

УДК 541.61

Мельник Д.О., к.х.н., доц.

ПРИРОДА ЕЛЕКТРОННИХ ПЕРЕХОДІВ В КАТІОН-РАДИКАЛАХ ПОЛІЕНІВ

Івано-Франківський національний медичний університет, 76018 м. Івано-Франківськ,
вул. Галицька, 2, e-mail: melnyk_dm@ukr.net

Лінійні спряжені сполуки широко відомі, завдяки їхньому застосуванню в областях, пов'язаних з поглинанням і випромінюванням квантів світла; у їх спектрах у видимій і ближній ІЧ областях спостерігаються високоінтенсивні і порівняно вузькі смуги [1]. Останнім часом π -системи звернули на себе увагу як потенційні молекулярні провідники і перемикачі, світловоди, оптичні діоди й т.д.

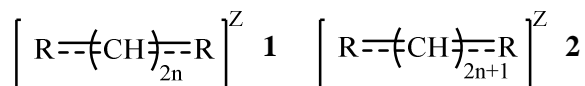
Для коректного трактування електронної будови та природи збуджених станів недостатньо спиратись лише на квантово-хімічні розрахунки проведені найточнішими методами, а слід проводити завжди порівняння отриманих результатів з експериментальними даними. Для цього найчастіше використовуються спектральні характеристики молекул. Спектри поглинання УФ, видимої та ближньої ІЧ області спектру дозволяють порівняти енергії дозволених синглетних електронних переходів [2, 3].

Коректне прогнозування енергій збуджених станів молекул і ймовірності електронних переходів, поряд з розрахунком поверхонь потенціальної енергії, є необхідною умовою для пояснення електронних спектрів молекулярних систем. Складність завдань, що при цьому виникають, пов'язана із принциповою необхідністю врахування як динамічної електронної кореляції, так і нединамічної кореляції, що грає важливу роль у квазівироджених електронних станах, характерних для більшості збуджених станів [4].

Найбільш вивченими являються спектри поглинання поліметинових барвників, які містять інтенсивну смугу в довгохвильовій області спектру, що

відповідає $S_0 \rightarrow S_1$ переходу, з характерним плечем на короткохвильовому боці, який має коливальну природу, а не накладається з другим переходом [5].

Лінійні спряжені системи, що містять ті самі кінцеві групи, але розрізняються числом вініленових груп у ланцюзі спряження, утворюють вінілогічні ряди полієнів **1** (нейтральні полієни $Z = 0$, катіон-радикали полієни $Z = 1$, дикатіон полієни $Z = 2$) і поліметинових барвників **2** ($Z = 1$):



У таких рядах при подовженні ланцюга максимум поліметинового переходу закономірно зміщується в довгохвильову область. Величина зсуву при подовженні ланцюга на одну вініленову групу називається вініленовим зсувом ($V = \lambda_{n+1} - \lambda_n$).

Кьоніг [6] експериментально виявив, що у випадку симетричних поліметинових барвників **2** величина вініленового зсуву залишається постійною й становить приблизно 100 нм. Наступні дослідження показали, що величина V може відрізнитися від 100 нм залежно від природи кінцевих груп [7].

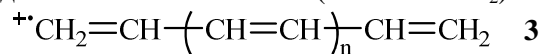
На відміну від симетричних поліметинових барвників, для полієнів **1** і несиметричних поліметинових барвників, при подовженні ланцюга спряжень вініленовий зсув має менші значення і регулярно зменшується. Спектри катіон-радикалів полієнів **1** є не менш цікавими з огляду на те, що перший перехід має малу енергію і знаходиться в довгохвильовій області, а вініленовий зсув цієї смуги складає від 100 до 150 нм. Також великий інтерес має і смуга другого переходу, яка за формою нагадує першу смугу поліметинових барвників і має більшу інтенсивність

порівняно з першою [8]. Теоретичні дослідження природи електронних переходів катіон-радикалів полієнів практично не проводились. Згідно класичних уявлень формування цих двох переходів відбувається за рахунок взаємодії двох конфігурацій переходів з верхньої зайнятої молекулярної орбіталі на однократно-заповнену молекулярну орбіталь (ВЗМО → ОЗМО) та з однократно-заповненої молекулярної орбіталі на нижню вакантну молекулярну орбіталь (ОЗМО → НВМО) енергії яких приблизно рівні, тому збуджений стан D_1 має малу енергію і смуга, що йому відповідає, знаходиться в довгохвильовій області спектру, а збуджений стан D_2 має більшу енергію і відповідна смуга знаходиться в короткохвильовій частині спектру [9].

