**Фотоиндуцированная рекоординация в комплексах бис-аза-18-краун-6-содержащих диенонов с катионами щелочных и щелочноземельных металлов**

***Старостин Р.О. 1,2, Фрейдзон А.Я. 1 , Громов С.П. 1,2, Мельников М.Я. 2***

*Аспирант, 4 год обучения*

*1 Центр фотохимии РАН, ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.*

*2 Химический факультет Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова.*

*E-Mail: star.roman-96@yandex.ru*

Бис(азакраун)содержащие диеноны привлекают внимание в качестве прототипов фотопереключаемых супрамолекулярных устройств и оптических молекулярных хемосенсоров благодаря своей способности связывать катионы металлов [1]. Явление рекоординации катиона металла в основном и возбужденном состоянии было обнаружено в краунсодержащих стириловых красителях и исследовано методом функционала плотности [2]. Было показано, что рекоординация связана с изменением конформации макроцикла, в результате которой катион либо связан со всеми гетероатомами азакраун-эфирного остатка, а краун-эфирный атом азота исключен из цепи сопряжения, либо связан только с атомами кислорода, а краун-эфирный атом азота остается в цепи сопряжения. Первый тип конформаций приводит к гипсохромному сдвигу полосы поглощения комплекса, а для второго типа спектр поглощения мало отличается от спектра свободного красителя. Также было показано, что склонность к рекоординации зависит от соответствия размера катиона и размера полости макроцикла, а также от заряда иона. Сольватация катиона оказывает ключевое влияние на рекоординацию.

В данной работе методом DFT и TDDFT исследованы бис-аза-18-краун-6-содержащие диеноны (Рис. 1) и их комплексы с катионами K+, Ca2+, Mg2+.



Рис. 1. Структура краунсодержащих диенонов циклоалканонового ряда

Исследованы различные сольватные формы комплексов с катионами стехиометрии 1:1, 2:1, 3:1. Для Mg2+ с большой поверхностной плотностью заряда была показана возможность координации по карбонильному атому кислорода. Рекоординацию изучали как на поверхностях основного S0, так и в возбужденном S1 состояниях. Обнаружено, что относительная глубина минимумов конформеров обоих типов определяется поверхностной плотностью заряда на катионе и геометрическим соответствием между катионом и полостью макроцикла. Изменение размера центрального цикла не приводит к существенным изменениям фотофизических свойств, поскольку мало искажает сопряжённую систему.

*Работа была выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант. №22-13-00064).*

**Литература**

1. [Volchkov](https://istina.msu.ru/workers/1817485/) V. V., Khimich M. N[.](https://istina.msu.ru/workers/490430/), [Melnikov](https://istina.msu.ru/workers/1775262/) M. Ya., [Egorov](https://istina.msu.ru/workers/272899935/) A. E., [Starostin](https://istina.msu.ru/workers/325043623/) R. O., Fomina M. V., Gromov S. P. Photoinduced recoordination in the complexes of bis-aza-18-crown-6-containing dibenzylidenecyclobutanone with alkali and alkaline-earth metal cations [//](https://istina.msu.ru/workers/2629199/) Mendeleev Commun.2023*.* Vol.33. No. 3. P. 380-384.

2. Freidzon A. Ya., Bagatur'yants A. A., Gromov S. P., Alfimov M. V. Recoordination of a metal ion in the cavity of a crown compound: A theoretical studyRuss // Chem. Bull. 2008. Vol. 57. No. 10. P. 2045-2055.