

УДК 546.34+ 546.02+ 547.789.69+ 535.37

ДИЛИТИЕВЫЕ СОЛИ ДИТОПНОГО ЦЕНТРОСИММЕТРИЧНОГО МЕРКАПТОБЕНЗОТИАЗОЛА: ОТ МОЛЕКУЛЯРНОГО КОМПЛЕКСА К ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМ 1D-КООРДИНАЦИОННЫМ ПОЛИМЕРАМ

© 2024 г. А. Ф. Рогожин^{1,*}, В. А. Ильичев¹, Л. И. Силантьева¹, Е.А. Козлова¹, Г. К. Фукин¹, М. Н. Бочкарев¹

¹Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

*e-mail: atonrog@iomc.ras.ru

Поступила в редакцию 26.03.2024 г.

После доработки 04.04.2024 г.

Принята к публикации 05.04.2024 г.

Реакцией амида лития $\text{LiN}(\text{Si}(\text{Me})_3)_2$ и дитопного гетероциклического лиганда — бензо[1,2-d:4,5-d']-бис-тиазол-2,6(3H,7H)-дитиона (H_2L) в среде ДМЭ получен биядерный молекулярный комплекс состава $\text{Li}_2\text{L}(\text{DME})_4$ (I). При перекристаллизации соединения I с использованием смеси растворителей ДМСО—диэтиловый эфир или ДМСО/ТГФ были получены новые соединения состава $[\text{Li}_2\text{L}(\text{DMSO})_4 \cdot (\text{DMSO})_2]_n$ (II) и $[\text{Li}_2\text{L}(\text{DMSO})_4 \cdot (\text{TGF})_2]_n$ (III) соответственно. По данным РСА, эти соединения являются одномерными координационными полимерами (КП), отличающимися расположением бистиазольных фрагментов относительно друг друга и фрагмента Li_2O_2 в полимерной цепи, что находит отражение в люминесцентных свойствах. Молекулярное строение I—III установлено с помощью РСА (CCDC № 2334192 (I), 2334193 (II), 2334194 (III)).

Ключевые слова: 2-меркаптобензотиазол, фосфоресценция, флуоресценция гетероциклические лиганды, литий, координационный полимер

DOI: 10.31857/S0132344X24100048, **EDN:** LPVOOX

Последние несколько лет в области координационных полимеров (КП) наблюдается интенсификация исследований, что связано с наличием у таких соединений ряда востребованных свойств [1]. В частности, они находят применение в качестве люминесцентных сенсоров [2–4], гетерогенных катализаторов [5], материалов для хранения газов [6], селективных газовых сорбентов [7–10], нелинейных оптических сред [11], сцинтилляторов [12], молекулярных магнетиков [13] и материалов для инкапсуляции лекарственных препаратов [14]. КП, содержащие в своем составе катионы лития, помимо вышеперечисленных областей, интересны тем, что существует возможность использования таких соединений в качестве материалов для производства Li-ионных батарей [15–18].

На сегодняшний день известны примеры одномерных (1D), двумерных (2D) и трехмерных (3D) КП лития. В качестве политопных линкеров в этих соединения чаще всего используются кар-

боновые [8, 10, 18–21] и поликарбоновые [22–28] кислоты. Среди других дитопных линкеров для синтеза Li-содержащих КП можно выделить производные хинонов [29, 30], азотсодержащих гетероциклов [31–34] и аминокислот [35]. Несмотря на многочисленные исследования литиевых КП, люминесцентные свойства таких соединений до настоящего времени остаются практически неизученными. Так, в работе Колтуновой и соавторов сообщается о флуоресценции полимерных литиевых солей трикарбоновой кислоты [26]. В работе Надима (Nadeem) и соавторов приводятся примеры голубой флуоресценции литиевых КП на основе фталоилсодержащих аминокислот [35]. Проявляющие фотолюминесценцию (ФЛ) гетеробиметаллические литий-лантаноидные КП на основе терефталевой кислоты описаны в работах Абдельбаки (Abdelbaky) и соавторов [36, 37].

Ранее нами были получены 2D-КП на основе натрия и лантаноидов с бистиазольным лиган-

дом бензо[1,2-d:4,5-d']бистиазол-2,6(3Н,7Н)-дитионом (H_2L), молекулярное строение и люминесцентные свойства которых зависели от содержащихся в них молекул растворителей [38, 39]. В данной работе нами сообщается о синтезе новых дилитиевых производных — молекулярного комплекса и координационных полимеров, содержащих депротонированный дитопный лиганд H_2L . В работе также сообщается о ФЛ свойствах этих соединений как при комнатной, так и при температуре жидкого азота.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реакции и манипуляции с веществами проводились с использованием техники Шленка или в атмосфере аргонового главбокса ($\text{O}_2 < 1$ м.д.; $\text{H}_2\text{O} < 0.1$ м.д.). Все реагенты и растворители были получены из коммерческих источников. Диэтиловый эфир, 1,2-диметоксизтан (ДМЭ), тетрагидрофуран (ТГФ) сушили бензофенонкетилем натрия по стандартной методике и отбирали в вакууме непосредственно перед использованием. Диметилсульфоксид (ДМСО) сушили над ситами $4\text{\AA}$. Синтез бензо[1,2-d:4,5-d']-бис-тиазол-2,6(3Н,7Н)-дитиона (H_2L) проводили по известной методике [38].