Альтернування порядків, а відповідно, і довжин зв'язків виникає в нейтральних полієнах через взаємодію електронів; натомість геометрія молекул і розподіл зарядів у заряджених системах пов'язані з формуванням зарядових хвиль і хвиль довжин зв'язків (солітонів) [10]. На цій основі пояснюється вирівнювання довжин зв'язків у катіонах поліметинів **2** і їх альтернування в дикатіонах полієнів **1**.

Дослідження як геометричної будови так і електронних переходів для лінійних спряжених систем з закритою електронною оболонкою проводилось багато і вони добре відомі на відміну від них катіон-радикали полієнів **1** з відкритою електронною оболонкою, ще є маловивченими. Тому дане дослідження ми зосередили на вивченні

природи їх електронних переходів. Як модельні взято найпростіший катіон-радикалах **3** без замісників ($R = -CH=CH_2$).



Вирівняність довжин зв'язків у катіон-радикалі **3** полієна подібно до поліметинових барвників **2** повинна приводити до появи смуги в довгохвильовій частині спектру. Розрахунки спектрів поглинання незаміщених катіон-радикалів **3** методом TD-DFT в наближенні BPV86/6-31G* передбачають в спектрі поглинання дві смуги в довгохвильовій частині спектру табл. 1. Перша смуга меншої інтенсивності і друга смуга більшої інтенсивності. Обидва ці електронні переходи є змішаними, а не є чистими як у поліметинових барвниках чи полієнах[11]. Ці два збуджені стани утворюються при змішуванні двох конфігурацій $|\alpha\text{ВЗМО} \rightarrow \alpha\text{НВМО}\rangle$ і $|\beta\text{ВЗМО} \rightarrow \beta\text{НВМО}\rangle$. Розрахунки показують приблизно однакові енергії цих електронних переходів рис. 1, тому вони сильно між собою взаємодіють і розщеплюються, через це перший перехід сильно зміщений в довгохвильову область. Як видно з табл. 1 інтенсивність першого переходу з подовженням спряженої системи падає, а наступного інтенсивного переходу зростає. Інші збуджені стани мають малу інтенсивність в спектрах однофотонного поглинання і вони не фіксуються експериментально, тому вони нас цікавили значно менше і ми їх не наводили в табл. 1 для вищих вінілогів ($n = 2-5$).

