

УДК 547.77+547.82+547.85+546.47

ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИДЕНТАТНЫЕ *бис*-ГЕТЕРОЦИКЛЫ НА ОСНОВЕ ДИ- И ТРИКЕТОПОДОБНЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ БЛОКОВ В ПОЛУЧЕНИИ КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА(II)

© 2025 г. Ю. О. Эдилова¹, Ю. С. Кудякова¹, М. С. Валова¹, Н. В. Лосева², П. А. Слепухин^{1, 2}, В. И. Салоутин¹, Д. Н. Бажин^{1, 2, *}

¹Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

* e-mail: dnbazhin@gmail.com

Поступила в редакцию 17.05.2024 г.

После доработки 20.07.2024 г.

Принята к публикации 25.07.2024 г.

Разработан подход к синтезу полидентатных лигандов, в структуре которых NH-пиразольный цикл соединен гидразонной группой с азиновым фрагментом (пиридином либо пиримидином). В реакциях с хлоридом цинка(II) полученные *бис*-гетероциклические соединения выступают в качестве тридентатных лигандов, образуя мооядерные комплексы [Zn(L)Cl₂] (CCDC № 2352630 (I), 2352631 (II)). Для комплекса II, содержащего в качестве азинового фрагмента пиридиновый цикл, измерены абсолютный квантовый выход (QY = 12%) и время жизни флуоресценции (τ = 2.64 нс).

Ключевые слова: фторированные пиразолы, пиримидин, пиридин, конденсация, УФ спектроскопия

DOI: 10.31857/S0132344X25010054, **EDN:** MHJTLT

Азотсодержащие гетероциклы, в том числе би- и трициклические, широко используются в дизайне моно- и полиядерных координационных соединений переходных металлов. Повышенный интерес к таким системам обусловлен их магнитными, люминесцентными и каталитическими свойствами (схема 1) [1–6].

К перспективным гетероциклическим лигандам можно отнести пиразол, пиридин и пиримидин, которые также являются структурными фрагментами многих биологически активных веществ [7–12]. Интерес к комплексам на основе двухвалентного цинка обусловлен проявляемыми ими фотолюминесцентными свойствами, а также спектром биологической активности, в том числе антибактериальной, антиоксидантной, противоопухолевой и т.д. [13–23].

Ранее нами были разработаны методы синтеза функционализированных пиразолов на основе последовательных превращений аналогов 1,2,4-трикетоннов [24–29]. При этом получаемый ацетилпиразол (**L**¹) может выступать в качестве исходного соединения для получения *бис*-пиразолов и бициклических систем **L**²–**L**⁴ (схема 2) [24–26].

Для синтеза соединения, содержащего в структуре два различных гетероцикла (**L**²), осуществлено кислотно-катализируемое взаимодействие ацетил-

пиразола **L**¹ с 2-гидразинопиридином [25]. В данном исследовании нами предложен подход к модификации ацетильного заместителя пиразола **L**¹, позволяющий объединить в структуре пиразольный и пиримидиновый фрагмент (схема 3). Координационные возможности представленных соединений продемонстрированы на примере образования комплексов цинка(II), а также изучены их фотофизические свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции, связанные с синтезом органических соединений и новых комплексов, выполняли на воздухе с использованием коммерческих реактивов. 5-(Ацетил)-3-(трифторметил)-1*H*-пиразол (**L**¹) синтезировали из 2,3-бутандиона согласно работам [24, 25]. Пиразолопиридин (**L**⁴) [25] и 4-этокси-1,1,1-трифторбут-3-ен-2-он [30] получали по ранее опубликованным методикам.

ИК-спектры соединений регистрировали на ИК-Фурье спектрометре PerkinElmer Spectrum One в интервале 400–4000 см⁻¹ с использованием приставки диффузного отражения для твердых веществ. Элементный анализ выполняли на автоматическом анализаторе PerkinElmer PE 2400 Series II.

Спектры поглощения записывали на спектрофотометре Shimadzu-2600 (Япония). Спектры