Элементный анализ С, Н, N и S проводили на элементном анализаторе Euro EA 3000. ИК-спектры снимали на спектрометре FSM-1201 FTIR в диапазоне 4000 до 450 см^{-1} в вазелиновом масле на подложках KBr. ФЛ твердых образцов возбуждали 405 нм диодным лазером мощностью 100 мВт или 310 нм УФ диодом OceanOptics LLS 310 и регистрировали в диапазоне от 400 до 950 нм при помощи спектрофлуориметров OceanOptics USB2000 или Zolix OmniFluo-990 LSP. Кинетические исследования люминесценции кристаллических образцов I–III выполняли на спектрофлуориметре Zolix OmniFluo-990 LSP при возбуждении импульсным диодным лазером (375 нм , 10 нс , производство CNI Laser) при температурах 298 и 77 К .

РСА соединений I–III проведен на дифрактометрах Bruker D8 Quest (I) и Oxford Xcalibur Eos (II, III) (графитовый монохроматор, MoK_α -излучение, ω -сканирование, $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$). Экспериментальные наборы интенсивностей интегрированы с помощью программ SAINT [40] (I) и CrysAlisPro [41] (II, III). Поправки на поглощение введены с использованием алгоритма масштабирования SCALE3 ABSPACK, реализованного в программе CrysAlisPro и SADABS [42].

Структуры решены с использованием программы SHELXT [43] и уточнены полноматричным МНК по F_{hkl}^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов с помощью программы SHELXL [44]. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены в изотропном приближении с использованием модели «наездника»: $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.5 U_{\text{экв}}(\text{C})$ для метильных групп, $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{экв}}(\text{C})$ для всех остальных групп. В КП III координированные молекулы ДМСО разупорядочены с использованием инструкций EADP, SADI и DFIX. Основные кристаллографические характеристики соединений I–III приведены в табл. 1.

Структуры депонированы в Кембриджской базе структурных данных (CCDC № 2334192 (I), 2334193 (II), 2334194 (III); <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Синтез $\text{Li}_2\text{L}(\text{ДМЭ})_4$ (I). К суспензии H_2L (0.39 ммоль , 100 мг) в ДМЭ (5 мл), полученной после перемешивания в ультразвуковой бане, добавляли бесцветный раствор $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.781 ммоль , 130.5 мг) в ДМЭ (5 мл). После смешивания наблюдали изменение цвета раствора на желтый и образование бежевого осадка. Реакционную ампулу запаивали, обрабатывали в ультразвуковой бане в течение 15 мин , затем выдерживали в течение 24 ч при температуре 5°C . Образовавшиеся бесцветные кристаллы отделяли фильтрованием, промывали холодным гексаном и высушивали в вакууме при комнатной температуре. Выход кристаллического целевого продукта 157.4 мг (63%). Кристалл для РСА брали непосредственно из реакционной ампулы.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 456 см^{-1} , 498 см^{-1} , 567 см^{-1} , 602 см^{-1} , 665 см^{-1} , 680 см^{-1} , 831 см^{-1} , 997 см^{-1} , 1007 см^{-1} , 1052 см^{-1} , 1099 см^{-1} , 1116 см^{-1} , 1191 см^{-1} , 1220 см^{-1} , 1246 см^{-1} , 1412 см^{-1} , 1615 см^{-1} , 1766 см^{-1} , 2386 см^{-1} , 3069 см^{-1} .

Найдено, %: С, 45.64 ; Н, 6.57 ; N, 4.41 ; S, 19.85 .

Для $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_4\text{Li}_2$

вычислено, %: С, 45.85 ; Н, 6.73 ; N, 4.46 ; S, 20.40 .

Синтез $[\text{Li}_2\text{L}(\text{ДМСО})_4 \cdot (\text{ДМСО})_2]_n$ (II). Комплекс I (117 мг , 0.186 ммоль) растворяли в ДМСО (3 мл). Раствор помещали в одно из отделений вакуумированной h-образной трубки, в другом отсеке которой находилось 10 мл диэтилового эфира. В течение 12 ч происходила самопроизвольная конденсация эфира к раствору ДМСО, содержащего соединение I. В результате на дне трубки образовывались кристаллы нового соеди-

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры соединений I–III

Параметр	Значение		
	I	II	III
Брутто-формула	$C_{24}H_{42}N_2O_8S_4Li_2$	$C_{10}H_{19}NO_3S_5Li$	$C_{12}H_{21}NO_3S_4Li$
<i>M</i>	628.71	368.50	362.48
Температура	100(2)	150(2)	100(2)
Сингония	Триклинная	Триклинная	Моноклинная
Пр. группа	<i>P</i> 1	<i>P</i> 1	<i>P</i> 2(1)/ <i>c</i>
<i>a</i> , Å	8.6634(5)	7.39420(10)	9.9347(5)
<i>b</i> , Å	13.5657(7)	9.1082(2)	18.5736(10)
<i>c</i> , Å	15.0368(10)	14.0838(2)	9.8171(5)
α , град	110.646(6)	100.3820(10)	90
β , град	102.112(5)	92.6230(10)	100.572(5)
γ , град	91.593(4)	109.271(2)	90
<i>V</i> , Å ³	1606.86(18)	875.03(3)	1780.74(16)
<i>Z</i>	2	2	4
ρ (выч.), г/см ³	1.299	1.399	1.352
μ , см ^{−1}	0.340	0.664	0.539
<i>F</i> (000)	668	386	764
Размеры кристаллов	0.34 x 0.12 x 0.08	0.61 x 0.55 x 0.49	0.45 x 0.36 x 0.29
Диапазон сбора данных по 2 θ , град	2.419–25.963	2.937–29.997	2.085–6.724
Число отражений измеренных/независимых	23686 / 6294	41067 / 5109	13041 / 3781
<i>R</i> _{int}	0.0710	0.0439	0.0506
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (все отражения)	0.0736, 0.1241	0.0430, 0.0766	0.0627, 0.1361
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0494, 0.1106	0.0300, 0.0724	0.0513, 0.1285
<i>S</i> (<i>F</i> ²)	1.040	1.055	1.054
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$, е/Å ³	0.404/−0.480	0.422/−0.305	1.166/−0.598