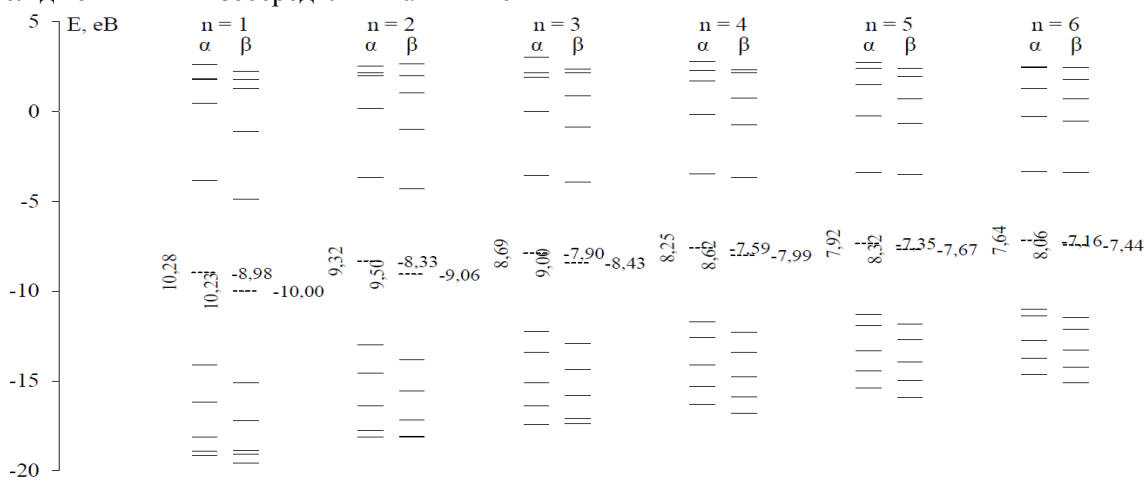


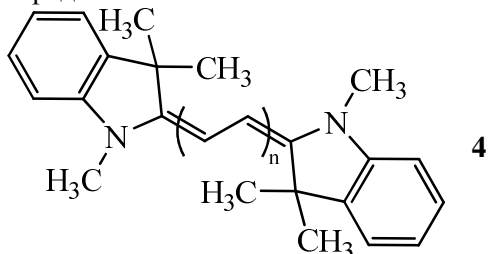
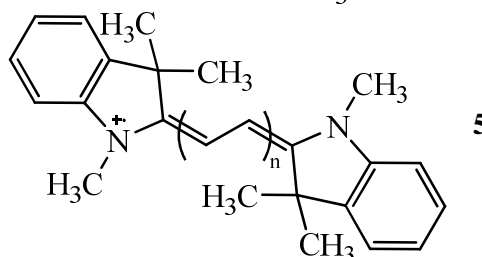
Рис. 1. Розташування енергетичних рівнів в деяких нейтральних незаміщених поліметин-радикалах **3**, ширина (число зліва від енергетичних рівнів) та середина енергетичної щільності для α і β енергетичних рівнів, обчислених методом ab initio з базисом 6-31G*.

Таблиця 1. Довжина хвилі (λ), сила осцилятора (f) та вклад основної конфігурації ($T_{p, i \rightarrow j}$) в електронних переходах незаміщених катіон-радикалів полієнів **3** (розраховані методом TD-DFT в базисі 6-31G*)

n	Перехід	λ , нм (eV)	f	Основні конфігурації, $T_{p, i \rightarrow j}$ *
1	$D_0 \rightarrow D_1$	555,63 (2,23)	0,0103	$-0,65 \alpha B \rightarrow \alpha H\rangle 0,81 \beta B \rightarrow \beta H\rangle$
	$D_0 \rightarrow D_2$	335,95 (3,69)	0	$-0,50 \alpha B-1 \rightarrow \alpha H\rangle 0,84 \beta B-1 \rightarrow \beta H\rangle$
	$D_0 \rightarrow D_3$	330,31 (3,75)	0	$1,00 \beta B-2 \rightarrow \beta H\rangle$
	$D_0 \rightarrow D_4$	311,92 (3,97)	0	$1,00 \beta B-3 \rightarrow \beta H\rangle$
	$D_0 \rightarrow D_5$	310,46 (3,99)	0,8619	$0,66 \alpha B \rightarrow \alpha H\rangle 0,44 \beta B \rightarrow \beta H\rangle$
2	$D_0 \rightarrow D_1$	684,3 (1,81)	0,0078	$0,69 \alpha B \rightarrow \alpha H\rangle 0,78 \beta B \rightarrow \beta H\rangle$
	$D_0 \rightarrow D_3$	365,87 (3,39)	1,2715	$0,61 \alpha B \rightarrow \alpha H\rangle -0,46 \beta B \rightarrow \beta H\rangle$
3	$D_0 \rightarrow D_1$	815,6 (1,52)	0,0054	$-0,71 \alpha B \rightarrow \alpha H\rangle 0,77 \beta B \rightarrow \beta H\rangle$
	$D_0 \rightarrow D_3$	418,78 (2,96)	1,694	$0,58 \alpha B \rightarrow \alpha H\rangle 0,47 \beta B \rightarrow \beta H\rangle$
4	$D_0 \rightarrow D_1$	950,06 (1,31)	0,0035	$-0,72 \alpha B \rightarrow \alpha H\rangle 0,76 \beta B \rightarrow \beta H\rangle$
	$D_0 \rightarrow D_4$	470,2 (2,64)	2,124	$0,556 \alpha B \rightarrow \alpha H\rangle 0,48 \beta B \rightarrow \beta H\rangle$
5	$D_0 \rightarrow D_1$	1087,51 (1,14)	0,0022	$-0,73 \alpha B \rightarrow \alpha H\rangle 0,76 \beta B \rightarrow \beta H\rangle$
	$D_0 \rightarrow D_4$	520,62 (2,38)	2,5522	$0,54 \alpha B \rightarrow \alpha H\rangle 0,48 \beta B \rightarrow \beta H\rangle$

* В – ВЗМО; Н – НВМО.

Квантово-хімічні дослідження електронних переходів в α,ω -заміщених полієнах проводили в порівнянні з відомими спектральними характеристиками цих речовин. Як модельні було вибрано речовини з індолєновими кінцевими групами відомі ціанінові барвники **4** та відповідні полієн катіон-радикали **5**.