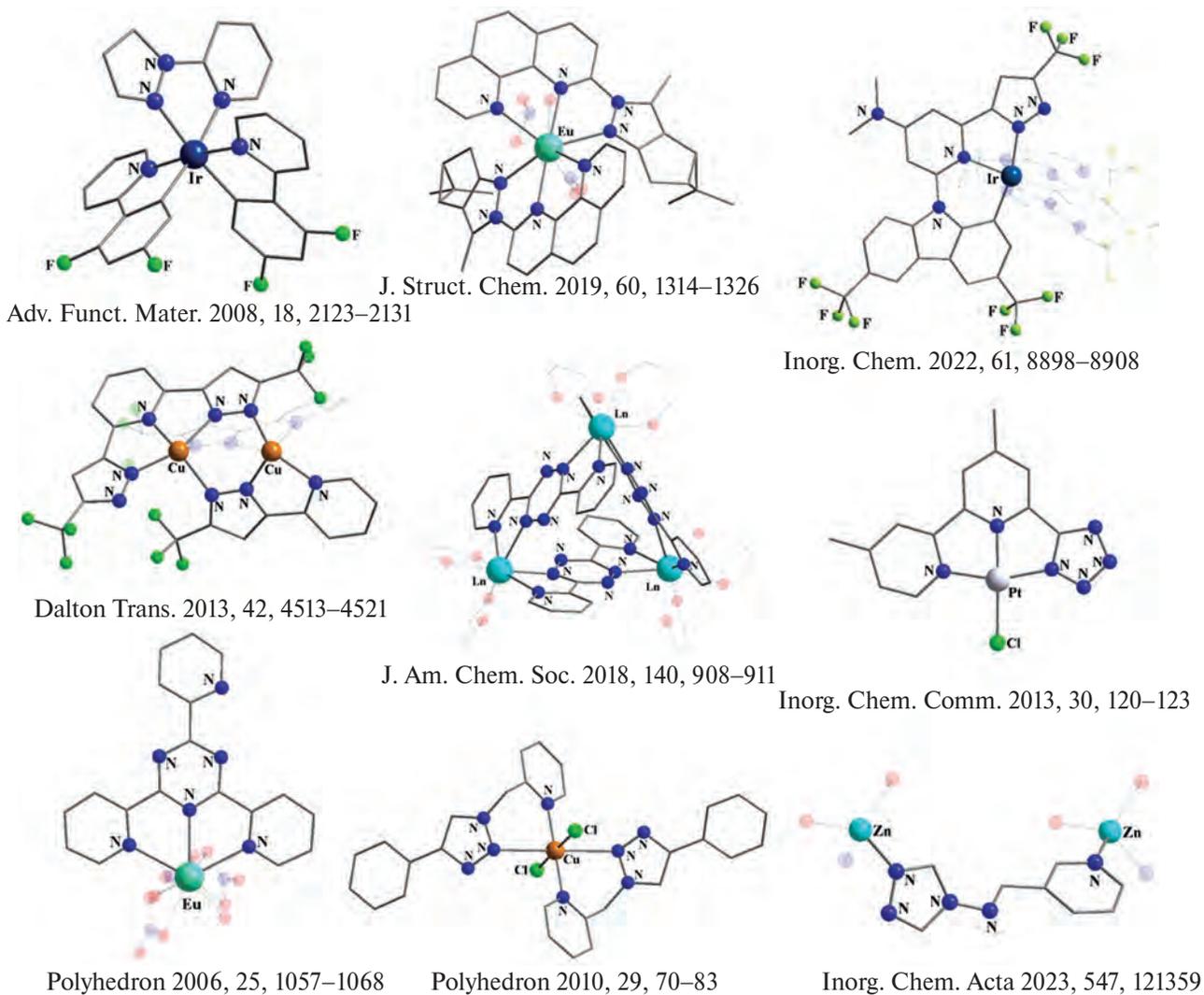


Схема 1. Примеры координационных соединений на основе полигетероциклических лигандов.

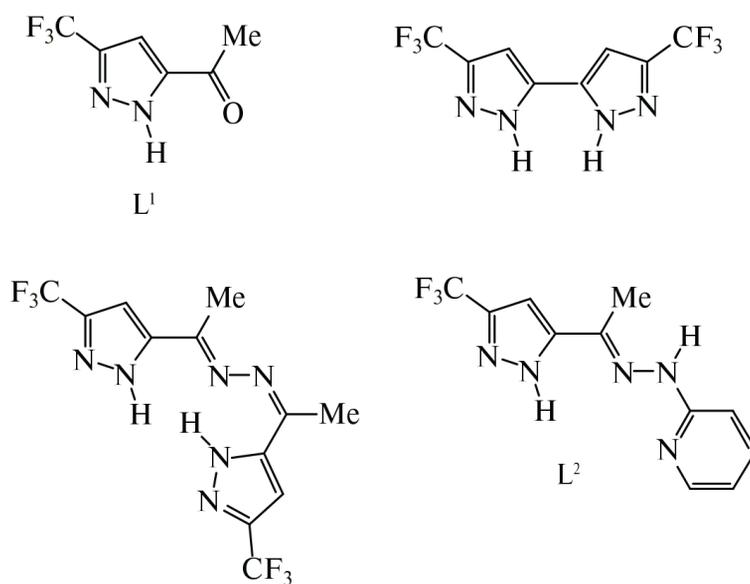


Схема 2. Примеры бис-гетероциклических соединений и CF_3 -ацетилпиразола, полученных на основе аналогов CF_3 -1,2,4-трикетона.

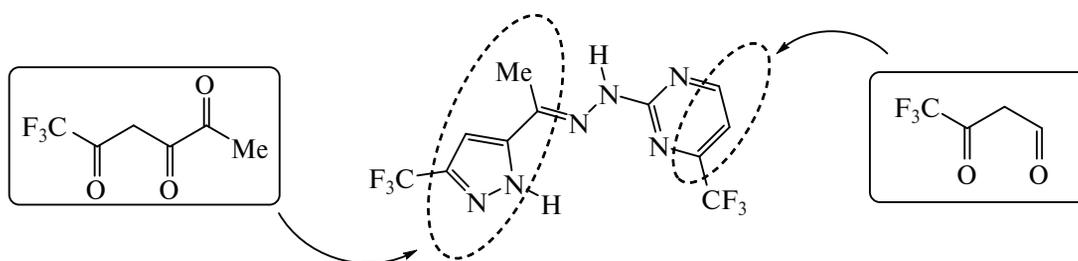


Схема 3. Дизайн бициклического лиганда на основе ди- и трикетонов.

поглощения твердых веществ записывали с помощью приставки интегрирующая сфера в области 190–1400 нм.

Измерения фотолуминесценции проводили на приборе Spectrofluorometer FS5 фирмы Edinburgh Instruments (Великобритания) с ксеноновой дуговой лампой постоянного свечения 150 Вт. Спектры возбуждения, испускания и данные времени жизни флуоресценции соединений в твердом виде записывали с помощью приставки SC-10 на базе TCSPC. Время жизни флуоресценции определяли с использованием пикосекундного пульсирующего светодиодного лазера EPLED-300 с длиной волны возбуждения 292,8 нм. Функция отклика прибора (IRF) была зарегистрирована в описанных условиях путем замены образца рассеивателем из кремнезема. Данные о временном затухании были проанализированы с использованием программного пакета Fluogac. Абсолютные квантовые выходы определяли на приставке интегрирующая сфера SC-30.

Синтез пиразола (L⁵). Аминогуанидина гидрокарбонат (680 мг, 5 ммоль) растворяли в смеси 15 мл этанола и 1 мл HCl, добавляли ацетилпиразол L¹ (890 мг, 5 ммоль) и кипятили реакционную смесь в течение 4 ч при перемешивании. Затем охлаждали массу до –10°C, выпадавший осадок отфильтровывали, промывали горячим ацетоном и сушили. Выход 974 мг (72%), бесцветный порошок, $T_{пл} = 274^{\circ}–276^{\circ}\text{C}$.

Найдено, %: С 30.83; Н 3.88; N 30.87.

Для C₇H₁ N₆ClF₃

вычислено, %: С 31.06; Н 3.72; N 31.05.

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3380–3146 (N–H, C–H); 1698–1612, 1497–1324, 1260 (C=C, C=N); 1149–1082 (C–F).