нения II. Образовавшиеся бесцветные кристаллы отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром и высушивали в вакууме при комнатной температуре. Выход II в кристаллическом виде 54.8 мг (40%).

ИК-спектр (ν , см^{−1}): 474 сл, 603 сл, 623 сл, 662 сл, 681 сл, 875 сл, 992 с, 1012 с, 1209 сл, 1352 с, 1401 сл, 1583 сл, 1744 сл, 2240 сл, 3070 сл.

Найдено, %: С, 32.41; Н, 5.16; N, 3.73; S, 42.97.

Для $C_{20}H_{38}N_2O_6S_{10}Li_2$
вычислено, %: С, 32.59; Н, 5.20; N, 3.80; S, 43.50.

Синтез $[Li_2L(DMCO)_4 \cdot (TGF)_2]_n$ (III). Комплекс III получали аналогично II из I (140.2 мг, 0.222 ммоль) при конденсации ТГФ вместо диэтилового эфира. Образовавшиеся бесцветные кристаллы отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром и высушивали в вакууме при

комнатной температуре. Выход III в кристаллическом виде 72.4 мг (45%).

ИК-спектр (ν , см^{−1}): 456 (сп), 546 сл, 601 сл, 654 сл, 681 сл, 695 сл, 871 с, 990 с, 1022 с, 1057 с, 1211 сл, 1405 с, 1617 сл, 1733 сл) 1808 сл, 2243 сл, 3071 сл.

Найдено, %: С, 39.42; Н, 5.71; N, 3.82; S, 34.87.

Для $C_{24}H_{42}N_2O_6S_8Li_2$
вычислено, %: С, 39.76; Н, 5.84; N, 3.86; S, 35.38.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С целью получения литиевых координационных полимеров была проведена реакция силиламидного комплекса лития с центросимметричным дитопным меркаптобензотиазольным лигандом H_2L в ДМЭ в соответствии со схемой 1. По данным рентгеноструктурного анализа, было

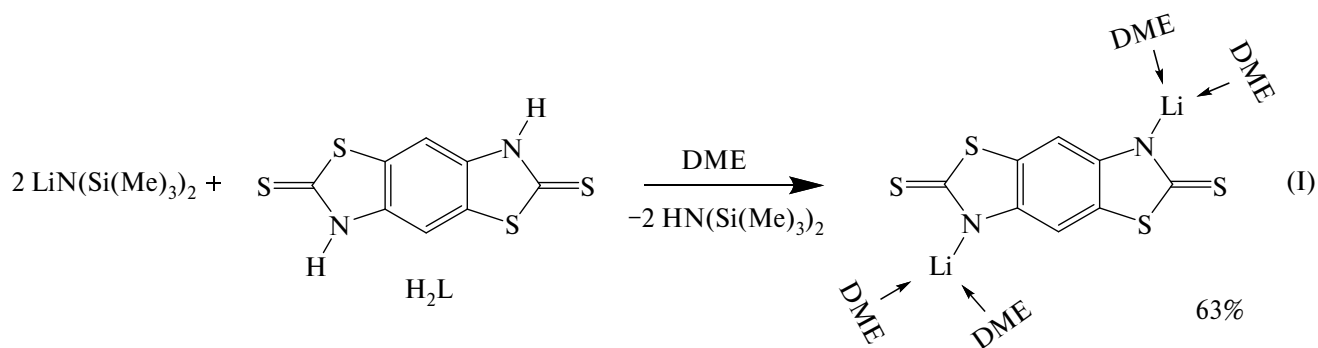


Схема 1. Синтез $\text{Li}_2\text{L}(\text{ДМЭ})_4$ (I).

установлено, что в отличие от вышеупомянутого родственного динатриевого производного, являющегося 2D-КП [38], реакция с амидом лития приводит к образованию мономерного комплекса.

Соединение I представляет собой дилитиевый молекулярный комплекс состава $\text{Li}_2\text{L}(\text{ДМЭ})_4$ (рис. 1). Две независимые молекулы соединения I расположены в центре инверсии. 2-Меркаптобензотиазольные лиганды в I практически плоские. Среднее отклонение от плоскостности в них составляет 0.029 Å. Расстояния $\text{Li}(1)\text{—N}(1)$ и $\text{Li}(1)\text{—S}(1)$ в I составляют 2.162(4), 2.055(5) Å и 2.991(4), 3.007(4) Å. Отметим, что расстояния $\text{Li}(1)\text{—S}(1)$ заметно превышают сумму ионного радиуса лития и ван-дер-ваальсового радиуса

серы. Следовательно, NCS-фрагменты 2-меркаптобензотиазольных лигандов бидентатно не координируют катионы лития в отличие от родственных натриевых комплексов [38].

