

УДК 547.979.733:541.1

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
МОЛЕКУЛЯРНОГО СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА(II) И БОРА(III)
С МОНОИОД- И ДИБРОМЗАМЕЩЕННЫМИ ДИПИРРИНАМИ****Г.Б. Гусева, Е.В. Антина, А.А. Ксенофонтов, Е.Н. Нуранеева***Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*

E-mail: gbg@isc-ras.ru

*Статья поступила 25 декабря 2014 г.**С доработки — 5 марта 2015 г.*

С использованием теории функционала плотности (DFT) в приближении M06 и B3LYP в базисе Def2-SVP получены геометрические параметры молекулярных структур комплексов 4-моноиоддипиррина, 4,4'- и 5,5'-дибромдипирринов (HL) с цинком(II) и бором(III) состава $[ZnL_2]$ и $[BF_2L]$ соответственно. Оптимизированы длины координационных связей Zn—N, B—N, B—F, величины валентных углов N—O—N, F—B—F, C—C—C, диэдральные углы между плоскостями пиррольных колец в дипирриновом лиганде, дипирриновыми плоскостями в $[ZnL_2]$, дипирриновым остовом и плоскостью, проходящей через атомы BF_2 -группы. Проанализировано влияние структурных факторов на изменение геометрических параметров и ширины ВЗМО—НСМО энергетической щели галогензамещенных дипирринов.

DOI: 10.15372/JSC20160104

Ключевые слова: дипиррилаты, комплексы, молекулярная структура, геометрические характеристики, теория функционала электронной плотности.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальной проблемой современной химии является разработка новых или улучшение характеристик известных классов флуоресцентных красителей, пригодных для конкретного практического применения, в том числе в качестве флуоресцентных меток или зондов [1], фотосенсибилизаторов в фотодинамической терапии [2], в лазерной технике [3]. На сегодняшний день дипирриновые соединения и их аналоги признаны одними из наиболее перспективных люминофоров с высоким выходом в триплетное состояние и хорошей чувствительностью люминесцентных характеристик к структурным перестройкам и свойствам среды. Как было показано недавно авторами [4], люминофоры на основе координационных соединений бора(III) с галогензамещенными дипирринами как нетоксичные для живых организмов эффективные фотосенсибилизаторы синглетного кислорода наиболее перспективны для применения в фотодинамической терапии (ФДТ). В этой связи особенно актуальным становится развитие представлений о взаимосвязи между молекулярным строением и свойствами галогензамещенных дипирринов, что требует получения и анализа большой серии структурно-родственных соединений. К сожалению, синтез и скрининг дипирриновых комплексов, как и порфиринов, требует больших материальных и временных ресурсов, которые можно было бы значительно сократить при использовании неэмпирического квантово-химического подхода, который позволяет предсказывать структуры красителей со свойствами, подходящими под конкретные практические цели.

Основными задачами настоящей работы стали, с одной стороны, выбор метода квантово-химических расчетов, наиболее адекватно описывающего структурные параметры галогензамещенных дипирринов бора(III) и цинка(II), с другой стороны, анализ особенностей молекулярного строения моноиод- и дибромзамещенных гомолептических $[\text{ZnL}_2]$ и гетеролептических $[\text{BF}_2\text{L}]$ дипирринов, а также прогнозирование изменения флуоресцентной способности хелатов в зависимости от структурных факторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

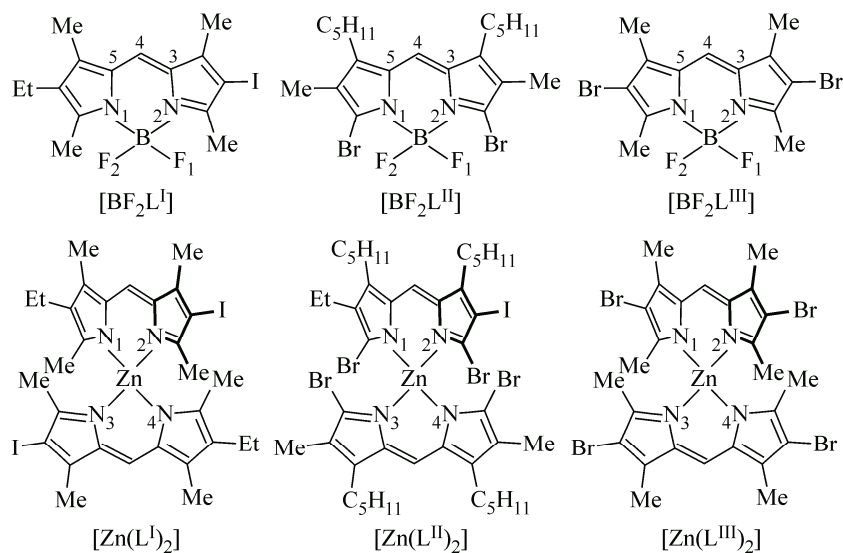
Квантово-химические расчеты моноиод- и дибромзамещенных дипирролилметенатов цинка(II) и бора(III) проводили в программном пакете PC GAMESS v.11 [5]. Геометрическую оптимизацию исследуемых структур в основном состоянии выполняли в рамках метода DFT в приближении B3LYP [5—8] и M06 [9] в базисе Def2-SVP с добавлением *p*-поляризационной функции [10]. Выбор данного базисного набора обусловлен тем, что базисы Ahlrichs являются эффективными в плане экономии ресурсов и хорошо подходят для расчета структур, в состав которых входят переходные металлы [11].