**4****5**

Введення кінцевих груп (ними можуть бути прості атоми або групи атомів наприклад, аміногрупи або складні гетероциклічні залишки з власною розгалуженою π -системою) по-перше, підвищує стабільність спряжених молекул і їх йонів, а по-друге, може приводити до мобільності зарядової і геометричної хвилі, які можуть переміщатися із середини ланцюга на її кінці. Як було показано

раніше[10], кінцеві групи за своїм впливом можуть принципово розрізнятися, залежно від положення їх власних рівнів щодо енергетичної щілини основного хромофора.

Порівняно високе розташування рівнів кінцевих груп повинно істотно впливати на природу електронних переходів у порівнянні з незаміщеними спряженими молекулами [12]. Розглянемо формування граничних орбіталей і електронні переходи в спряжених системах, що містить залишки індолєну, тобто відомі ціанінові барвники **4** і їх полієнові аналоги [6]. Донорні властивості цих кінцевих груп забезпечуються неподіленою парою електронів, атомів Нітрогену спряжених з основним хромофором. Через додаткові електрони, у порівнянні з відповідною незаміщеною молекулою, спряжена система стає електронно-надлишковою, хоча її загальний заряд зберігається. У результаті енергетична щілина в спряжених системах з донорними кінцевими залишками зміщується вгору.

При переході від нейтральних молекул до поліметин-катіонів і полієн-дікатіонів супроводжується закономірним зсувом енергетичної щілини вниз і зменшенням взаємодії орбіталей донорних кінцевих залишків. У результаті електронні переходи в дікатіонах полієнів вироджені і мають високу енергію, на відміну від глибокозабарвлених катіонів поліметинових барвників [13].

Проте детального дослідження електронної будови в катіон-радикал полієнів **5** не проводилося. Якщо ж розглядати полієнову систему з одним зарядом і такими ж кінцевими групами наприклад катіон-радикал полієна **5**, розташування її рівнів найкраще порівнювати з рівнями катіону індоотрикарбоціаніну **4**. Як показують розрахунки методом AbInitio в базисі 6-31G* в катіонах обох типів спряжених систем спостерігається приблизно однакове розташування як заповнених так і вакантних орбіталей рис. 2, хоча катіон-радикал **5** має різну кількість α і β електронів.

Через різну симетрію орбіталей катіон-радикала полієну, що беруть участь в переході, перший перехід – антисиметричний: $1A_g \rightarrow 1B_u$ для α -

електронів та $1B_u \rightarrow 1A_g$ для β -електронів (група симетрії C_i) і поляризований уздовж поліетинового ланцюга. Наступні 2 переходи за участю одного із граничних рівнів і рівня, сусіднього з іншим граничним, виявляються виродженими. Симетрія МО, що беруть участь в переході – однакова, тому такі переходи – симетричні: $1A_g \rightarrow mA_g$ або $1B_g \rightarrow mB_g$ і поляризовані перпендикулярно до основного хромофора. Вони заборонені для однофотонного поглинання і можуть проявлятися тільки у двофотонних спектрах [3]. Так само антисиметричним є перший перехід в поліетинових системах **4**: $A_1 \rightarrow B_1$, який також поляризований уздовж поліетинового ланцюга і має високу інтенсивність в спектрах поглинання.