Спектр ЯМР ¹H (400 МГц; ДМСО-*d*₆; δ , м. д.): 2.32 (с, 3H, Me), 7.02 (с, 1H, CH), 7.66–8.25 (м, 4H, NH, NH₂), 11.73 (с, 1H, NH), 13.98 (с, 1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (125 МГц; ДМСО-*d*₆; δ , м. д., *J*, Гц): 14.5, 104.4, 121.5 (к, CF₃, *J* = 267.9), 141.3, 141.5 (к, CCF₃, *J* = 36.3), 142.2, 156.1. Спектр ЯМР ¹⁹F (376 МГц; ДМСО-*d*₆; δ , м. д.): 102.02 (с, CF₃).

Синтез пиразолопиримидина (L⁶). Пиразол L⁵ (541 мг, 2 ммоль), 4-этокси-1,1,1-трифторбут-3-ен-2-он (336 мг, 2 ммоль) и ацетата натрия (164 мг, 2 ммоль) кипятили в 5 мл 1,4-диоксана в течение 5 ч при перемешивании, после охлаждения добавляли

15 мл воды, выпадавший осадок отфильтровывали, промывали гексаном и сушили. Выход 548 мг (81%), желтый порошок $T_{пл} = 202^{\circ}–204^{\circ}\text{C}$.

Найдено, %: С 38.92; Н 2.49; N 24.47.

Для C₁₁H₈ N₆F₆

вычислено, %: С 39.06; Н 2.38; N 24.85.

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3194–3011 (N–H, C–H); 1575–1331, 1236 (C=C, C=N); 1148–1082 (C–F).

Спектр ЯМР ¹H (500 МГц; ДМСО-*d*₆; δ , м. д., *J*, Гц): 2.35 (с, 3H, Me), 6.89 (с, 1H, CH), 7.21 (д, 1H, CH_(pyrim), *J* = 4.8), 8.80 (д, 1H, CH_(pyrim), *J* = 4.8), 10.85 (с, 1H, NH), 13.89 (с, 1H, NH_(pyraz)). Спектр ЯМР ¹³C (125 МГц; ДМСО-*d*₆; δ , м. д., *J*, Гц): 14.7, 103.1, 108.4, 120.6 (к, CF₃_(pyrim), *J* = 275.4), 121.6 (к, CF₃, *J* = 268.3), 141.3, 141.4 (к, CCF₃, *J* = 36.7), 143.3, 154.9 (к, CCF₃_(pyrim), *J* = 35.1), 160.5, 161.9. Спектр ЯМР ¹⁹F (470 МГц; ДМСО-*d*₆; δ , м. д.): 91.43 (с, 3F, CF₃_(pyrim)), 99.52 (с, 3F, CF₃).

Общий метод синтеза комплексов [ZnL⁶Cl₂(MeCN)] (I) и [ZnL⁴Cl₂] (II). Навеску ZnCl₂ (137 мг, 1 ммоль) добавляли к раствору L⁴ или L⁶ (1 ммоль) в 10 мл MeCN, далее смесь грели при 50°C в течение 1 ч при перемешивании, пропускали через слой Celite® 545 и упаривали при комнатной температуре.

[ZnL⁶Cl₂(MeCN)] (I). Выход 137 мг (26%), оранжевый порошок.

Найдено, %: С 30.05; Н 2.32; N 19.24.

Для C₁₃H₁₁N₇Cl₂F₆Zn

вычислено, %: С 30.28; Н 2.15; N 19.02.

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3454–3058 (N–H, C–H); 1582, 1468, 1331, 1258 (C=C, C=N); 1185–1080 (C–F), 389, 306 (Zn–Cl, Zn–N).

[ZnL⁴Cl₂] (II). Выход 154 мг (38%), желтый порошок.

Найдено, %: С 32.34; Н 2.67; N 17.48.

Для C₁₁H₁₀N₅Cl₂F₃Zn

вычислено, %: С 32.58; Н 2.49; N 17.27.

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3438, 3183–2880 (N–H, C–H); 1616, 1479, 1320, 1273 (C=C, C=N); 1172–1087 (C–F), 346, 330, 311 (Zn–Cl, Zn–N).

РСА. Кристаллографические данные для монокристаллов комплексов I, II получены на автоматическом 4-х кружном дифрактометре с CCD-детектором “Xcalibur 3” по стандартной процедуре (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование с шагом 1° при $T = 295(2)$ K). Введена эмпирическая поправка на поглощение.

Структура определена прямым статистическим методом и уточнена полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены в модели “наездника”. Все расчеты проведены в программной оболочке Olex [13] с использованием программного пакета SHELX [32]. Ос-

новные кристаллографические данные и параметры уточнения для комплексов I, II приведены в табл. 1.

Координаты атомов и другие параметры структур I (CCDC № 2352630) и II (CCDC № 2352631) депонированы в Кембриджском банке структурных данных (deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Таблица 1. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения для комплексов I, II

Параметр	Значение	
	I	II
Брутто-формула*	$C_{13}H_{11}N_7F_6Cl_2Zn$	$C_{11}H_{10}N_5F_3Cl_2Zn$
M	515.55	405.51
T, K	295	295
Сингония	Триклинная	Моноклинная
Пр. группа	$P\bar{1}$	$C2/c$
Z	2	8
$a, \text{Å}$	9.3007(5)	13.7506(10)
$b, \text{Å}$	10.1705(6)	14.0351(11)
$c, \text{Å}$	10.7907(4)	16.0726(10)
$\alpha, \text{град}$	90.893(4)	90
$\beta, \text{град}$	100.203(4)	93.204(5)
$\gamma, \text{град}$	94.252(5)	90
$V, \text{Å}^3$	1001.38(9)	3097.0(4)
$\rho(\text{выч.}), \text{г см}^{-3}$	1.710	1.739
$\mu, \text{мм}^{-1}$	1.562	1.963
$F(000)$	512	1616
Размер кристалла, мм	$0.48 \times 0.39 \times 0.31$	$0.47 \times 0.31 \times 0.16$
Область сбора данных по θ , град	3.84–61.72	7.59–62.47
Интервалы индексов отражений	$-13 \leq h \leq 13$ $-14 \leq k \leq 14$ $-15 \leq l \leq 14$	$-18 \leq h \leq 19$ $-19 \leq k \leq 18$ $-21 \leq l \leq 13$
Число измеренных отражений	8002	12420
Число независимых отражений	5379	4458
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	3813	2353
Количество уточняемых параметров	291	255
GOOF	1.024	1.005
$R_1, wR_2 (I \geq 2\sigma(I))$	0.0455, 0.1013	0.0484, 0.0994
R_1, wR_2 (все отражения)	0.0729, 0.1151	0.1155, 0.1405
Остаточная электронная плотность (max/min), $e/\text{Å}^3$	0.47/–0.51	0.50/–0.79

* Брутто-формула для I рассчитана с учетом сольватной молекулы ацетонитрила.