Визуализацию и первичную обработку результатов осуществляли в программах UCSF Chimera [12] и ChemCraft 1.7 [13].

Распределение электронной плотности ВЗМО и НСМО получено в методе TD-DFT/B3LYP/Def2-TZVP [10]. Влияние растворителя учитывали с помощью диэлектрической проницаемости циклогексана в модели PCM.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве объектов моделирования рассмотрены координационные соединения бора(III) и цинка(II) с 3,3',5,5'-тетраметил-4-этил-4'-иодо-2,2'-дипиррином (HL^{I}), 3,3'-диамил-4,4'-диметил-5,5'-дибром-2,2'-дипиррином (HL^{II}) и 3,3',5,5'-тетраметил-4,4'-дибром-2,2'-дипиррином (HL^{III}) состава $[\text{BF}_2\text{L}]$ и $[\text{ZnL}_2]$ соответственно:



Гомолептические дипирриваты $[\text{ZnL}_2]$ образованы за счет ковалентных и донорно-акцепторных Zn—N координационных связей. В гетеролептических комплексах $[\text{BF}_2\text{L}]$ атом бора за счет двух связей B—N координирует дипирриновый анион и посредством двух других координационных связей B—F удерживает во внутренней координационной сфере два атома фтора.

Выбор квантово-химического метода расчета проведен путем сравнения величин общей относительной погрешности и статистической проверки полученных результатов расчета

Т а б л и ц а 1

Структурные параметры (длины связей, Å, межтомные углы, град.)
и R-фактор (коэффициент достоверности) для [BF₂L^I] и [Zn(dpm)₂],
полученные с применением методов PCA [13 и 14 соответственно] и квантово-химических расчетов

Структурный параметр	PCA	B3LYP/Def2-SVP	CAMB3LYP/Def2-SVP	PBE/Def2-SVP	PBE0/Def2-SVP	M06/Def2-SVP	M11/Def2-SVP
[BF ₂ L ^I]							
Длина связи							
I(1)—C(2)	2,102(2)	2,098	2,081	2,092	2,074	2,078	2,082
B(1)—N(1)	1,559(4)	1,559	1,559	1,574	1,562	1,568	1,565
B(1)—N(2)	1,555(4)	1,568	1,560	1,572	1,560	1,567	1,562
B(1)—F(1)	1,397(3)	1,390	1,385	1,399	1,386	1,377	1,397
B(1)—F(2)	1,391(3)	1,391	1,385	1,399	1,386	1,378	1,396
Угол							
C(5)—C(4)—C(3)	122,1(2)	122,04	121,92	121,94	121,81	121,74	121,58
F(2)—B(1)—F(1)	109,0(2)	110,53	110,40	110,84	110,62	110,80	110,47
		0,016	0,020	0,029	0,022	0,024	0,016
		0,016	0,020	0,029	0,022	0,024	0,016
R-фактор							
		0,016	0,020	0,029	0,022	0,024	0,016
[Zn(dpm) ₂]							
Длина связи							
Zn(1)—N(1)	1,972(7)	1,999	1,990	1,998	1,994	1,986	2,000
Zn(1)—N(2)	1,981(1)	1,999	1,990	1,998	1,994	1,987	2,000
Zn(1)—N(3)	1,972(7)	1,999	1,990	1,998	1,994	1,986	2,000
Zn(1)—N(4)	1,981(1)	1,999	1,990	1,998	1,994	1,986	2,000
Угол							
N(1)—Zn(1)—N(2)	94,1(8)	95,21	94,89	95,34	94,57	94,87	94,92
N(1)—Zn(1)—N(3)	120,9(4)	117,08	117,22	116,94	117,43	117,28	117,31
N(1)—Zn(1)—N(4)	114,6(8)	116,95	117,21	117,02	117,51	117,30	117,21
N(2)—Zn(1)—N(3)	114,6(8)	117,13	117,22	116,94	117,29	117,26	117,10
N(2)—Zn(1)—N(4)	120,3(2)	117,00	117,23	116,96	117,37	117,11	117,18
N(3)—Zn(1)—N(4)	94,1(8)	95,21	94,87	95,36	94,58	94,84	94,93
		0,015	0,012	0,014	0,014	0,011	0,017
		0,015	0,012	0,014	0,014	0,011	0,017
		0,015	0,012	0,014	0,014	0,011	0,017
		0,015	0,012	0,014	0,014	0,011	0,017