Соединение I не растворяется в неполярных растворителях (гексан, толуол) и обладает низкой растворимостью в полярных растворителях (ДМЭ, ТГФ, диэтиловый эфир). Вместе с тем это соединение продемонстрировало хорошую растворимость в ДМСО, что позволило методом медленной диффузии диэтилового эфира в данный раствор получить кристаллы нового соединения II, которое, в отличие от молекулярного комплекса I, является 1D-КП состава $[\text{Li}_2\text{L}(\text{ДМСО})_4 \cdot (\text{ДМСО})_2]_n$ (рис. 2).

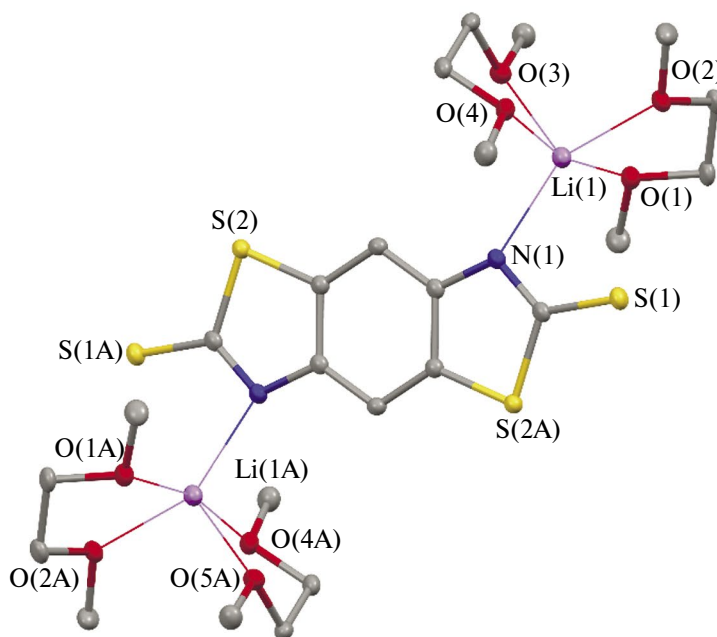


Рис. 1. Молекулярное строение соединения I.

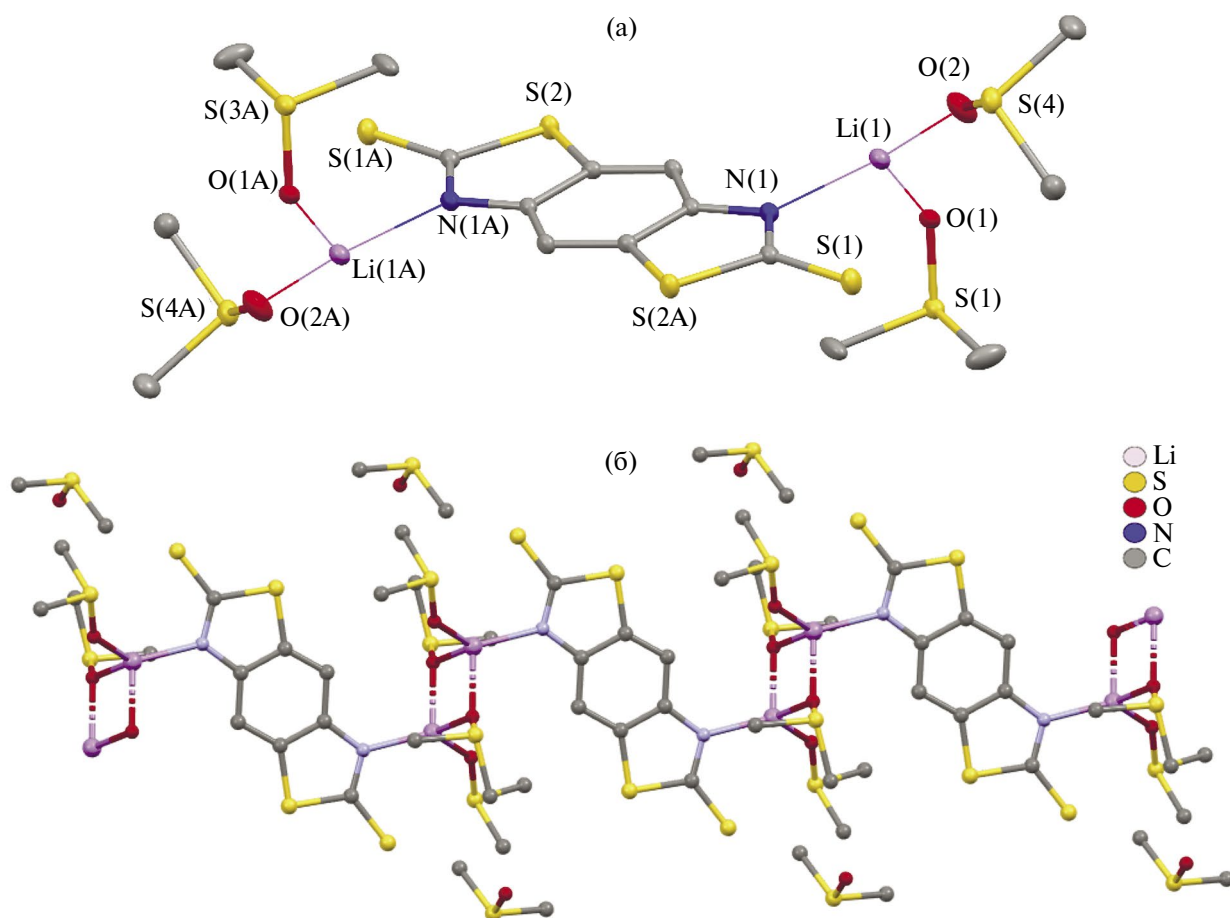


Рис. 2. Мономерное звено (а) и фрагмент полимерной цепи (б) в кристалле соединения II.