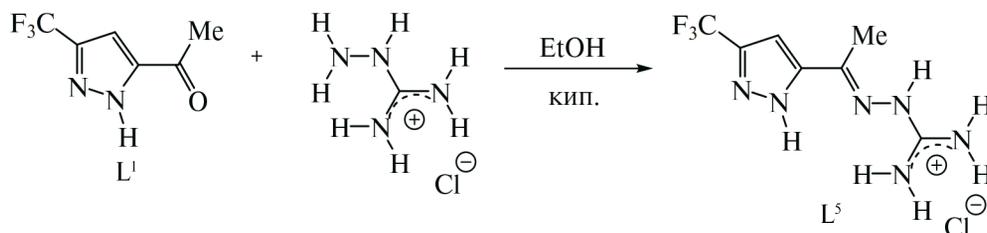


Схема 4

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие ацетилсодержащего пиразола L^1 с гидроклоридом аминоганидина в этаноле при кипячении приводит к образованию соответствующего гидразона L^5 , содержащего амидиновый фрагмент (схема 4). Спектральным доказательством образования гидразонного фрагмента в соединении L^5 является смещение сигнала метильной группы в протонном спектре ЯМР в сильное поле по сравнению с ацетилпиразолом L^1 . При этом амидин L^5 находится в протонированной форме, о чем свидетельствует уширенный мультиплет при $\delta_H \sim 7.66\text{--}8.25$ м. д. с интегральной интенсивностью, соответствующей четырем протонам.

Известно, что амидины легко вступают в реакцию с алкоксиенонами, давая пиримидины [33, 34]. Реакция между продуктом L^5 и CF_3 -этоксеноном под действием ацетата натрия в качестве основания приводит к получению бис-гетероциклического производного L^6 , в котором гидразонная группа выступает линкером между пиразольным и пиримидиновым кольцами (схема 5). В спектре ЯМР ^{19}F соединения L^6 регистрируется второй сигнал трифторметильной группы при $\delta_F \sim 91$ м. д., соответствующий заместителю пиримидинового кольца. При этом в спектре ЯМР 1H появляются сла-

бопольные сигналы протонов шестичленного азагетероцикла при $\delta_H \sim 7.2$ и 8.8 м. д.

Далее при кипячении в ацетонитриле эквимольных количеств пиразолопиримидина L^6 и хлорида цинка(II) с последующим упариванием раствора были получены кристаллы соединения I, пригодные для проведения рентгеноструктурного анализа (схема 6, рис. 1). Аналогичным образом из реакционной массы получены монокристаллы комплекса II из пиразолопиридина L^4 (схема 6, рис. 2).

Сопоставление спектров ЯМР лигандов L^6 , L^4 и комплексов I, II указывает на незначительные смещения химических сдвигов протонов и атомов фтора. При этом характерным признаком образования комплексов является уширение сигналов протонов, относящихся к гетероциклическим фрагментам лигандов. В комплексах I, II ион цинка(II) координирует два атома хлора и три атома азота бис-гетероциклического лиганда, относящихся к пиразольному, пиримидиновому (или пиридиновому) кольцам, а также гидразонному фрагменту. Молекулы бициклических лигандов L^4 и L^6 и, соответственно, N-центры, связанные с ионом металла, находятся в одной плоскости, а атомы хлора расположены по разные сто-

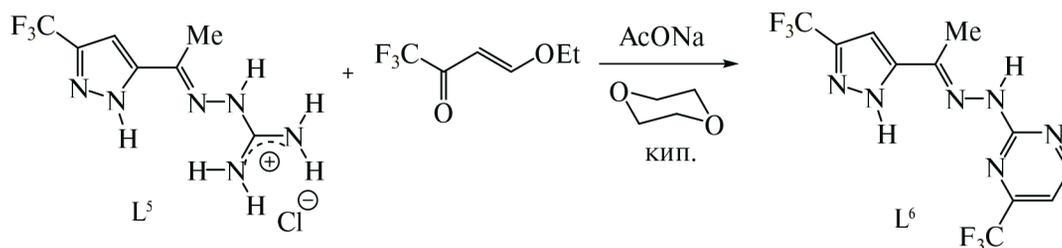


Схема 5

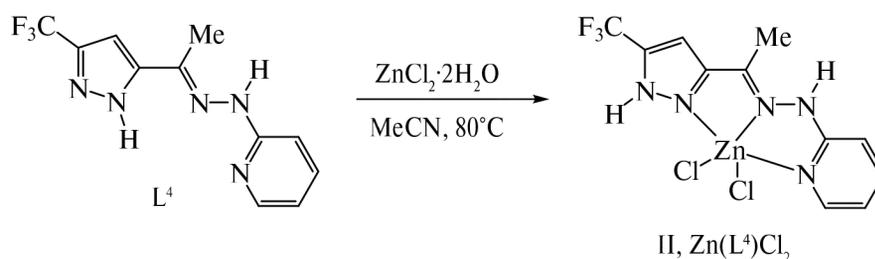
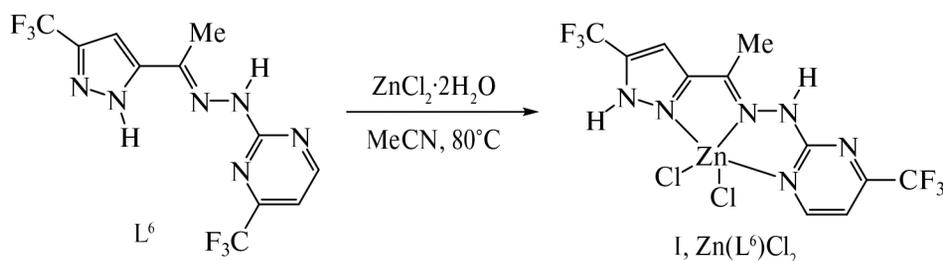