Примечание. $R = \frac{\sum \|F_{\text{PCA}} - F_{\text{КХ}}\|}{\sum F_{\text{PCA}}}$, где F_{PCA} и $F_{\text{КХ}}$ — значения длин связей и углов, полученных в результате PCA и квантово-химических расчетов.

с данными эксперимента [14] на основе регрессивного анализа. Оптимизацию геометрии изолированных молекул исследуемых комплексов [Zn(L^{I-III})₂] и [BF₂L^{I-III}] осуществляли с использованием теории функционала плотности (DFT) в приближениях B3LYP, CAMB3LYP, PBE, PBE0, M06 и M11 в базисном наборе Def2-SVP, в программе PC GAMESS v.11. Определены оптимизированные по энергии структуры комплексов, вычислены их электронные характеристики и распределение эффективных зарядов. Характер найденных стационарных точек был установлен на основе анализа собственных чисел соответствующих гессианов. Результаты геометрической оптимизации гетеролептического комплекса [BF₂L^I] сравнивали с ранее полученными для него результатами PCA [14] (табл. 1). В связи с отсутствием данных PCA для моно-

иод- и дибромзамещенных гомолептических дипирринов цинка(II) $[\text{Zn}(\text{L}^{\text{I-III}})_2]$ выбор квантово-химического метода расчета проводили с учетом данных PCA для структурно-родственного комплекса цинка(II) с бис(5-фенилдипиррином) (Hdpm) состава $[\text{Zn}(\text{dpm})_2]$ [15], замещенного в *мезо*-положении фенильной группой (см. табл. 1).

Проведенный корреляционный анализ экспериментальных и теоретических данных (коэффициент достоверности R , полученный в соответствии с [16]) свидетельствует (см. табл. 1), что наименьшую погрешность между рассчитанными данными и данными PCA для структуры $[\text{BF}_2\text{L}^{\text{I}}]$ дает метод DFT/B3LYP/Def2-SVP, а для структуры $[\text{Zn}(\text{dpm})_2]$ — метод DFT/M06/Def2-SVP. Поэтому для последующего анализа геометрических характеристик молекулярной структуры соединений для гомолептических дипирринов состава $[\text{Zn}(\text{L}^{\text{I-III}})_2]$ был выбран метод DFT/M06/Def2-SVP, а для гетеролептических комплексов бора(III) состава $[\text{BF}_2\text{L}^{\text{I-III}}]$ — DFT/B3LYP/Def2-SVP.

Основные результаты расчетов молекулярной структуры дипирринов $[\text{Zn}(\text{L}^{\text{I-III}})_2]$ и $[\text{BF}_2\text{L}^{\text{I-III}}]$, полученные при оптимизации исследуемых структур в основном состоянии в рамках метода DFT с применением функционалов M06 и B3LYP в базисе Def2-SVP, представлены в табл. 2.

Согласно квантово-химическим расчетам в результате координации атомом металла по двум донорным атомам азота двух дипирриновых анионов L^- в молекулах $[\text{Zn}(\text{L}^{\text{I}})_2]$, $[\text{Zn}(\text{L}^{\text{II}})_2]$ и $[\text{Zn}(\text{L}^{\text{III}})_2]$ формируется координационный центр типа MN_4 с геометрией искаженного тетраэдра. Анализ результатов квантово-химических расчетов (см. табл. 2) показал, что особенности галогенирования лиганда вызывают незначительное увеличение средних значений длин координационных связей $l_{(\text{Zn}\cdots\text{N})}$ при переходе от 4-моноиод- к 5,5'- и 4,4'-дибромзамещенным дипирриновым цинка(II).

$$\begin{array}{ccc} [\text{ZnL}_2] & [\text{Zn}(\text{L}^{\text{I}})_2] > [\text{Zn}(\text{L}^{\text{II}})_2] = [\text{Zn}(\text{L}^{\text{III}})_2] \\ l_{(\text{Zn}\cdots\text{N}), \text{ \AA}} & 1,988 & 1,990 \quad 1,990 \end{array}$$

При этом наименьшее различие в длинах координационных связей наблюдается для 4,4'-дибромзамещенного дипирринов $[\text{Zn}(\text{L}^{\text{III}})_2]$. Наибольшие различия наблюдаются в величинах диэдральных углов, образованных плоскостями дипирриновых фрагментов (см. табл. 2, рис. 1).