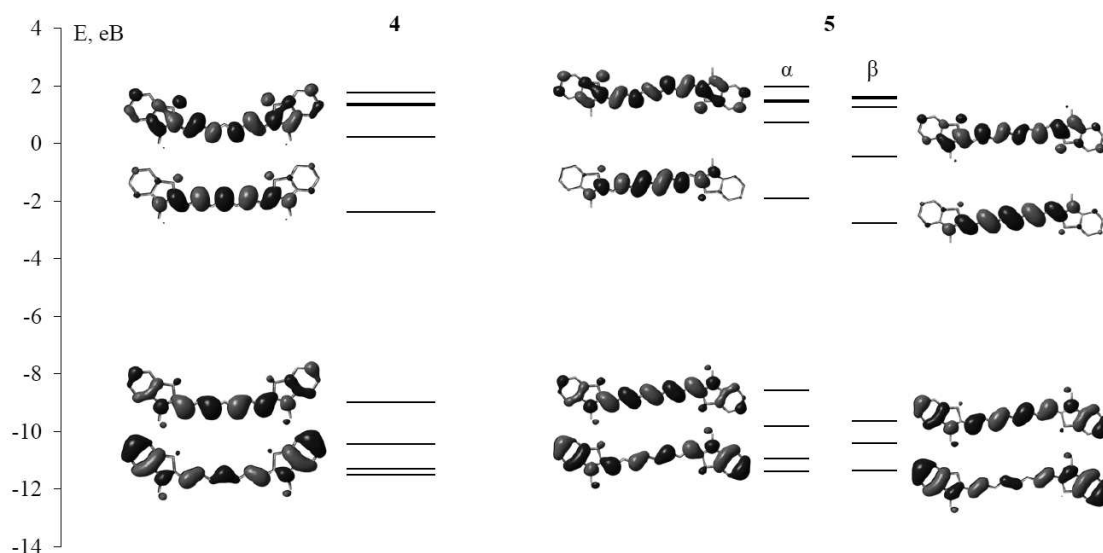


Рис. 2. Енергії граничних і близьких до них рівнів і форма (НВМО+1, НВМО, ВЗМО, ВЗМО-1) спряжених сполук **4** та **5** при $n = 4$ (обчислені методом ab initio в базисі 6-31G*).

Введення кінцевих груп із власною π -електронною системою, а особливо з високо розташованими π -рівнями, може приводити до зміни природи відповідних МО, а отже і до зміни природи електронних переходів. В індоціанінах і їх полієнових аналогах на природу переходів впливають, у першу чергу, донорні рівні залишків індоленіну, у формуванні яких беруть участь неподілені пари електронів атомів азоту.

Таким чином, поява високо розташованих специфічних донорних рівнів в енергетичній щілині катіонних ціанінових барвників з донорними кінцевими групами (індоленіну) і розщеплення цих рівнів

забезпечує значне зменшення енергії першого переходу, $S_0 \rightarrow S_1$, а отже і більш глибоке поглинання, у порівнянні з незаміщеними поліметин-катіонами. Вплив кінцевих груп не зводиться просто до подовження хромофора за рахунок їх спряженої системи (як у випадку нейтральних полієнів **1**), а залежить від положення локальних рівнів кінцевих залишків і ступеня їх взаємодії при утворенні загальної π -електронної системи барвника.

Для катіон-радикалів полієнів з індолєновими кінцевими групами **5** розрахунок спектральних характеристик проводили TD-DFT методом (в наближенні

B3LYP/LanL2DZ), який найкраще корелює з експериментальними значеннями [14]. Проводити розрахунки методом ZINDO/S, який є більш простішим і добре зарекомендував себе для розрахунків спектральних характеристик, проте параметризований для систем з закритою електронною оболонкою, в даному випадку некоректно.

Проведені розрахунки TD-DFT методом катіон-радикалів поліенів з індолениновими кінцевими групами **5** показали, що два електронно-збуджених стани, які відповідають двом інтенсивним переходам в довгохвильовій частині спектру, утворюються при взаємодії двох конфігурацій $|\alpha\text{V3MO} \rightarrow \alpha\text{HBM0}\rangle$ і $|\beta\text{V3MO} \rightarrow \beta\text{HBM0}\rangle$, які в табл. 3 виділені жирним шрифтом. В своїй статті Хюніг для катіон-радикалів **5** наводить значення довжин хвиль для трьох смуг в довгохвильовій частині спектру: для першої довгохвильової смуги, як

він її називає Longwave band (LB), для високоінтенсивної Intensive band (IB) та проміжної "mittbere" band (MB)[6]. Квантово-хімічні розрахунки передбачають присутність в спектрі двох смуг поглинання, менш інтенсивної (з меншою силою осцилятора f) в довгохвильовій області спектру та високо інтенсивної в більш короткохвильовій області табл. 2. Проміжна смуга поглинання може мати коливальну природу від високоінтенсивні смуги поглинання, подібно до першої смуги поглинання в поліметинових барвниках, оскільки інтенсивних переходів, які б проявлялися в цій області, квантово-хімічні розрахунки не передбачають. Подібність в коливальній структурі обох смуг є закономірною оскільки як і поліметинові барвники так і катіон-радикал полієни мають вирівнювання довжин зв'язків та максимальне чергування зарядів по середині ланцюга спряжень [4].

Таблиця 2. Довжина хвилі (λ) сила осцилятора (f) та вклад основної конфігурації ($T_{p, i \rightarrow j}$) в електронних переходах катіон-радикалів поліенів **5** (розраховані TD-DFT методом в наближенні B3LYP/LanL2DZ).