Интересно отметить, что соединение II, как и I, в кристалле расположено в центре инверсии. Расстояния Li(1)–N(1) и Li(1)–S(1) составляют 2.090(2) и 3.341(2) Å. Из этого следует, что NCS фрагменты 2-меркаптобензотиазольных лигандов бидентатно не координируют катионы лития, в II литий связан с L только через атомы азота. Анализ кристаллической упаковки КП II показал, что расстояние между параллельными плоскостями лигандов в соседних цепочках составляет 6.513 Å, что указывает на отсутствие π ... π -взаимодействий между бистиазольными лигандами [45].

При использовании ТГФ для диффузии в раствор соединения I в ДМСО происходило выделение кристаллов соединения III, также являющегося 1D-КП и имеющего состав $[\text{Li}_2\text{L}(\text{ДМСО})_4 \cdot (\text{ТГФ})_2]_n$ (рис. 3).

Согласно РСА, геометрические характеристики КП III близки к аналогичным характеристикам соединения II. Кроме того, располо-

жение бистиазольных лигандов относительно фрагмента Li_2O_2 (рис. 4) в КП II и III примерно одинаковое. Однако, двугранный угол между плоскостями *бис*-тиазольного лиганда и фрагмента Li_2O_2 в II составляет 70.28°, что заметно больше, чем в III (54.84°). Следует отметить, что в кристалле КП I обнаружены сольватные молекулы ДМСО, тогда как в КП III — сольватные молекулы ТГФ.

Несмотря на то что КП в II и III имеют подобное геометрическое строение, взаимная ориентация одномерных полимерных цепей в кристаллах этих соединений различается (рис. 5). Дитопные 2-меркаптобензотиазольные лиганды соседних цепей в II параллельны друг другу, тогда как в III двугранный угол между ними составляет 70.69°.

Все синтезированные соединения обнаружили ФЛ при комнатной (298 К) и пониженной (77 К) температурах. Несмотря на подобие составов, спектры эмиссии соединений I–III раз-