В комплексе 4,4'-дибромзамещенного дипирринов $[\text{Zn}(\text{L}^{\text{III}})_2]$ диэдральный угол между плоскостями $\text{N}(1)\text{—Zn}(1)\text{—N}(2)$ и $\text{N}(3)\text{—Zn}(1)\text{—N}(4)$ близок к прямому и составляет $89,98^\circ$. При переходе к 4-моноиод- и 5,5'-дибромзамещенным дипирриновым различия в прилежащих диэдральных углах увеличиваются по сравнению с 4,4'-дибромзамещенным аналогом (см. табл. 2). Отметим, что в сравнении с галогензамещенными комплексами $[\text{ZnL}_2]$ значительно большее отклонение от перпендикулярной ориентации дипирриновых плоскостей наблюдаются в молекулах асимметрично замещенного дипирринов цинка(II) [17] и тетраарилзамещенного азаналога [18], в которых по данным PCA соответствующие диэдральные углы составляют $54,7$ и $63,5^\circ$ соответственно.

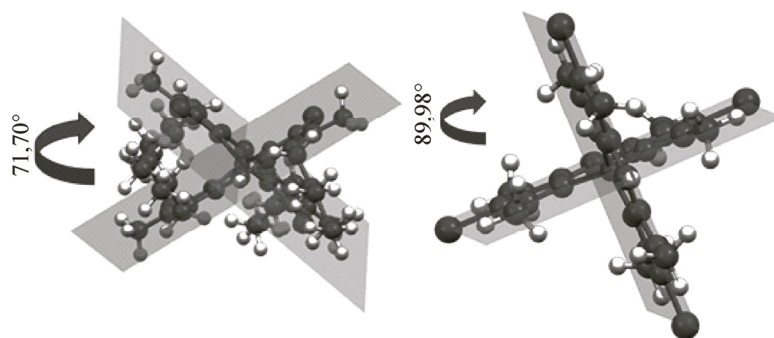
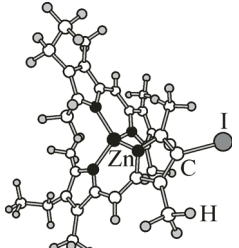
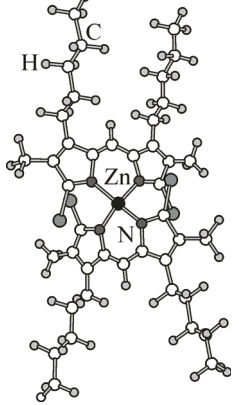
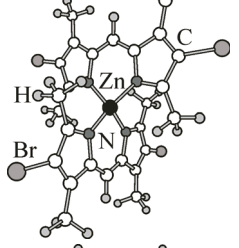
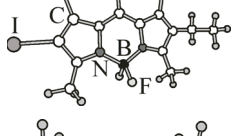
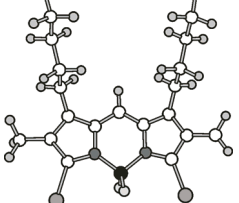
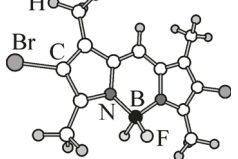


Рис. 1. Диэдральные углы, образованные дипирриновыми плоскостями в $[\text{Zn}(\text{L}^{\text{II}})_2]$ и $[\text{Zn}(\text{L}^{\text{III}})_2]$ (DFT/M M06/Def2-SVP)

Геометрические параметры дипирринов $[\text{Zn}(\text{L}^{\text{I-III}})_2]$ и $[\text{BF}_2\text{L}^{\text{I-III}}]$,
полученные при оптимизации структур в основном состоянии в рамках метода DFT
с применением функционалов M06 и B3LYP в базе Def2-SVP