n	Перехід	Вклад основних конфігурацій*	λ , нм	f	ΔE^{**} , eV	LB MB IB[6]
1	$D_0 \rightarrow D_1$	0,32807 $ \alpha\text{B} \rightarrow \alpha\text{H}\rangle$ 0,92564 $ \beta\text{B} \rightarrow \beta\text{H}\rangle$	702	0,284	1,13	774
	$D_0 \rightarrow D_2$	0,95464 $ \beta\text{B-1} \rightarrow \beta\text{H}\rangle$	481	0		
	$D_0 \rightarrow D_3$	0,99106 $ \beta\text{B-2} \rightarrow \beta\text{H}\rangle$	461	0,005		-
	$D_0 \rightarrow D_4$	0,9856 $ \beta\text{B-3} \rightarrow \beta\text{H}\rangle$	459	0		
	$D_0 \rightarrow D_5$	0,90057 $ \alpha\text{B} \rightarrow \alpha\text{H}\rangle$ -0.19 $ \beta\text{B} \rightarrow \beta\text{H}\rangle$	428	0,820		484
2	$D_0 \rightarrow D_1$	0,50672 $ \alpha\text{B} \rightarrow \alpha\text{H}\rangle$ 0,82592 $ \beta\text{B} \rightarrow \beta\text{H}\rangle$	836	0,153	0,86	884
	$D_0 \rightarrow D_2$	0,91323 $ \beta\text{B-1} \rightarrow \beta\text{H}\rangle$	581	0		
	$D_0 \rightarrow D_3$	0,97215 $ \beta\text{B-2} \rightarrow \beta\text{H}\rangle$	553	0,030		660
	$D_0 \rightarrow D_4$	0,96429 $ \beta\text{B-3} \rightarrow \beta\text{H}\rangle$	548	0		
	$D_0 \rightarrow D_5$	0,73508 $ \alpha\text{B} \rightarrow \alpha\text{H}\rangle$ -0,3129 $ \beta\text{B} \rightarrow \beta\text{H}\rangle$	529	1,222		584
3	$D_0 \rightarrow D_1$	0,58727 $ \alpha\text{B} \rightarrow \alpha\text{H}\rangle$ 0,791 $ \beta\text{B} \rightarrow \beta\text{H}\rangle$	947	0,091	0,80	996
	$D_0 \rightarrow D_2$	0,32416 $ \alpha\text{B-1} \rightarrow \alpha\text{H}\rangle$ 0,91137 $ \beta\text{B-1} \rightarrow \beta\text{H}\rangle$	626	0,021		810
	$D_0 \rightarrow D_3$	0,66168 $ \alpha\text{B} \rightarrow \alpha\text{H}\rangle$ -0,3735 $ \beta\text{B} \rightarrow \beta\text{H}\rangle$ -0,31341 $ \beta\text{B-4} \rightarrow \beta\text{H}\rangle$	587	1,672		666
	$D_0 \rightarrow D_4$	0,98582 $ \beta\text{B-2} \rightarrow \beta\text{H}\rangle$	548	0,034		
	$D_0 \rightarrow D_5$	0,98635 $ \beta\text{B-3} \rightarrow \beta\text{H}\rangle$	535	0,028		
4	$D_0 \rightarrow D_1$	-0,63697 $ \alpha\text{B} \rightarrow \alpha\text{H}\rangle$ 0,7641 $ \beta\text{B} \rightarrow \beta\text{H}\rangle$	1073	0,049	0,79	1135
	$D_0 \rightarrow D_2$	-0,3707 $ \alpha\text{B-1} \rightarrow \alpha\text{H}\rangle$ 0,85812 $ \beta\text{B-1} \rightarrow \beta\text{H}\rangle$	676	0,176		953
	$D_0 \rightarrow D_3$	0,5762 $ \alpha\text{B} \rightarrow \alpha\text{H}\rangle$ 0,39375 $ \beta\text{B} \rightarrow \beta\text{H}\rangle$	637	2,059		755
	$D_0 \rightarrow D_4$	-0,65055 $ \alpha\text{B-1} \rightarrow \alpha\text{H}\rangle$ 0,76203 $ \beta\text{B} \rightarrow \beta\text{H+1}\rangle$	564	0,001		
	$D_0 \rightarrow D_5$	0,98374 $ \beta\text{B-2} \rightarrow \beta\text{H}\rangle$	544	0,017		

*для решти конфігурацій $T_{p,i,j} < 0,3$; H – HBM0, B – V3MO;

** $\Delta E = E(D_i) - E(D_1)$ – різниця енергій між збудженими станами утвореними при взаємодії двох конфігурацій $|\alpha\text{V3MO} \rightarrow \alpha\text{HBM0}\rangle$ і $|\beta\text{V3MO} \rightarrow \beta\text{HBM0}\rangle$.