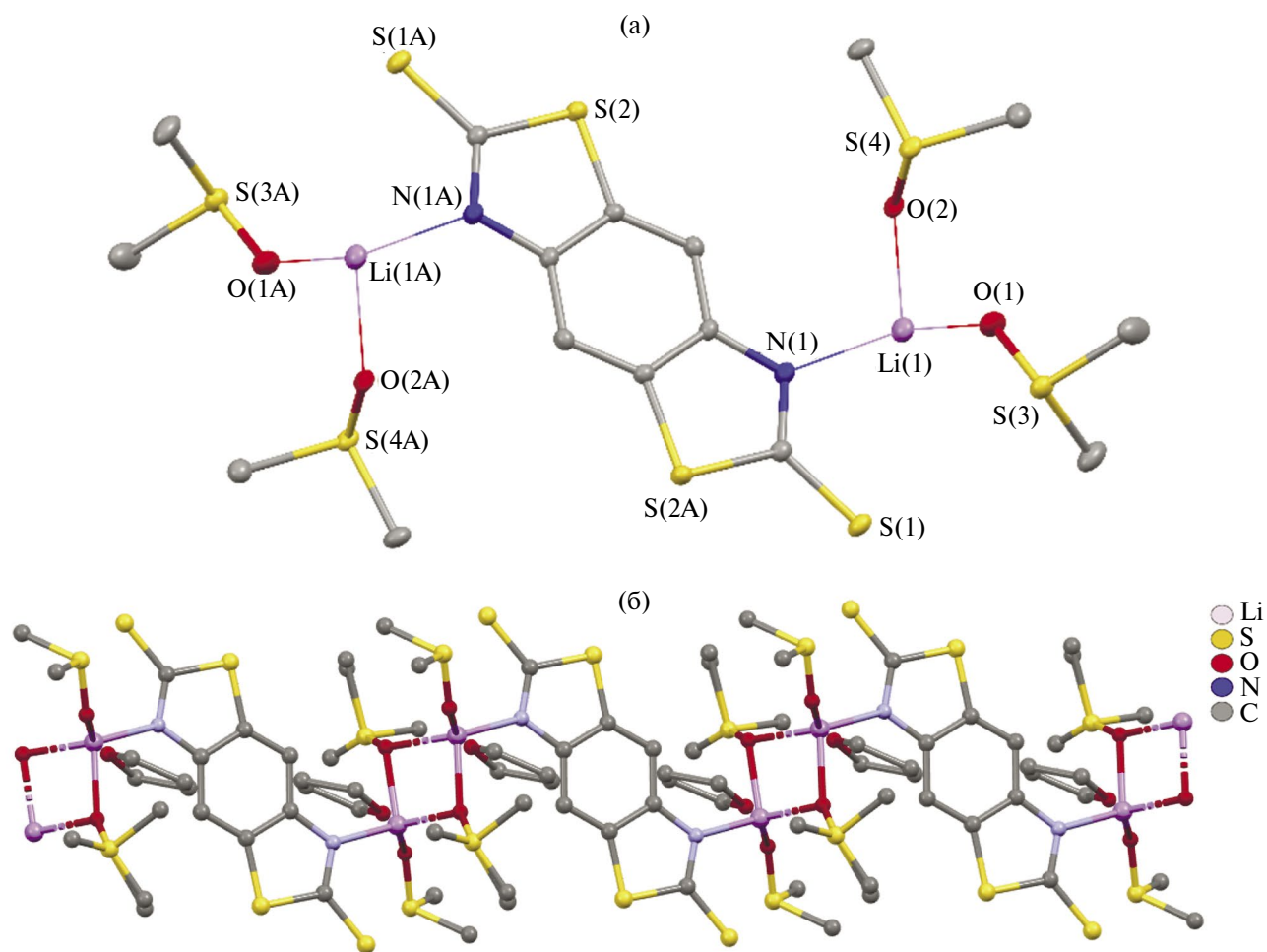


Рис. 3. Мономерное звено (а) и фрагмент полимерной цепи (б) в кристалле соединения III.

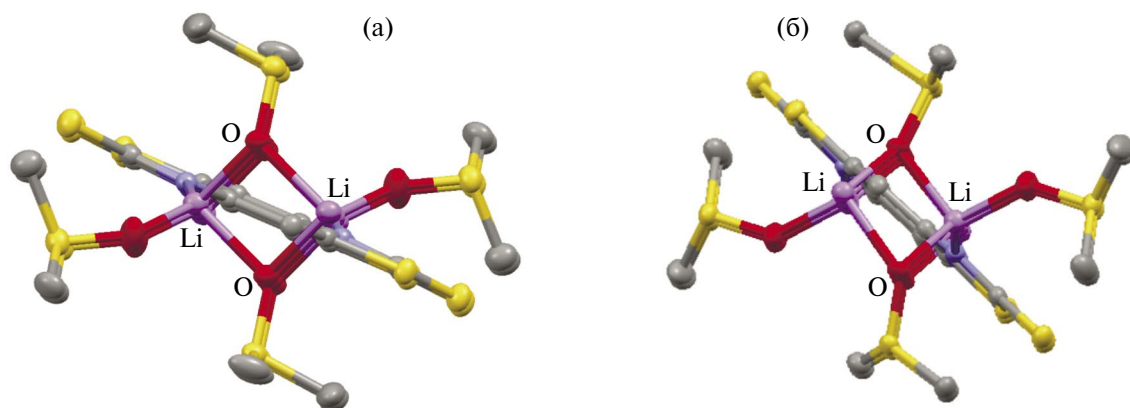


Рис. 4. Взаимное расположение *бис*-тиазольных лигандов относительно фрагмента Li_2O_2 в II (а) и III (б).

личны. При температуре 298 К спектры ФЛ всех соединений представляют собой суперпозицию широких полос в области 400–750 нм. При этом спектр соединения I характеризуется интенсивной люминесценцией в области 400–450 нм, тогда как на спектрах ФЛ КП II и III наиболее

интенсивная эмиссия находится в области 540 и 490 нм соответственно (рис. 6). Кинетические исследования ФЛ при 298 К показали, что эмиссия в области 400–450 нм является короткоживущей с характерными для флуоресценции значениями времен жизни (табл. 2). Тогда как