Соединение	Длина связи Э—N, Å	Углы N—Э—N, C—C—C, F—B—F, град.	Диэдральные углы, град.			
[Zn(L ^I) ₂]		Zn—N(1)	1,985	N(1)—Zn—N(2)	96,00	76,26
		Zn—N(2)	1,993	N(1)—Zn—N(3)	112,18	
		Zn—N(3)	1,979	N(1)—Zn—N(4)	121,28	
		Zn—N(4)	1,996	N(2)—Zn—N(3)	122,62	
[Zn(L ^{II}) ₂]		Zn—N(1)	1,982	N(1)—Zn—N(2)	96,24	71,70
		Zn—N(2)	1,987	N(1)—Zn—N(3)	110,50	
		Zn—N(3)	1,999	N(1)—Zn—N(4)	124,16	
		Zn—N(4)	1,990	N(2)—Zn—N(3)	123,34	
				N(2)—Zn—N(4)	109,61	
				N(3)—Zn—N(4)	95,41	
[Zn(L ^{III}) ₂]		Zn—N(1)	1,989	N(1)—Zn—N(2)	96,49	89,98
		Zn—N(2)	1,990	N(1)—Zn—N(3)	116,26	
		Zn—N(3)	1,990	N(1)—Zn—N(4)	116,51	
		Zn—N(4)	1,989	N(2)—Zn—N(3)	116,19	
[BF ₂ L ^I]		B—N(1)	1,568	N(1)—B—N(2)	106,62	89,21
		B—N(2)	1,569	C(3)—C(4)—C(5)	122,04	
		B—F(1)	1,390	F(1)—B—F(2)	110,53	
		B—F(2)	1,391			
[BF ₂ L ^{II}]		B—N(1)	1,587	N(1)—B—N(2)	105,71	89,97
		B—N(2)	1,588	C(3)—C(4)—C(5)	122,55	
		B—F(1)	1,375	F(1)—B—F(2)	112,68	
		B—F(2)	1,376			
[BF ₂ L ^{III}]		B—N(1)	1,574	N(1)—B—N(2)	106,49	89,69
		B—N(2)	1,576	C(3)—C(4)—C(5)	122,08	
		B—F(1)	1,388	F(1)—B—F(2)	111,21	
		B—F(2)	1,385			

Замена 4,4'-дибромзамещенных лигандов на 5,5'-дибром- или моноиод-аналоги приводит к росту различий в величинах валентных углов, образованных координационными связями, т.е. в искажении тетраэдрической геометрии координационного узла (см. табл. 2). Например, если в молекуле комплекса $[\text{Zn}(\text{L}^{\text{III}})_2]$ валентные углы $\angle\text{N}(1)\text{—Zn—N}(4)$ и $\angle\text{N}(2)\text{—Zn—N}(3)$ практически одинаковы и составляют около 116° , то для координационных центров комплексов $[\text{Zn}(\text{L}^{\text{I}})_2]$ и $[\text{Zn}(\text{L}^{\text{II}})_2]$ они увеличиваются до $121\text{—}124^\circ$. Интересно отметить, что уменьшение фото- и термостабильности наблюдается [19, 20] в последовательности: $[\text{Zn}(\text{L}^{\text{III}})_2]$, $[\text{Zn}(\text{L}^{\text{II}})_2]$, $[\text{Zn}(\text{L}^{\text{I}})_2]$. Так, в аргоне термостабильность комплексов $[\text{Zn}(\text{L}^{\text{II}})_2]$ и $[\text{Zn}(\text{L}^{\text{I}})_2]$ на 20 и 15° соответственно ниже, чем для $[\text{Zn}(\text{L}^{\text{III}})_2]$.

Координация атомом В(III) галогензамещенных дипирриновых лигандов $\text{L}^{\text{I}}\text{—L}^{\text{III}}$, как и других галогензамещенных аналогов [1, 2], приводит к образованию комплексов с почти плоской структурой органического остова индаценовой природы. В молекулах $[\text{BF}_2\text{L}^{\text{I—III}}]$ независимо от строения лиганда плоскость дипиррольного фрагмента и плоскость, образуемая группой атомов $\text{F}(1)\text{—B—F}(2)$, практически перпендикулярны друг другу, и угол между ними колеблется в диапазоне от $89,21$ до $89,97^\circ$. Значения длин координационных связей $l_{\text{B—N}}$ и $l_{\text{B—F}}$ находятся в интервалах $1,568\text{—}1,588$ и $1,375\text{—}1,391$ Å соответственно (см. табл. 2). Влияние особенностей галогенирования лигандов проявляется в увеличении длин координационных связей $l_{\text{B—N}}$ и уменьшении длин связей $l_{\text{B—F}}$ в последовательности комплексов $[\text{BF}_2\text{L}^{\text{I}}]$, $[\text{BF}_2\text{L}^{\text{III}}]$, $[\text{BF}_2\text{L}^{\text{II}}]$, что обусловлено большими стерическим и индукционным эффектами атомов брома в 5,5'-позициях дипирринового лиганда по сравнению с 4-моно- и 4,4'-дигалогензамещенными аналогами. Аналогичные причины вызывают заметные различия в искажении плоскостного строения индаценового остова молекул. Так, судя по величинам диэдральных углов (рис. 2) степень отклонения пиррольных колец от общей индаценовой плоскости хромофора $\angle\text{C2BC4C6}$ максимальна в молекуле 5,5'-дибромзамещенного хелата $[\text{BF}_2\text{L}^{\text{II}}]$ и минимальна для 4,4'-дибромзамещенного комплекса $[\text{BF}_2\text{L}^{\text{III}}]$.