Схема 6

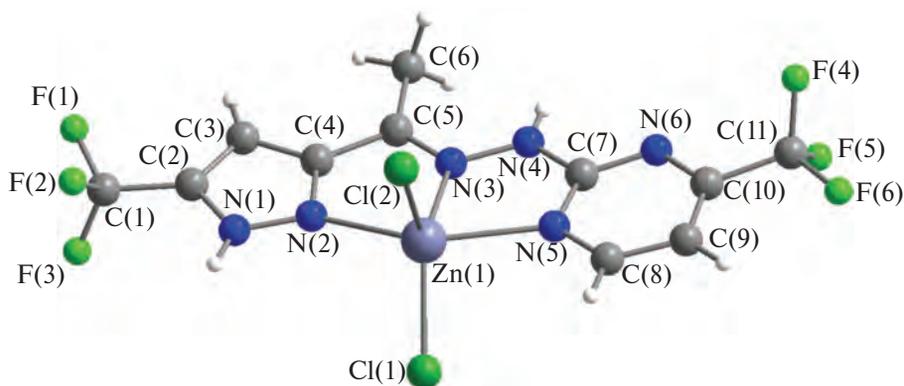


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса I.

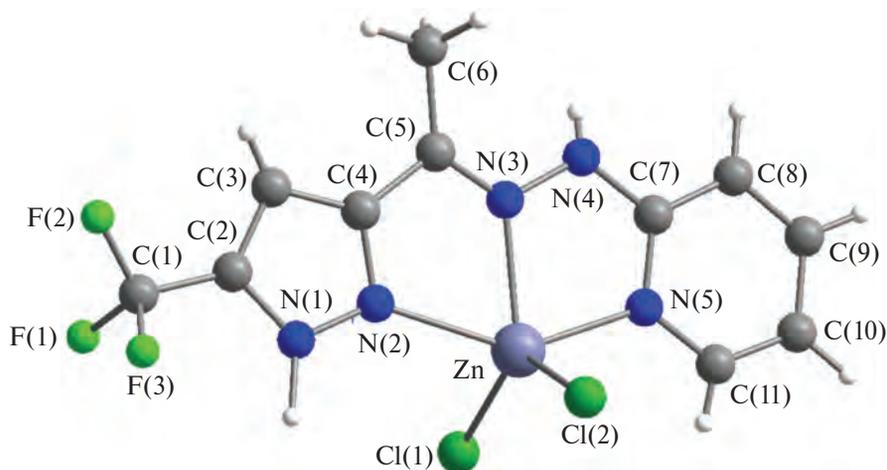


Рис. 2. Молекулярная структура комплекса II.

роны от нее. Интересно отметить, что в случае лиганда L^6 в координации к иону цинка участвует атом азота пиридина, в *para*-положении от которого находится электроноакцепторная трифторметильная группа. Длины связей $Cl-Zn(II)$ и угол $Cl(1)\dots Zn \dots Cl(2)$ уменьшаются при переходе от $Zn(L^6)Cl_2$ к $Zn(L^4)Cl_2$. Интересно отметить, что наименьшая длина связи $N-Zn(II)$ наблюдается при координации с пиридиновым фрагментом в случае соединения $Zn(L^4)Cl_2$. При замене пиридина на пиримидин в лиганде происходит выравнивание длин связей между цинком(II) и гетероароматическими атомами азота до $\sim 2.22 \text{ \AA}$.

Различная геометрия координационного окружения $[ZnN_3Cl_2]$ в двух комплексах I, II (см. табл. 2) обусловлена не только природой гетероциклических фрагментов лигандов, но и межмолекулярны-

ми контактами (рис. 3, 4). С помощью программы SHAPE рассчитаны отклонения от пяти возможных геометрий $[ZnN_3Cl_2]$, при этом наименьшее значение соответствует наилучшему соответствию с выбранным полиэдром [35]. Так, в кристаллических упаковках соединений I, II можно выделить молекулы с такой взаимной ориентацией металлоцентров, которая обеспечивает наименьшее расстояние между ионами цинка (рис. 5, 6, табл. 3). При этом гетероциклические лиганды двух сближенных молекул находятся в параллельных плоскостях, расстояние между которыми составляет ~ 2.09 и 2.03 \AA для комплексов I, II соответственно (рис. 3, 4). Подобная взаимная ориентация двух молекул приводит к коротким межмолекулярным контактам между атомами хлора и водорода NH пиразола, что, по-видимому, определяет различие

Таблица 2. Расчетные данные геометрии координационного окружения ионов цинка для комплексов I, II*

Вид геометрии	I	II
Пентагон, D_{5h}	31.615	32.916
Октаэдр с вакантной вершиной, C_{4v}	5.533	7.531
Треугольная бипирамида, D_{3h}	3.339	2.495
Квадратная пирамида, C_{4v}	3.057	4.393
Треугольная бипирамида Джонсона J12, D_{3h}	6.778	6.081

* Согласно данным, полученным в программе SHAPE [35].

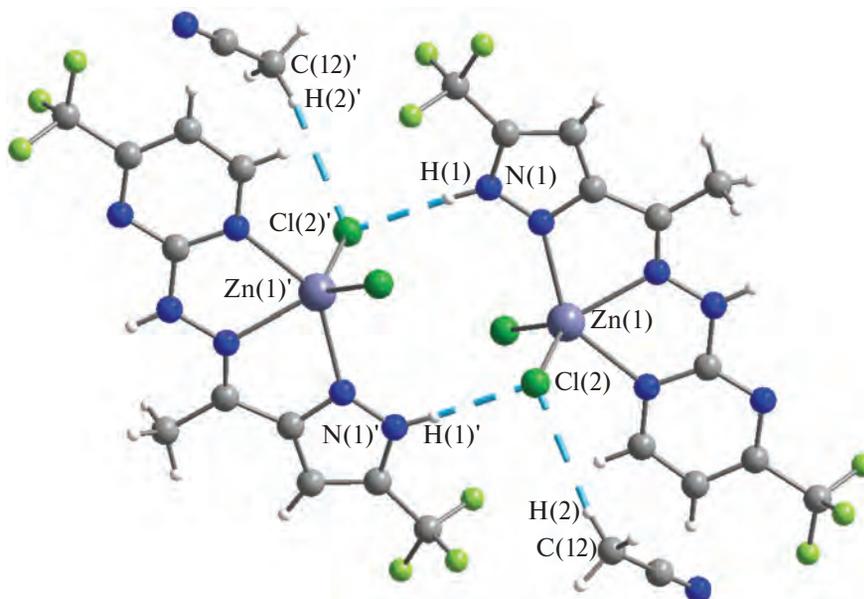


Рис. 3. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса I с указанием межмолекулярных контактов: N(1)–H(1)⋯Cl(2)' 2.287 Å (симметрия $-x, 1-y, 1-z$), C(12)–H(2)⋯Cl(2) 2.886 Å (симметрия $x, -1+y, z$).