Для розуміння природи цих смуг поглинання, потрібно розглянути розташування енергетичних рівнів для катіон-радикалів полієнів **5** рис 3. Як видно DFT метод значно зменшує енергетичну щілину, відстань між заповненими та вакантними орбіталами, в порівнянні з методами AbInitio. Тим не менше, як і в не замічених модельних так, і катіон-радикалах полієнів з індоленіновими кінцевими групами обидва збуджені стани які проявляються в вигляді смуг поглинання утворюються за рахунок взаємодії двох антисиметричних електронних переходів

$|\alpha V_3MO \rightarrow \alpha NV_3MO\rangle$ та $|\beta V_3MO \rightarrow \beta NV_3MO\rangle$. Як видно з вкладів конфігурацій перший дублетний збуджений стан утворюється в основному за рахунок $|\beta V_3MO \rightarrow \beta NV_3MO\rangle$ переходу оскільки енергетична щілина між β -орбіталами є меншою. З подовженням ланцюга спряжень різниця в енергетичній щілині між α - та β -орбіталами зменшується і відповідно зростає вклад α -орбіталей. Навпаки інтенсивна смуга поглинання утворюється за рахунок переважно переходу між α -орбіталами, і з зростанням ланцюга спряжень вклад β -орбіталей зростає.

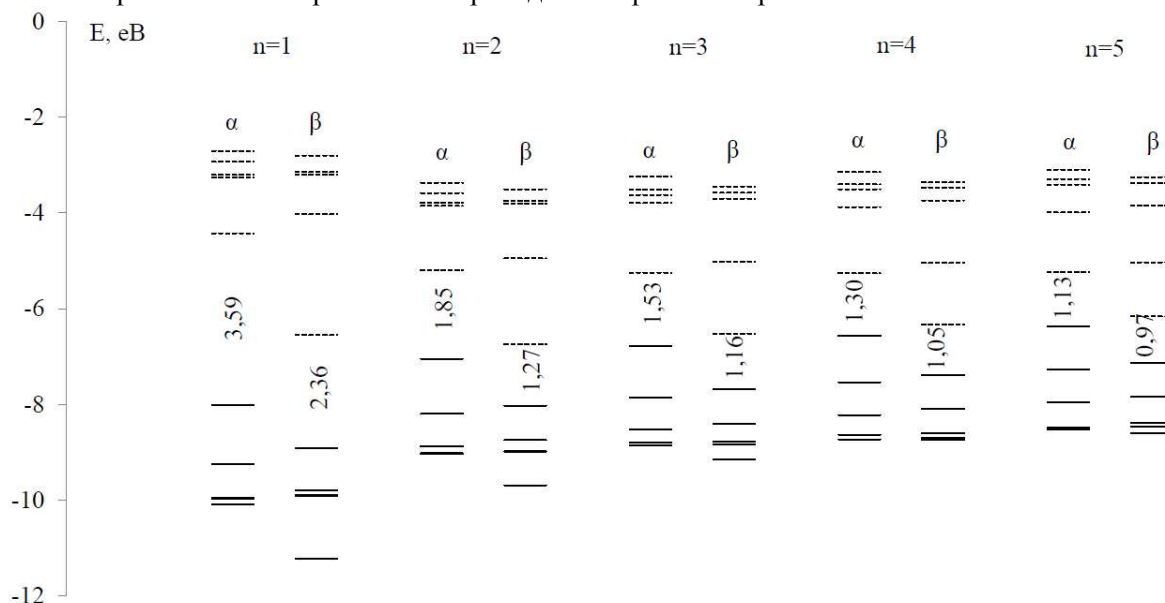


Рис. 3. Розташування енергетичних рівнів в полієн-радикалах **5** та ширина енергетичної щілини для α і β енергетичних рівнів, обчислених TD-DFT методом в наближенні B3LYP/LanL2DZ.

Отже лінійні спряжені системи, як катіон-радикали полієнів, найближче подібні до поліметінових барвників по своїй геометрії будові та розташуванню енергетичних рівнів. В спектрах поглинання полієн-радикалів спостерігаються смуги поглинання в більш довгохвильовій області спектру ніж в поліметінових барвниках за рахунок взаємодії та розщеплення конфігурацій електронних переходів $V_3MO \rightarrow NV_3MO$ між α - та β -орбіталами. Переважний вклад у формування першого збудженого стану вносять β -орбіталі, а в збуджений стан, що відповідає інтенсивному переходу в більш короткохвильовій області спектру вносять α -орбіталі. З подовженням ланцюга спряжень і зменшенням різниці в енергетичній щілині між α - та β -

енергетичними рівнями вклад кожної конфігурації $|\alpha V_3MO \rightarrow \alpha NV_3MO\rangle$ і $|\beta V_3MO \rightarrow \beta NV_3MO\rangle$ вирівнюється.