Энергетические уровни граничных молекулярных орбиталей (МО), особенно высшей занятой (ВЗМО) и нижней свободной (НСМО) молекулярных орбиталей, а также их локализация являются одними из основных параметров для прогнозирования спектрально-люминесцентных свойств $[\text{Zn}(\text{L}^{\text{I—III}})_2]$ и $[\text{BF}_2\text{L}^{\text{I—III}}]$. С целью выявления способов управления спектрально-люминесцентными свойствами $[\text{Zn}(\text{L}^{\text{I—III}})_2]$ и $[\text{BF}_2\text{L}^{\text{I—III}}]$ была проведена интерпретация их орбитальных энергий ($E_{\text{ВЗМО}}$, $E_{\text{НСМО}}$) и ширины ВЗМО—НСМО энергетических щелей (ΔE). Распределение электронной плотности ВЗМО и НСМО в молекулах комплексов получено

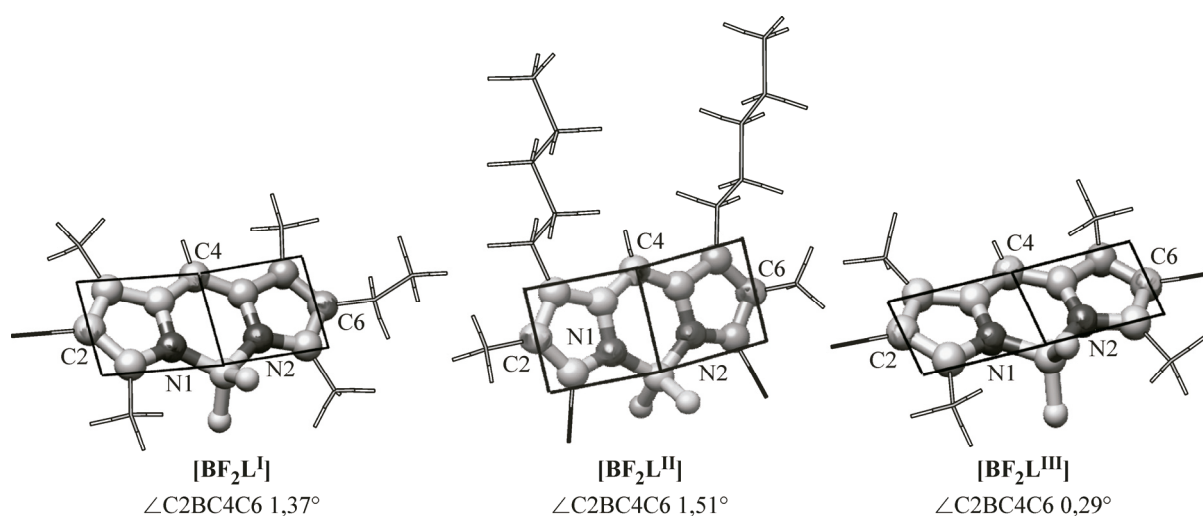


Рис. 2. Диэдральные углы $\angle\text{C2BC4C6}$ между плоскостями пиррольных колец в дипирриновом лиганде в оптимизированных структурах $[\text{BF}_2\text{L}^{\text{I}}]$, $[\text{BF}_2\text{L}^{\text{II}}]$ и $[\text{BF}_2\text{L}^{\text{III}}]$ (метод DFT/B3LYP/Def2-SVP)