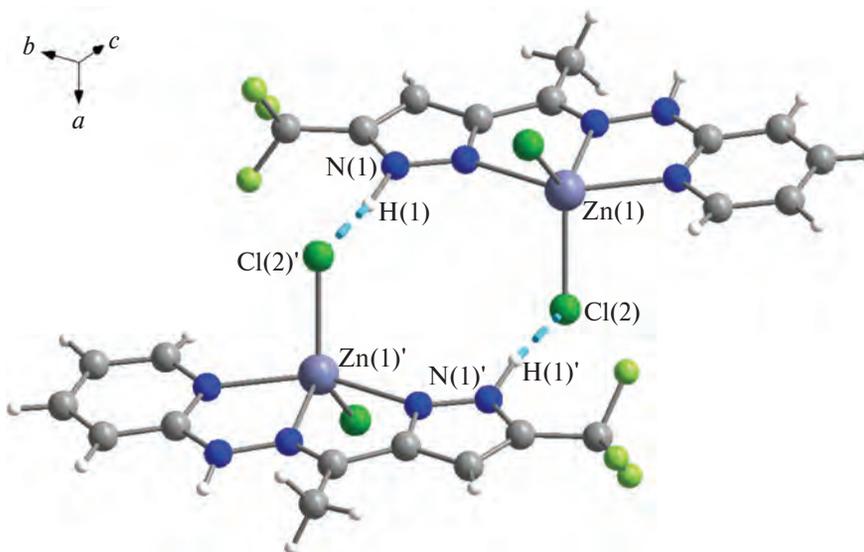


Рис. 4. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса II с указанием межмолекулярных контактов: N(1)–H(1)⋯Cl(2)' 2.011 Å (симметрия $1/2-x, 1/2-y, 1-z$).

длин связей Zn–Cl в $[\text{ZnN}_3\text{Cl}_2]$ (табл. 3). В случае $\text{Zn}(\text{L}^4)\text{Cl}_2$ молекулы ацетонитрила взаимодействуют с одним из атомов хлора, внося дополнительный вклад в перераспределение электронной плотности, что влияет на изменение длин связей в фрагменте $[\text{ZnN}_3\text{Cl}_2]$ (рис. 3). Наличие двух трифторметильных групп в лиганде L^6 определяет взаимную ориентацию фторалкильных групп соседних молекул таким образом, что в результате формируется слоистая упаковка молекул комплекса (рис. 5).

Исследованы фотофизические свойства лигандов и комплексов цинка на их основе в твердом виде и в растворе ацетонитрила. В спектрах поглощения для индивидуальных лигандов L^4 , L^6 в CH_3CN наблюдаются электронные переходы $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ (табл. 4). Для комплекса I в раство-

ре и в твердом виде зарегистрирован аналогичный вид спектров с незначительным смещением полос поглощения.

В отличие от соединения I для комплекса II происходит bathochromный сдвиг полос поглощения по сравнению с исходным лигандом L^4 . В твердом виде для продукта II наблюдается эмиссия в синей области с максимумами при 429 и 485 нм (рис. 7). При этом время жизни флуоресценции комплекса II составило 2.64 нс, а абсолютный квантовый выход равен 12%.

Таким образом, используя синтетический потенциал аналогов 1,2,4-трикетонов и β -дикетонов предложен эффективный подход к синтезу фторсодержащих бигетероциклических соединений. Объединение пиразольного и азинового циклов

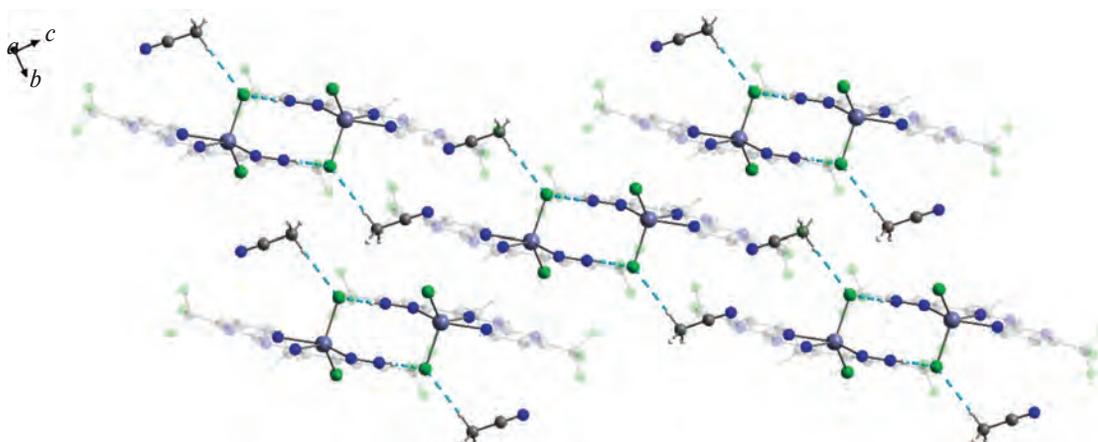


Рис. 5. Кристаллическая упаковка комплекса I, демонстрирующая расположение $[ZnN_3Cl_2]$ фрагментов. Структуры лигандов частично обесцвечены для упрощения восприятия.