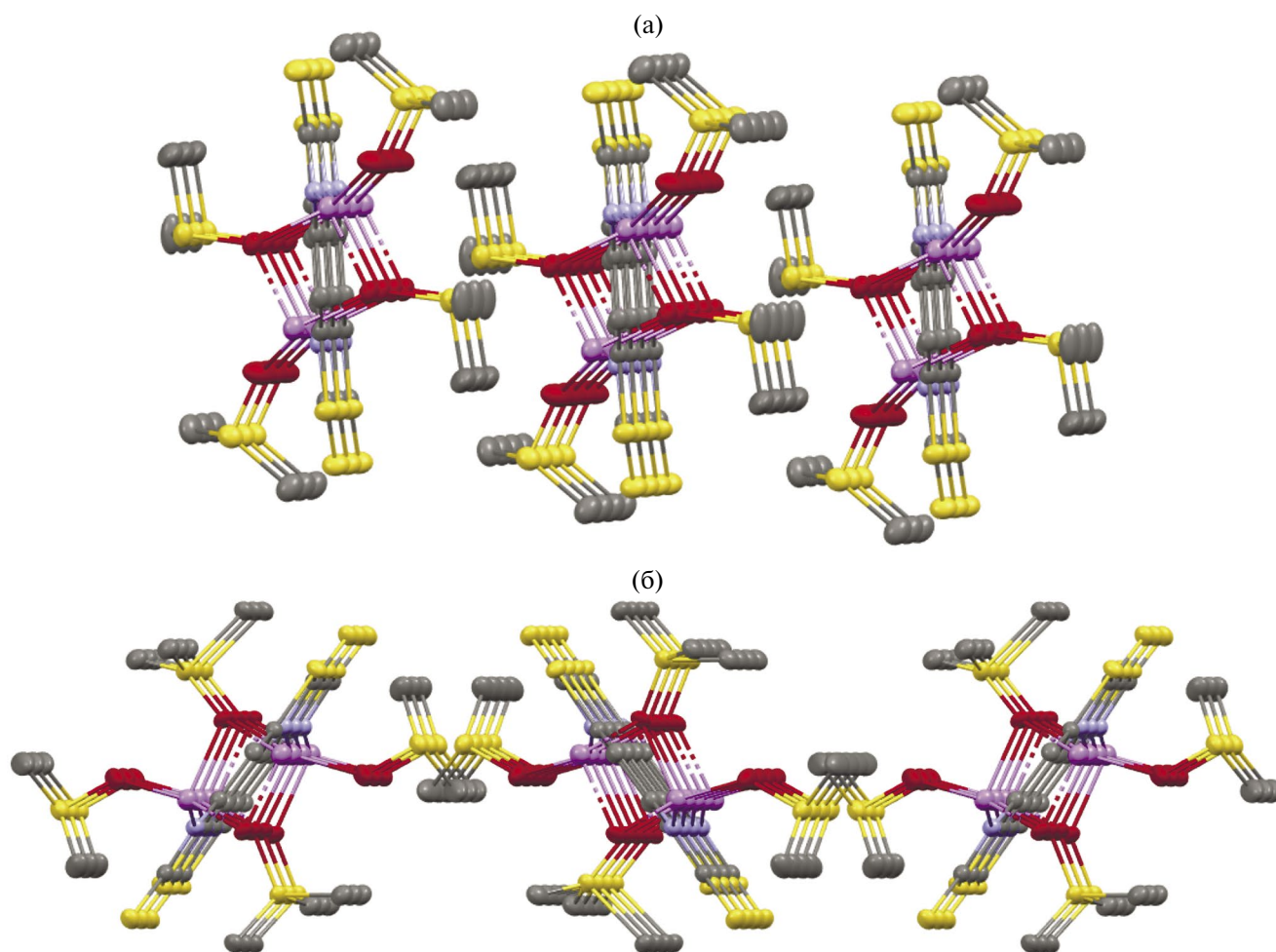


Рис. 5. Взаимное расположение цепей КП в соединениях II (а) и III (б).

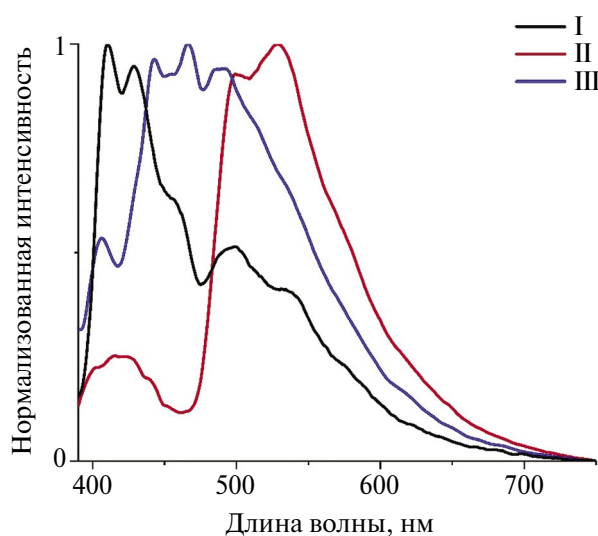


Рис. 6. Спектр ФЛ твердых образцов I–III при $T = 298$ К, $\lambda_{\text{возб}} = 370$ нм.

излучение с длиной волны более 490 нм обладает временами жизни люминесценции микросекундного порядка, что указывает на его фосфоресцентный характер. Следует отметить, что фосфоресценция при комнатной температуре характерна для соединений комплексов тяжелых металлов, а для комплексов легких металлов и органических соединений является редким явлением [46].

Таблица 2. Кинетические характеристики люминесценции I–III при различных температурах и длинах волн

Температура, К	Длина волны, нм	I	II	III
298	410	3.5 нс	3.4 нс	3.2 нс
	540	7.2 мкс	72.8 мкс	18.8 мкс
77	410	3.5 нс	3.4 нс	3.5 нс
	540	95 мкс	5.5 мс	5.6 мс

При переходе к температуре жидкого азота интенсивность ФЛ всех соединений значительно увеличивается. При этом максимум эмиссии соединений I и III смещается в область 550 нм, а максимум эмиссии II практически не изменяется (рис. 7). Кинетические исследования показали значительное увеличение времени жизни фосфоресценции при 77 К, которая достигла 5.5 и 5.6 мс для КП II и III соответственно, а в случае молекулярного комплекса I выросла на порядок, достигнув 95 мкс (табл. 2). Из этих данных можно заключить, что рост интенсивности ФЛ соединений I–III при переходе от комнатной к температуре жидкого азота связан с увеличением эффективности фосфоресценции. Интересно отметить, что среди соединений I–III молекулярный комплекс I демонстрирует наибольшую склонность к флуоресценции, тогда как КП проявляют как флуоресценцию, так и фосфоресценцию лиганда. Среди двух КП полимер II, в котором плоскости одномерных цепочек в кристалле параллельны друг другу и двугранный угол между плоскостью лиганда и фрагментом Li_2O_2 составляет 70.28° , наиболее склонен проявлять фосфоресценцию уже при комнатной температуре.