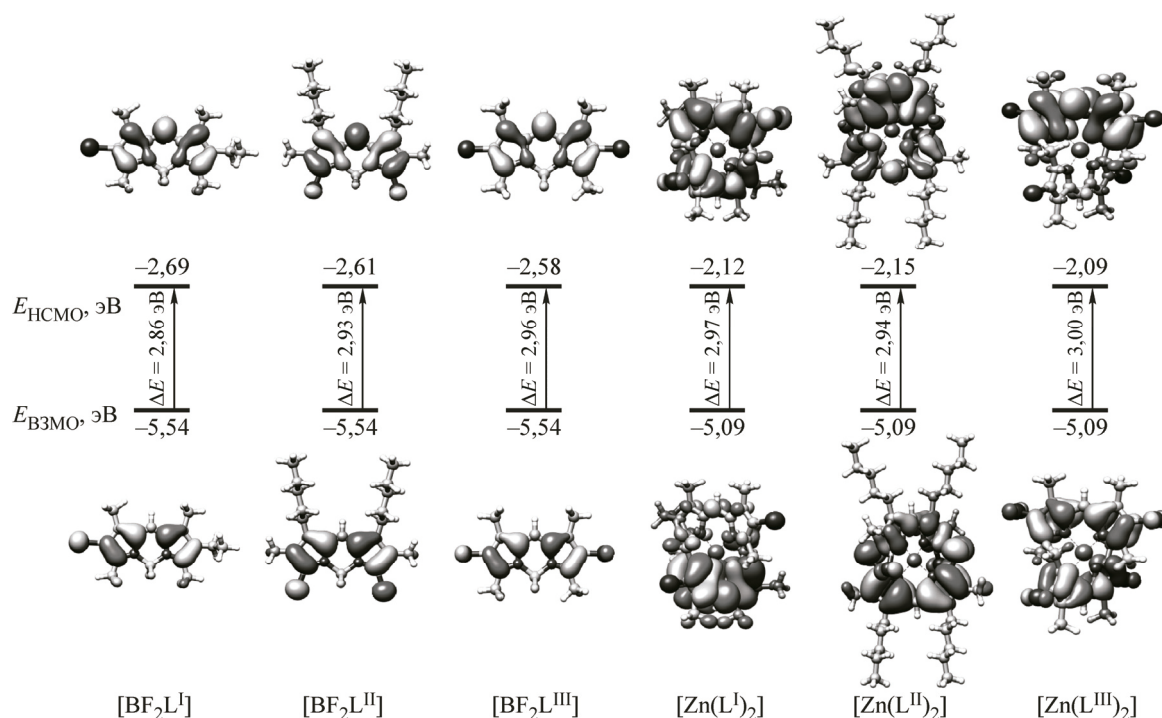


Рис. 3. Графическое изображение распределения электронной энергии ВЗМО и НСМО в молекулах $[\text{Zn}(\text{L}^{\text{I-III}})_2]$ и $[\text{BF}_2\text{L}^{\text{I-III}}]$

в PCM/TD-DFT/B3LYP/Def2-TZVP и представлено на рис. 3. Квантово-химические расчеты показали, что переход ВЗМО—НСМО вносит большой вклад во флуоресценцию как гомолептических, так и гетеролептических дипирринов $[\text{Zn}(\text{L}^{\text{I-III}})_2]$ и $[\text{BF}_2\text{L}^{\text{I-III}}]$ соответственно. ВЗМО комплексов $[\text{Zn}(\text{L}^{\text{I-III}})_2]$ и $[\text{BF}_2\text{L}^{\text{I-III}}]$ в отличие от НСМО не содержит вклада π -атомных орбиталей, образуемых мезо-спейсером (см. рис. 3).

Согласно квантово-химическим расчетам природа и особенности галогенирования оказывают существенное влияние на спектрально-люминесцентные свойства $[\text{Zn}(\text{L}^{\text{I-III}})_2]$ и $[\text{BF}_2\text{L}^{\text{I-III}}]$. Замена комплексообразователя приводит к заметному увеличению $E_{\text{НОМО}}$ (до 0,6 эВ) и уменьшению ΔE (до 0,1 эВ) при переходе от комплексов бора $[\text{BF}_2\text{L}^{\text{I-III}}]$ к $[\text{Zn}(\text{L}^{\text{I-III}})_2]$. Введение атомов брома в 4,4'-положения пиррольных колец должно также повысить флуоресценцию дипирринов цинка(II) и бора(III) по сравнению с 5,5'-дибромзамещенными аналогами. Наблюдаемая закономерность подтверждается экспериментально полученными тенденциями изменения квантового выхода для $[\text{Zn}(\text{L}^{\text{I-III}})_2]$ и $[\text{BF}_2\text{L}^{\text{I-III}}]$ [19, 20]. Так, дипирриновы цинка(II) $[\text{Zn}(\text{L}^{\text{I-III}})_2]$ в неполярных, слабо полярных предельных и ароматических углеводородах (циклогексан, гептан, бензол, толуол) имеют в 3—40 раз меньший квантовый выход по сравнению с комплексами бора(III) $[\text{BF}_2\text{L}^{\text{I-III}}]$. Кроме того, спектрофлуориметрические исследования показали, что замена в 4,4'-положениях пиррольных циклов атома иода и этильной группы на атомы брома дает увеличение квантового выхода в циклогексане в ~2,28 и ~1,8 раза для комплексов $[\text{Zn}(\text{L}^{\text{III}})_2]$ и $[\text{BF}_2\text{L}^{\text{III}}]$ соответственно по сравнению с дипирриновыми $[\text{Zn}(\text{L}^{\text{I}})_2]$ и $[\text{BF}_2\text{L}^{\text{I}}]$. Введение атомов брома в 4,4'-положения пиррольных колец повышает флуоресценцию комплексов цинка(II) и бора(III) в 10,6 и 1,2 раза по сравнению с 5,5'-дибромзамещенными аналогами. Наблюдаемый эффект обусловлен различиями реакционной способности атомов C_α - и C_β -пиррольных циклов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, метод DFT в приближении M06 и B3LYP в базе Def2-SVP с использованием программного пакета PC GAMESS v.11 позволяет адекватно описать молекулярные