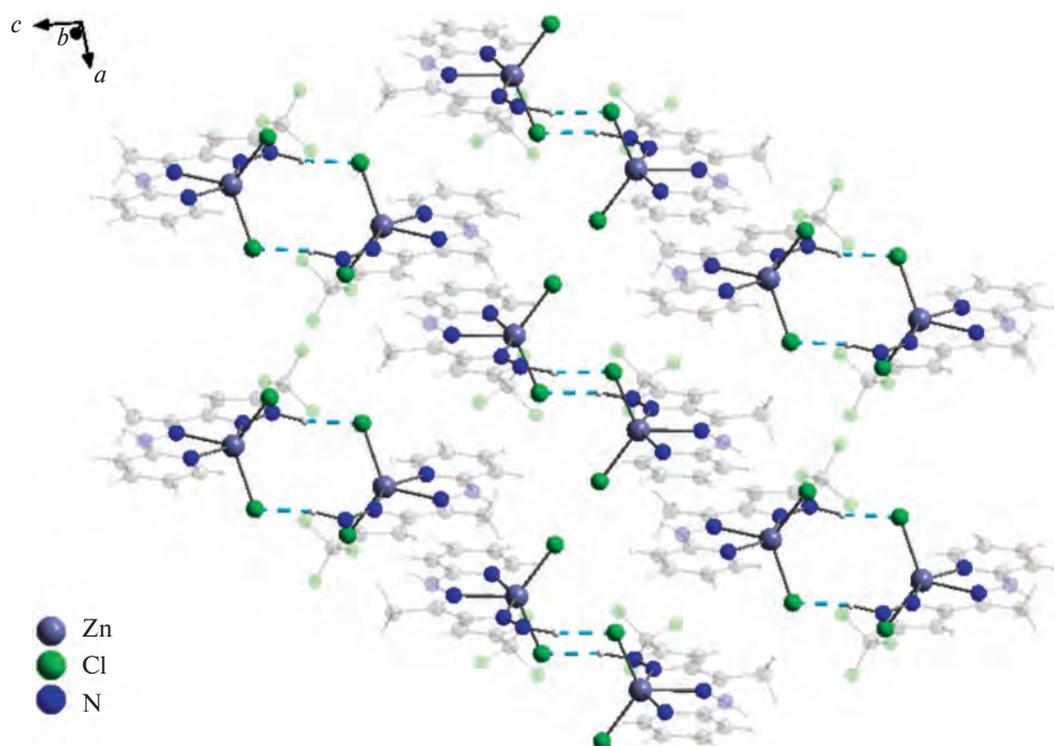


Рис. 6. Кристаллическая упаковка комплекса II, демонстрирующая расположение $[ZnN_3Cl_2]$ фрагментов. Структуры лигандов частично обесцвечены для упрощения восприятия.

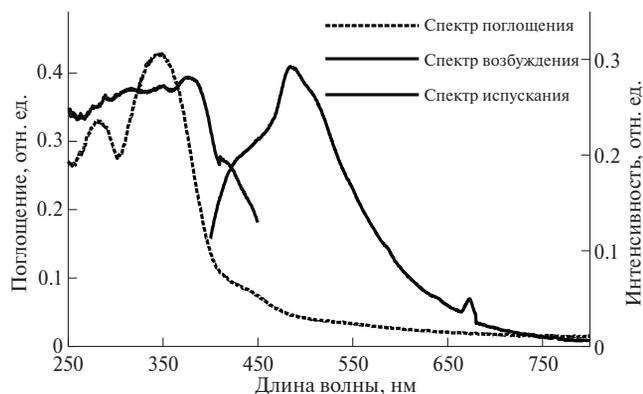


Рис. 7. Спектры поглощения, возбуждения и флуоресценции комплекса II в твердом виде при 300 К.

посредством гидразонного линкера приводит к тридентатным лигандам, на основе которых получены мооядерные комплексы цинка(II). Установлено, что варьирование природы шестичленного гетероциклического фрагмента приводит к изменению состава и кристаллической упаковки комплексов, а также их фотофизических свойств. Оптимизация люминесцентных характеристик представленных комплексов цинка возможна за счет структурных изменений азинового фрагмента, что является объектом дальнейших исследований.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Таблица 3. Основные геометрические характеристики комплексов I, II

Длина связи/расстояние	d , Å	Угол	ω , град
Zn(L⁶)Cl₂ (I)			
N(2)-Zn(1)	2.220(2)	Cl(1)Zn(1)Cl(2)	117.17(3)
N(3)-Zn(1)	2.154(2)	N(2)Zn(1)N(3)	72.64(7)
N(5)-Zn(1)	2.223(2)	N(3)Zn(1)N(5)	72.25(8)
Zn(1)-Cl(1)	2.225(1)	Cl(2)Zn(1)N(3)	110.14(6)
Zn(1)-Cl(2)	2.241(1)	Cl(1)Zn(1)N(3)	132.46(6)
Zn(1)...Zn(1)'	5.475(1)		
Zn(L⁴)Cl₂ (II)			
N(2)-Zn(1)	2.292(3)	Cl(1)Zn(1)Cl(2)	122.74(4)
N(3)-Zn(1)	2.147(3)	N(2)Zn(1)N(3)	71.31(11)
N(5)-Zn(1)	2.136(3)	N(3)Zn(1)N(5)	74.78(11)
Zn(1)-Cl(1)	2.243(1)	Cl(2)Zn(1)N(3)	115.61(8)
Zn(1)-Cl(2)	2.260(1)	Cl(1)Zn(1)N(3)	121.46(9)
Zn(1)...Zn(1)'	5.850(1)		

Таблица 4. Фотофизические свойства комплексов I и II в твердом виде при 300 К

Соединение	Максимумы полос поглощения, нм	Максимумы полос испускания, нм	Время жизни флуоресценции, нм	Абсолютный квантовый выход, %
L ⁴	231, 291			
L ⁶	231, 314			
I	225, 294			
II	283, 344, 438	429, 485	2.64 нс	12

