

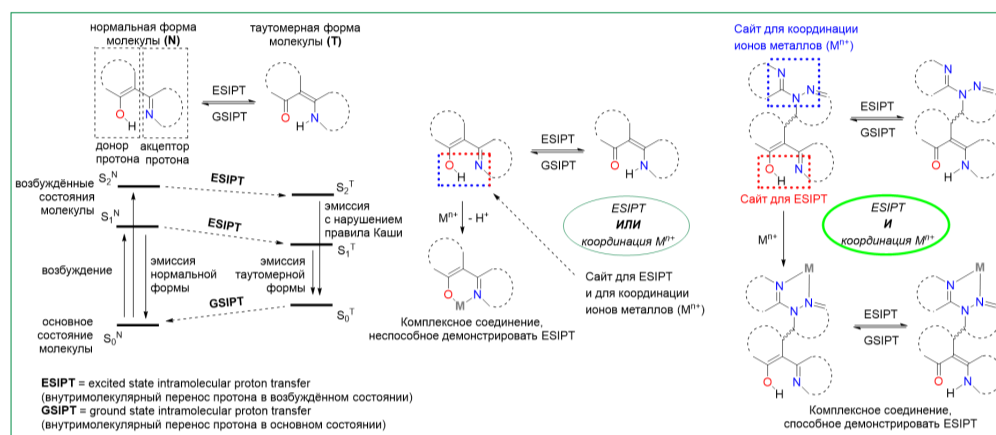
# Да будет свет: ученые создают и изучают умные люминесцентные материалы

Ученые Института неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН и Новосибирского института органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН синтезировали неорганические соединения, в которых может происходить фотоперенос протона. Им удалось создать умные люминофоры с двумя полосами люминесценции. Исследования опубликованы в международных журналах Dalton Transactions и Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.

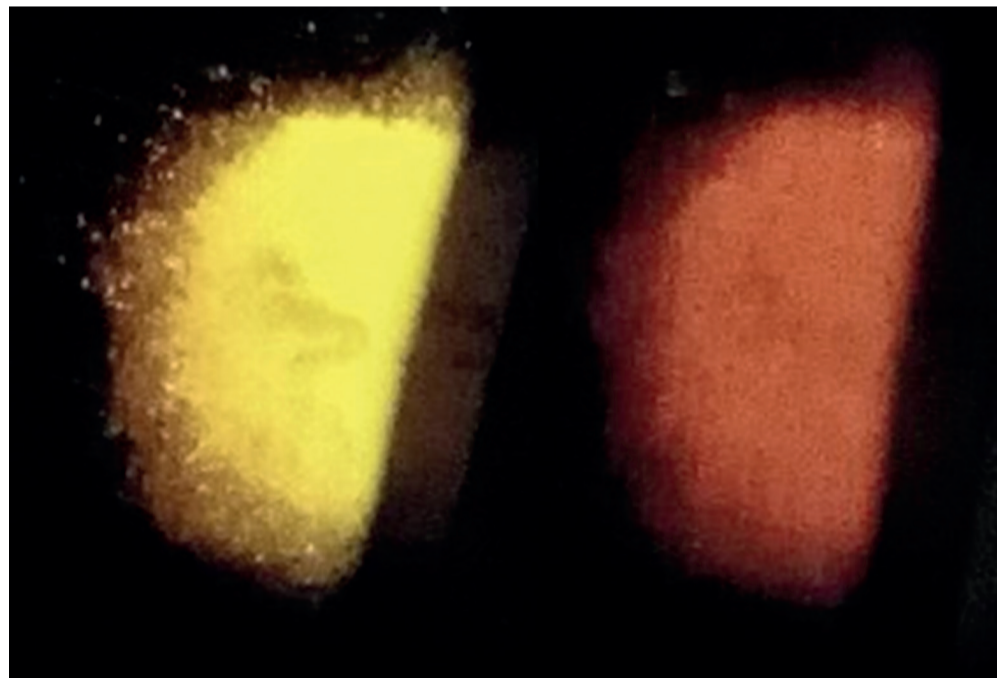
«Нам было интересно, сможем ли мы осуществить реакцию фотопереноса протона в соединениях, которые могут быть отнесены к классу неорганических (содержат ион металла), так как большинство соединений, способных демонстрировать фотоперенос протона, органические. Многие из них имеют низкий квантовый выход люминесценции, поддаются влиянию процессов, снижающих ее эффективность. Оказалось, что координация ионов металлов к лигандам (молекулам, которые могут образовывать связи с ионами металлов) способна решить эту проблему, повысить квантовые выходы люминесценции. Такое взаимодействие органической молекулы и ионов металла приводит к образованию соединений, называемых комплексными. Но есть сложность: если органическое соединение, способное проявлять фотоперенос протона, взаимодействует с ионом металла, он вытесняет подвижный протон и становится на его место. Нашей задачей было попробовать синтезировать такие комплексные соединения, которые были бы способны проявлять фотоперенос протона. Первый шаг в решении этой задачи — создать органические молекулы, в которых были бы группы, взаимодействующие с ионами металлов, тогда ионы металла не будут вытеснять подвижный протон», — рассказывает руководитель проекта, ведущий научный сотрудник Института неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН доктор химических наук **Марк Борисович Бушуев**.