Список використаних джерел

1. Іщенко О.О., Сломінський Ю.Л., Толмачів О.І. Сучасні досягнення в галузі поліметінових барвників школи. *Журнал орг. та фарм. хімії*. 2009, 3(27), 3-24.
2. Badaeva E.A., Timofeeva T.V., Masunov A., Tretiak S. Role of Donor-Acceptor Strengths and Separation on the Two-Photon absorption Response of Cytotoxic Dyes: A TD-DFT Study. *J. Phys. Chem. A*. 2005, 109, 7276-7284.
3. Cronstrand P., Luo Yi., Ågren H. Generalized few-state models for two-photon absorption molecules. *Chem. Phys. Lett.* 2002, 352, 262-269.

4. Schreiber M., Bub V., Fulscher M.P. The electronic spectra of symmetric cyanine dyes: A CASPT2 study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001, 3, 3906-3912.
5. Guillaume M., Liegeois V., Champagne B., Zutterman F. Time-dependent density functional theory investigation of the absorption and emission spectra of a cyanine dye. *Chemical Physics Letters.* 2007, 446, 165-169.
6. Huenig S., Linhard F. Uber zweistufige Redoxsysteme. XX. Synthese, Polarographie, UV/VIS- und ESR-Spektroskopie vinyloger und azavinyloger Redoxsysteme mit 1,2- und 2,3-Dimethylindolizin als Endgruppen. *Liebigs Ann.Chem.* 1976, 317-335.
7. Hunig S., Ort B. Biazulenyle und ω,ω' -Biazulenylpolyene: Synthesen und spektroskopische Eigenschaften. *Liebigs Ann. Chem.* 1984, 1905-1935.
8. Ramamurthy V., Caspar J.V., Corbin D.R. Generation, entrapment, and spectroscopic characterization of radical cations of α,ω -diphenyl polyenes within the channels of pentasil zeolites. *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 594-600.
9. Thomas Bally, Kuno Roth, W. Tang, Richard R. Schrock, Konrad Knoll, Lee Y. Park Stable polarons in polyacetylene oligomers: optical spectra of long polyene radical cations. *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 2440-2446.
10. Gerasov A.O., Nayyar I.H., Masunov A.E., Przhonska O.V., Kachkovsky O.D., Melnyk D.O., Ryabitsky O.B., Viniychuk O.O. Solitonic Waves in Polyene Dications and Principles of Charge Carrier Localization in π -Conjugated Organic Materials *International Journal of Quantum Chemistry* 2012, 112, 2659-2667.
11. Качковский А.Д., Мельник Д.А. Локализация зарядовых и геометрических волн в дикатионах α,ω -замещенных полиенов *Теорет. и эксперим. химия.* 2008, 44(5), 272-278.
12. Качковский А.Д. Солитонная природа электронного строения ионов линейных сопряженных систем. *Теорет. и эксперим. химия.* 2005, 41, 139-164.
13. Мельник Д.А., Качковский А.Д., Кудинова М.А., Толмачев А.И. Формирование граничных орбиталей и природа электронных переходов в дикатион-полиенах – аналогах цианиновых красителей *Журнал общей химии.* 2009, 79(11), 1871-1879.
14. Jurgen F. TDDFT-calculations of Vis/NIR absorbing compounds. *Dyes and Pigments.* 2010, 84, 36-53.

Стаття надійшла до редакції: 28.09.2014.

NATURE OF ELECTRON TRANSITIONS IN POLYENE CATION-RADICALS

Melnyk D.O.

Quantum chemical investigation of linear conjugated systems show that cation-radical of polyenes the most similar to polymethine dyes in their geometry structure and energy levels location. Bands in the absorption spectra of cation-radical of polyenes are more long-wave region than in the corresponding polymethine dyes thanks to interaction and splitting configurations of electronic transitions HOMO \rightarrow LUMO between frontier α - and β -orbitals. The main input in the first excited state make a transition between frontier β -orbitals, and in the excited state, which corresponds to more intense band in shortwave spectrum, make a transition between frontier α -orbitals. With the lengthening polyene chain is decreasing difference of energy gap between α - and β -energy levels and input of each configuration $|\alpha\text{HOMO} \rightarrow \alpha\text{LUMO}\rangle$ and $|\beta\text{HOMO} \rightarrow \beta\text{LUMO}\rangle$ to become even.