**Фемтосекундная динамика возбуждённых состояний комплексов бис(аза‑18‑краун‑6)содержащего диенона ряда циклогексанона с катионами щелочных и щелочноземельных металлов.**

***Алаторцев О.А1, Волчков В.В.1, Химич М.Н.1, Мельников М.Я.1, Фомина М.В.2,***

***Громов С.П.1,2.***

*Аспирант, 1 года обучения*

*1Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,   
химический факультет, Москва, Россия*

*2НИЦ “Курчатовский институт”, Курчатовский комплекс “Кристаллография и фотоника”, Центр фотохимии, Москва, Россия*

*E-mail: alatorcevoleg3@gmail.com*

Анализ спектров стационарного поглощения, флуоресценции (при 293 и 77 K), спектров возбуждения флуоресценции, время разрешенного S1-Sn поглощения в диапазоне 0-500 пс указывает на протекание фоторекоординации в комплексах **CD6·**(Mn+)2 (Mn+ = Ba2+, Sr2+, Ca2+, K+) [1]. Фоторекоординация протекает в диапазоне сотен фс. Согласно квантово-химическим расчетам в ходе фоторекоординации изменяется сольватная оболочка комплекса, «аксиальная» конформация переходит в «экваториальную». Найдена корреляция между характеристическими временами фоторекоординации и константами устойчивости комплексов типа **CD6·**(Mn+)2. Финальная стадия фоторекоординации – фотоэжеция катионов Mn+ в раствор не достигается, о чем свидетельствуют различные времена жизни флуоресценции **CD6** и **CD6·**(Mn+)2. В низкотемпературном стекле бутиронитрила процесс ингибируется. Для комплексов Mn+**·CD6·**(Mn+)2 (Mn+ = Na+, Li+, Mg2+) найдена зависимость положения полосы стимулированной эмиссии (SE) и времени её жизни от поверхностной плотности заряда катиона. Рассчитанные конформационные кривые в основном и возбужденном состояниях свидетельствуют о барьерном характере процесса.

Таблица 1. Стационарные и время разрешенные спектральные характеристики **СD6** и **CD6·**(Mn+)2 в MeCN.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Соединение | Δλa1:2, нм | Δλfl1:2, нм | lg*K*s1:2 | фс | лTAmax, нм |
| **CD6** | - | - | - | - | 500 |
| **CD6·**(Ba2+)2 | 91 | -41 | 5.57 | 934 | 417, 500 |
| **CD6·**(Sr2+)2 | 90 | -39 | 5.29 | 875 | 416, 500 |
| **CD6·**(Ca2+)2 | 63 | -13 | 4.21 | 443 | 450, 500 |
| **CD6·**(K+)2 | 30 | -17 | 2.72 | 181 | 495 |

Δλa1:2 = λa(**CD6**) - λa1:2(комплекс), Δλfl1:2 = λfl(**CD6**) – λfl1:2(комплекс), = время разгорания полосы S1-Sn поглощения на ~500 нм.

Полученные результаты открывают новые возможности использования бис(аза-18-краун-6)содержащих дибензилиденциклоалканонов и реакции фоторекоординации для создания фотопереключаемых супрамолекулярных устройств для аналитического применения.

*Синтез и исследование комплексообразования были выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда 25-73-20016. Низкотемпературные исследования выполнялись с использованием оборудования химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова в рамках гос. задания по теме AAAA-A21-121011590090-7.*

**Литература**

1. М. В. Русалов, Б. М. Ужинов, М. В. Алфимов, С. П. Громов. Фотоиндуцированная рекоординация катионов металлов в комплексах с хромогенными краун-эфирами // Успехи химии. 2010. V. 79(12). P. 1193-1217.