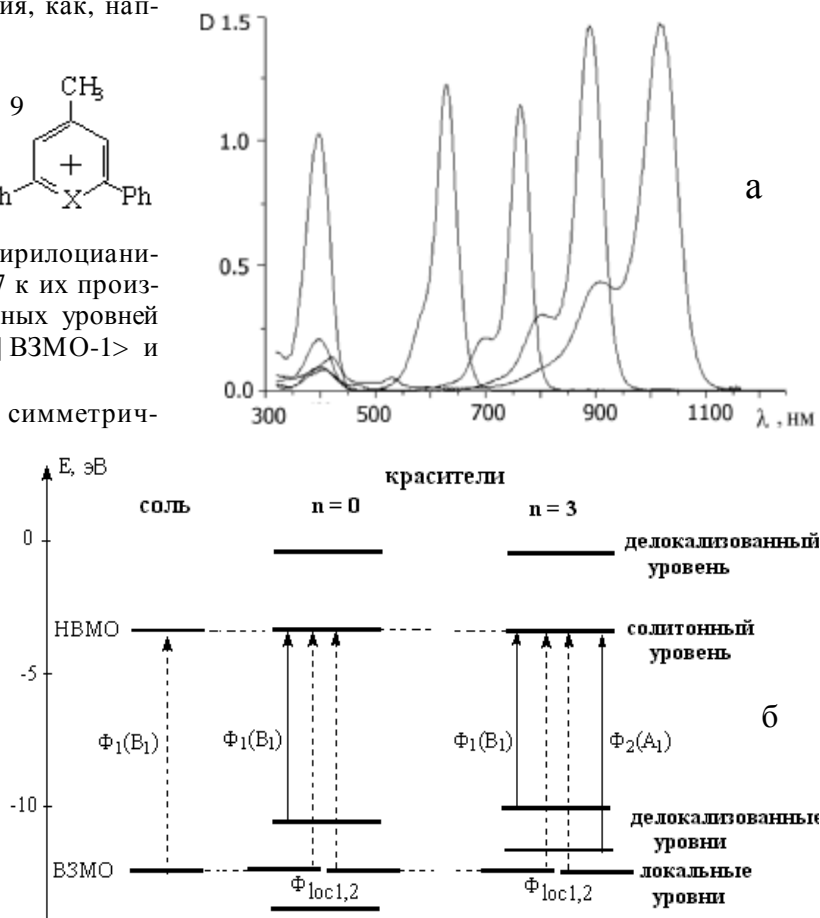


Рис. 2. Спектры поглощения (*a*) и соответствующие электронные переходы (*b*) в тиапирилоцианинах 8 и в соли 9.

переходу с делокализованной |ВЗМО-1> на солитонную орбиталь, как это видно из рис. 2, б.

Положение локального уровня у красителей 8 должно быть практически таким же, как положение верхнего заполненного уровня в соли 9. Одинаковым у солей 9 и соответствующих красителей 8 должно быть и положение НВМО как солитонного уровня, поэтому энергия локальных переходов у красителей 8 должна практически совпадать с энергией первого перехода соответствующей соли (рис. 2, б), что и подтверждается экспериментально: $\lambda_{\max,1} = 398$ нм (соль 9, X = S) и $\lambda_{\max,2} = 400$ нм (8, X = S, $n=0$), 402 нм ($n=1$), 405 нм ($n=2$), 410 нм ($n=3$). Аналогичное совпадение положения соответствующих полос поглощения красителей 8 и их солей 9 наблюдается и для других гетероаналогов; например, при $n=1$ для пиридоцианина (X = NCH₃) $\lambda_{\max,2} = 304$ нм, а для соли $\lambda_{\max,1} = 301$ нм; для пирилоцианина (X = O) $\lambda_{\max,2} = 395$ нм, а для соответствующей соли $\lambda_{\max,1} = 402$ нм. Замена фенильной группы 2-тиенильной углубляет окраску пирилоцианина соли $\lambda_{\max,1} = 470$ нм; практически так же смещается и коротковолновая полоса у красителя, полученного из этой соли: $\lambda_{\max,2} = 460$ нм при $n=1$ [10].

Таким образом, в катионных полиметиновых красителях, содержащих сложные концевые остатки с собственной разветвленной π -системой, кроме делокализованных переходов, появляются переходы с локальных уровней, принципиально отличающиеся чувствительностью к изменению молекулярной топологии.

РЕЗЮМЕ. Розглянуто локалізацію фронтальних та близьких до них молекулярних орбіталей і природу електронних переходів за їхньою участю в катіонах поліметинових барвників. Встановлено, що зсув валентної зони та зони провідності, а також поява в щільності специфічного солітонного рівня в заряджених спряжених системах веде до зняття виродження переходів, яке існує в нейтральних молекулах. Дослідження барв-

ників зі складними кінцевими групами показали, що в них можуть існувати локальні рівні, переходи з яких на солітонний рівень практично не чутливі до довжини хромофора, що підтверджується спектрами поглинання пірило-полікарбоціанінів та їх гетероаналогів.

SUMMARY. The location of the frontier and nearest molecular orbitals and the nature of the electron transitions involving these MOs in the cationic polymethine dyes have been considered. It was established that the shifting of the valence and conductive bands and the appearance of the specific solitonic level in the energy gap in the charged conjugated systems lead to the removing of the transition degeneration which exists in the neutral molecules. The investigation of the polymethine dyes with the complex end groups has shown that the totally local orbitals can exist; the electron transitions from them to the solitonic level are practically insensitive to the chromophore length, what was confirmed by the absorption spectra of the pyrylopolycarboyanines and their heteroanalogues.

1. Mishra A. // Chem. Rev. -2000. -**100**. -P. 1973—2011.
2. Tyutyulkov N., Fabian J., Mehlhorn A. et al. Polymethine Dyes. Structure and Properties. -Sofia: St. Kliment Ohridski University Press, 1991.
3. Meyers F., Marder S.R., Perry J.W. // Chemistry of Advanced Materials. An Overreview. Chapt. 6. / Ed. L.V. Interrante, M.J. Hampden-Smith. -New York; Chichester; Weinheim; Brisbane; Singapore; Toronto: Wiley-VCH. Inc., 1998. -P. 207—268.
4. Albota M., Beljonne D., Bredas J.L. et al. // Science. -1998. -**281**. -P. 1653—1656.
5. Negres R., Przhonska O.V., Hagan D.J. et al. // IEEE J. on selected topics in Quantum Electronics. -2001. -**7**. -P. 849—863.
6. Lepkovich R.S., Cirloganu C.M., Fu J. et al. // J. Opt. Soc. Amer. B. -2005. -**22**. -P. 2664—2685.
7. Качковський А.Д. // Теорет. і експерим. хімія. -2005. -**41**. -P. 133—154.
8. Стрейтвізер Э. Теория молекулярных орбит. -М.: Мир, 1965.
9. Zojer E., Beljonne D., Pacher P., Bredas J.-L. // Chem. Eur. J. -2004. -**10**. -P. 2668—2680.
10. Kudinova M.A., Kachkovsky A.D., Kurdyukov V.V., Tolmachev A.I. // Dyes and Pigments. -2000. -**45**. -P. 1—7.