Процессы переноса протона распространены в природе. Они включают, например, всем известные реакции между кислотами и основаниями. Исследователи изучают процессы переноса протона, происходящие не между разными молекулами, а в пределах одной, где одна часть молекулы принимает протон (акцептор), а другая отдает (донор). Взаимодействие между этими частями называется водородной связью. Протон может находиться в протондонорной части молекулы, а может переходить к протонакцепторной. Когда молекулы поглощают квант света, происходит перераспределение электронной плотности, протон это чувствует и переходит на протонакцепторную часть молекулы. Этот процесс можно назвать фотоиндуцированным переносом протона или внутримолекулярным переносом протона в возбужденном состоянии (ESIPT, excited state intramolecular proton transfer).

«Благодаря тому, что у нас две формы молекулы, люминесценция может проявляться в разных областях спектра. Например, одна в зеленой, другая в голубой. Когда протон находится у протондонорной части молекулы — это нормальная форма, когда у протонакцепторной — таутомерная. В этом отличие умных люминофоров от классических. Последние



Процессы возбуждения, эмиссии и внутримолекулярного переноса протона в возбужденном и основном состоянии молекул (слева). Взаимодействие органических молекул с ионами металлов, приводящее к образованию комплексных соединений (по центру и справа)



Переключение цвета люминесценции комплекса цинка (II), демонстрирующего внутримолекулярный фотоперенос протона, при изменении длины волн квантов света, возбуждающих эмиссию

существуют только в одной форме, в них нет такого подвижного протона, поэтому они проявляют лишь одну полосу люминесценции», — комментирует младший научный сотрудник Института неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН **Никита Александрович Шеховцов**.

Соединения с фотопереносом протона относятся к классу умных люминофоров и отличаются от классических, проявляют другие свойства. Люминесценция таких люминофоров зависит от разных внешних воздействий, например температуры. При комнатной температуре свечение может находиться в одной области спектра, а при температуре жидкого азота (77 К) вещество может резко поменять положение полосы эмиссии и светиться по-другому. Также ученые обнаружили зависимость эмиссии от энергии возбуждающего света, это очень редкое свойство. Когда они возбуждают молекулу различными видами волн (квантами света с разной длиной волны), цвет эмиссии начинает меняться.

«Умные люминофоры могут использоваться для изготовления органических

светодиодов нового поколения OLED. Они есть, например, в дисплеях современных телевизоров. Большинство из них основано на классических люминофорах с одной полосой эмиссии люминесценции. Наши соединения могут применяться для изготовления новых диодов, которые имеют две полосы эмиссии. Когда есть две полосы, появляется возможность переходить к новым цветовым диапазонам, получать качественное белое свечение. Полученные нами соединения были бы хорошими отечественными аналогами полупроводников зарубежных производителей. Еще один вариант применения — биоинженерия живых клеток. В данном случае возбуждение молекул люминофора, введенных в клетку, позволяет видеть определенное свечение живых или раковых клеток», — рассказывает **Никита Шеховцов**.

Умные люминофоры можно получить разными способами, и создание предпосылок для фотопереноса протона в молекуле — один из них. Самое важное при дизайне молекул, которые могли бы

демонстрировать фотоперенос протона, — сформировать специальный сайт (место), где протон сможет переходить от протондонорной части к протонакцепторной.

Для исследования синтезированных веществ ученые применяют как экспериментальные, так и теоретические методы. Сначала они проводят эксперимент, регистрируют спектр эмиссии, а уже после делают квантово-химические расчеты. Основное свойство, люминесценцию, а также ее характеристики (времена жизни возбужденных состояний, квантовый выход) измеряют с помощью приборов. Чтобы понять, за счет каких электронных переходов в молекуле происходит свечение и установить механизмы люминесценции, проводят квантово-химические расчеты. По результатам эксперимента и расчетов ученые делают выводы, что нужно ввести в молекулу, чтобы повысить квантовый выход эмиссии, какие части молекулы необходимо модифицировать.

«В итоге участникам нашего проекта удалось синтезировать серию соединений на основе имидазола и пиримидина. Наш коллектив синтезировал как сами лиганды, так и комплексные соединения цинка с этими лигандами. Изучили их люминесценцию и установили, как координация иона металла влияет на положение полосы люминесценции. Также мы смогли понять, как меняется люминесценция при переходе от твердого состояния к раствору, и объяснили это с помощью методов квантовой химии. Помимо этого, оказалось, что в некоторых наших соединениях нарушается правило Каши, а это одно из фундаментальных правил фотофизики, которое не соблюдается в редких случаях. Правило простое: у молекулы есть основное состояние (S<sub>0</sub>), а есть возбужденные (S<sub>n</sub>, n = 1, 2, 3, ...), и в большинстве молекул люминесценция происходит с самого нижнего возбужденного состояния S<sub>1</sub> в S<sub>0</sub>. В наших же соединениях люминесценция проходит из второго возбужденного состояния S<sub>2</sub> в S<sub>0</sub>. Исследование электронного строения этих молекул методами квантовой химии позволило нам установить причины, ответственные за такую нетипичную люминесценцию», — делится **Никита Шеховцов**.

Дальше исследователи планируют совершенствовать дизайн соединений, проявляющих фотоперенос протона: сначала рассчитывать молекулы методами квантовой химии, выбирать наиболее эффективные и синтезировать те, которые могут потенциально обладать хорошими фотофизическими свойствами.

Исследование выполнено в рамках гранта РНФ № 21-13-00216.

**Полина Щербакова**  
Фото предоставлены исследователями, а также из открытых источников (обложка)