структуры и геометрические параметры галогензамещенных дипирринов цинка(II) и бора(III). Анализ влияния особенностей галогенирования дипирриновых лигандов показал, что в сравнении с 4,4'-дибромзамещением введение тяжелых атомов брома в 5,5'-позиции и несимметричное 4-моноиодзамещение приводит к более существенным искажениям тетраэдрической геометрии координационных узлов, увеличению длин координационных связей с атомами азота и понижению флуоресцентной способности комплексов цинка(II) и бора(III). На основании проведенных квантово-химических расчетов и с учетом выявленных ранее закономерностей [20] можно предположить, что из рассмотренных соединений люминофоры на основе комплексов $[Zn(L^{III})_2]$ и $[BF_2L^{III}]$ могут представлять наибольший практический интерес.

Выражаем благодарность Межведомственному суперкомпьютерному центру РАН (г. Москва) за предоставленные ресурсы на кластере МВС 100К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang J., Zhang L., Zhou Y., Ma T. et al. // *Microchim. Acta.* – 2013. – **180**. – P. 211.
2. Atilgan S., Ekmekci Z., Dogan A.L. et al. // *Chem. Commun.* – 2006. – **13**, N 42. – P. 4398.
3. Duran-Sampedro G., Agarrabeitia A.R., Garcia-Moreno I. et al. // *Eur. J. Org. Chem.* – 2012. – P. 6335.
4. Kamkaew A., Lim S.H., Lee H.B. et al. // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – **42**. – P. 77.
5. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // *J. Comput. Chem.* – 1993. – **14**. – P. 1347.
6. Stephens P.J., Devlin F.J., Chabalowski C.F. et al. // *J. Phys. Chem.* – 1994. – **98**. – P. 11623.
7. Becke A.D. // *J. Chem. Phys.* – 1993. – **98**. – P. 5648.
8. Lee C., Yang W., Parr R.G. // *Phys. Rev. B.* – 1988. – **37**. – P. 785.
9. Zhao Y., Truhlar D.G. // *Theor. Chem. Acc.* – 2008. – **120**. – P. 215.
10. Weigend F., Ahlrichs R. // *Phys. Chem.* – 2005. – **7**. – P. 3297.
11. Skylaris C.-K., Gagliardi L., Handy N.C. et al. // *J. Mol. Struct. (Theochem).* – 2000. – **229**. – P. 501.
12. Pettersen E.F., Goddard T.D., Huang C.C. et al. // *J. Comput. Chem.* – 2004. – **25**. – P. 1605.
13. Журко Г.А. ChemCraft. / Г.А. Журко <http://www.chemcraftprog.com/progs.html>.
14. Гусева Г.Б., Антина Е.В., Нуранеева Е.Н. и др. // *Журн. структур. химии.* – 2014. – **55**, № 6. – С. 1177.
15. Lianhe Yu, Kannan Muthukumaran, Sazanovich I.V. et al. // *Inorg. Chem.* – 2003. – **42**. – P. 6629.
16. Morris A.L., MacArthur M.W., Hutchinson E.G. et al. // *Proteins.* – 1992. – **12**, N 4. – P. 345.
17. Halper S.R., Stork J.R., Cohen S.M. // *Dalton Trans.* – 2007. – **10**. – P. 1067.
18. Teets T.S., Partyka D.V., Updegraff J.B. et al. // *Inorg. Chem.* – 2008. – **47**. – P. 2338.
19. Гусева Г.Б., Антина Е.В., Нуранеева Е.Н. и др. // *Журн. общ. химии.* – 2013. – **83**, № 8. – P. 1342.
20. Нуранеева Е.Н., Гусева Г.Б., Антина Е.В. // Тез. докл. XI Междунар. конф. "Спектроскопия координационных соединений". – Туапсе, 2014. – С. 102.