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Спектроскопия и анализ органических соединений" на базе Института органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН и при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 24-23-00355, <https://rscf.ru/en/project/24-23-00355/>).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. He L., Duan L., Qiao J. et al. // *Adv. Funct. Mater.* 2008. V. 18. P. 2123. <https://doi.org/10.1002/adfm.200701505>
2. Dolinar B.S., Alexandropoulos D.I., Vignesh K.R. // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. V. 140. P. 908. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b12495>
3. Bryleva Yu.A., Glinskaya L.A., Agafontsev A.M. et al. // *J. Struct. Chem.* 2020. V. 61. P. 1810. <https://doi.org/10.1134/S0022476619080110>
4. Bazhina E.S., Bovkunova A.A., Shmelev M.A. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2023. V. 547. P. 121359. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2022.121359>
5. Zhu Z.-L., Gnanasekaran P., Yan J., Zheng Z. et al. // *Inorg. Chem.* 2022. V. 61. P. 8898. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c01026>
6. Yeh H.-H., Ho S.-T., Chi Y.P. et al. // *J. Mater. Chem. A.* 2013. V. 1. P. 7681. <https://doi.org/10.1039/C3TA10988G>
7. Lu C.-W., Wang Y., Chi Y. // *Chem. Eur. J.* 2016. V. 22. P. 17892. <https://doi.org/10.1002/chem.201601216>
8. Hirahara M., Iwamoto A., Teraoka Y.P. et al. // *Inorg. Chem.* 2024. V. 63. P. 1988. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c03716>
9. Berkbigler G., Liu Q., Hofer N. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2024. P. e202300548. <https://doi.org/10.1002/ejic.202300548>
10. Parshad M., Kumar D., Verma V. // *Inorg. Chim. Acta.* 2024. V. 560. P. 121789. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2023.121789>
11. Kapustina A., Tupolova Y.P., Popov L.D. et al. // *Dalton Trans.* 2024. V. 53. P. 3330. <https://doi.org/10.1039/D3DT03750A>
12. Saloutin V.I., Edilova Y.O., Kudyakova Y.S. et al. // *Molecules.* 2022. V. 27. 7894. <https://doi.org/10.3390/molecules27227894>
13. Yan Y.-B., Yang R.-W., Zhang H.-W. et al. // *J. Mol. Struct.* 2024. V. 1299. P. 137148. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.137148>
14. Barbieri A., Accorsi G., Armaroli N. // *Chem. Commun.* 2008. P. 2185. <https://doi.org/10.1039/b716650h>

15. *Alam P., Climent C., Alemany P., Laskar I.R.* // J. Photochem. Photobiol. C. 2019. V. 41. P. 100317. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2019.100317>
16. *Tong X.-L., Xiong C., Lin J.-Q. et al.* // J. Mol. Struct. 2018. V. 1152. P. 344. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.09.054>
17. *Zhang X., Chi Z., Zhang Y. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2013. V. 1. P. 3376. <https://doi.org/10.1039/c3tc30316k>
18. *Ali A., Pervaiz M., Saeed Z. et al.* // Inorg. Chem. Commun. 2022. V. 145. P. 109903. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109903>
19. *Farfán R.A., Britos M.L., Gómez M.I. et al.* // J. Mol. Struct. 2022. V. 1258. P. 132654. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132654>
20. *Pervaiz M., Sadiq A., Sadiq S. et al.* // Inorg. Chem. Commun. 2022. V. 137. P. 109206. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109206>
21. *Pellei M., Bello F.D., Porchia M., Santini C.* // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 445. P. 214088. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214088>
22. *Kumar N., Roopa, Bhalla V., Kumar M.* // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 427. P. 213550. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213550>
23. *Tarushi A., Totta X., Papadopoulos A. et al.* // Eur. J. Med. Chem. 2014. V. 74. P. 187. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2013.12.019>
24. *Bazhin D.N., Chizhov D.L., Röschenhaler G.-V. et al.* // Tetrahedron Lett. 2014. V. 55. № 42. P. 5714. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2014.08.046>
25. *Edilova Y.O., Kudyakova Y.S., Kiskin M.A. et al.* // J. Fluor. Chem. 2022. V. 253. P. 109932. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2021.109932>
26. *Bazhin D.N., Kudyakova Y.S., Röschenhaler G.-V. et al.* // Eur. J. Org. Chem. 2015. P. 5236. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201500737>
27. *Кудякова Ю.С., Оноприенко А.Я., Слепухин П.А. и др.* // Химия гетероцикл. соед. 2019. Т. 55. С. 517. (*Kudyakova Y.S., Onoprienko A.Y., Slepukhin P.A. et al.* // Chem. Heterocycl. Comp. 2019. V. 55. P. 517). <https://doi.org/10.1007/s10593-019-02488-4>
28. *Bazhin D.N., Kudyakova Y.S., Slepukhin P.A. et al.* // Mendeleev Commun. 2018. V. 26. P. 54. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.03.032>
29. *Бажин Д.Н., Кудякова Ю.С., Эдилова Ю.О. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2022. Т. 71. № 7. С. 1321. (*Bazhin D.N., Kudyakova Y.S., Edilova Y.O. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2022. V. 71. P. 1321). <https://doi.org/10.1007/s11172-022-3539-6>
30. *Gorbunova M.G., Gerus I.I., Kukhar V.P.* // Synthesis. 2000. P. 738. <https://doi.org/10.1055/s-2000-6386>
31. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
32. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. P. 112. <https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>
33. *Mittersteiner M., Bonaccorso H.G., Martins M.A.P., Zanatta N.* // Eur. J. Org. Chem. 2021. P. 3886. <https://doi.org/10.1002/ejoc.202100495>
34. *Kudyakova Y.S., Bazhin D.N., Goryaeva M.V. et al.* // Russ. Chem. Rev. 2014. V. 83. P. 120. <https://doi.org/10.1070/RC2014v083n02ABEH004388>
35. *Llunell M., Casanova D., Cirera J., et al.* SHAPE. Program for the Stereochemical Analysis of Molecular Fragments by Means of Continuous Shape Measures and Associated Tools. V. 2.1. Barcelona, 2013.

Fluorine-Containing Polydentate Bis(heterocycles) Based on Di- And Triketone Analogs in the Synthesis of Zinc(II) Complexes

Yu. O. Edilova^a, Yu. S. Kudyakova^a, M. S. Valova^a, N. V. Loseva^b, P. A. Slepukhin^{a, b}, V. I. Saloutin^a, and D. N. Bazhin^{a, b, *}

^aPostovskii Institute of Organic Synthesis, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia

^bUral Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia

*e-mail: dnbazhin@gmail.com

An approach to the synthesis of polydentate ligands in which the NH-pyrazole cycle is connected by the hydrazone group to the azine fragment (pyridine or pyrimidine) is developed. In the reactions with zinc(II) chloride, the synthesized bis(heterocyclic) compounds act as tridentate ligands with the formation of mononuclear complexes [Zn(L)Cl₂] (CIF files CCDC nos. 2352630 (I) and 2352631 (II)). The absolute quantum yield (QY = 12%) and fluorescence lifetime ($\tau = 2.64$ ns) are measured for complex II containing the pyridine cycle as the azine fragment.

Keywords: fluorinated pyrazoles, pyrimidine, pyridine, condensation, UV spectroscopy