В результате данной работы нами было получено три новых координационных соединения лития с центросимметричным дитопным гетероциклическим лигандом бензо[1,2-d:4,5-d']-бис-тиазол-2,6(3Н,7Н)-дитионом. Установлено, что в зависимости от выбора растворителей данные координационные соединения образуют дилитиевый молекуляр-

ный комплекс или 1D-координационные полимеры. Изучение ФЛ свойств данных соединений показало, что молекулярный комплекс склонен проявлять короткоживущую эмиссию, тогда как координационные полимеры демонстрируют долгоживущую эмиссию во временном диапазоне, характерном для фосфоресценции. При этом КП, в котором плоскости одномерных цепочек параллельны друг другу, а двугранный угол между лигандом и фрагментом Li_2O_2 ближе к 90° , обладает долгоживущей эмиссией даже при комнатной температуре.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования «Аналитический центр ИМХ РАН» при поддержке гранта «Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием» (Уникальный идентификатор RF----2296.61321X0017, Номер Соглашения 075-15-2021-670).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 20-73-10115).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Agafonov M.A., Alexandrov E.V., Artyukhova N.A. et al. // J. Struct. Chem. 2022. V. 63. P. 671.
2. Zhang Y., Yuan S., Day G. et al. // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 354. P. 28.
3. Yu. X., Ryadun A.A., Pavlov D.I. et al. // Angew. Chem. 2023. V. 135. Art. e202306680.
4. Liu. Y. Y., Zhang., J., Sun L. X. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2008. V. 11. P. 396.
5. Yoon M., Srirambalaji R., Kim K. // Chem. Rev. 2012. V. 112. P. 1196.
6. Suh M. P., Park H. J., Prasad T.K. et al. // Chem. Rev. 2012. V. 112. P. 782.
7. Sapchenko S.A., Barsukova M.O., Belosludov R.V. et al. // Inorg. Chem. 2012. V. 58. P. 6811.
8. Abrahams B.F., Grannas M.J., Hudson T.A. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 122. P. 1105.
9. Xie L.-H., Lin J.-B., Liu X.M. et al. // Inorg. Chem. 2010. V. 49. P. 1158.
10. White K.F., Abrahams B.F., Babarao R. et al. // Chem. Eur. J. 2015. V. 21. P. 18057.

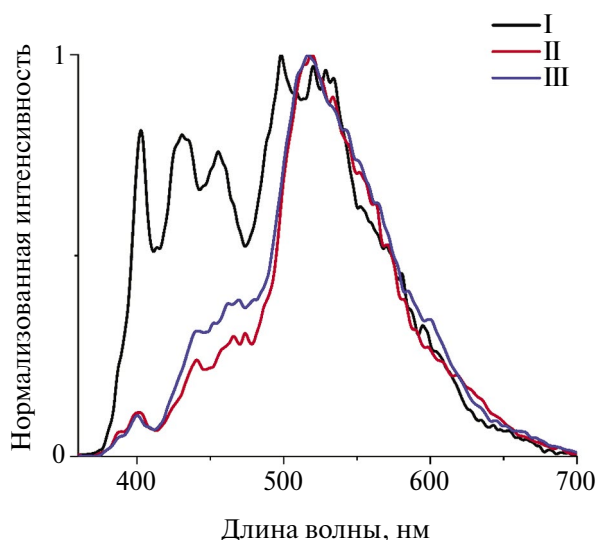


Рис. 7. Спектр ФЛ твердых образцов I–III при $T = 77$ К, $\lambda_{\text{возб}} = 310$ нм.

11. Wang C., Zhang T., Lin W. // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. P. 1084.
12. Wang X., Wang Y., Wang Y. et al. // *Chem. Commun.* 2019. V. 56. P. 233.
13. Mínguez Espallargas G., Coronado E. // *Chem. Soc. Rev.* 2018. V. 47. P. 533.
14. Lestar M., Lusi M., O'Leary A. et al. // *CrystEngComm*. 2018. V. 20. P. 5940.
15. Gou L., Zhang H.X., Fan X.Y. et al. // *Inorg. Chim. Acta*. 2013. V. 394. P.10.
16. Xiang J., Chang C., Li M. et al. // *Cryst. Growth. Des.* 2008. V. 8. P. 280.
17. Chen H., Armand M., Courty M. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 8984.
18. Yeung H.H.M., Kosa M., Parrinello M. et al. // *Cryst. Growth. Des.* 2011. V. 11. P. 221.
19. Walker W., Grugeon S., Vezin H. et al. // *Electrochem. Commun.* 2010. V. 12. P. 1348.
20. Liu, R.B. Zhu, J., Dai Y. et al. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2013. V. 639. P. 569.
21. Zhao X., Shimazu M.S., Chen X. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018. V. 57. P. 6208.
22. Cheng P.C., Lin W.C., Tseng F.S. et al. // *Dalton Trans.* 2013. V. 42. P. 2765.
23. Thuéry P. // *CrystEngComm*. 2014. V. 16. P. 1724.
24. White K.F., Abrahams B.F., Hudson T.A. et al. // *ChemPlusChem*. 2016. V. 81. P. 877.
25. Pugh D., Ashworth E., Robertson K. et al. // *Cryst. Growth. Des.* 2019. V. 19. P. 487.
26. Koltunova T.K., Samsonenko D.G., Rakhmanova M.I. // *Russ. Chem. Bull.* 2015. V. 64. P. 2903.
27. Clough A., Zheng S.T., Zhao X. et al. // *Cryst. Growth. Des.* 2014. V. 14. P. 897.
28. Cheng P.C., Li B.H., Tsen F.S. et al. // *Polymers*. 2019. V. 11. P. 126.
29. Zeng R.H., Li X.P., Qiu Y.C. et al. // *Electrochem. Commun.* 2010. V. 12. P. 1253.
30. Tominaka S., Yeung H.H.M., Henke S. et al. // *CrystEngComm*. 2016. V. 18. P. 398.
31. Zhao X., Wu T., Zheng S.T. et al. // *Chem. Commun.* 2011. V. 47. P. 5536.
32. Zheng S.T., Li Y., Wu T. et al. // *Chem. Eur. J.* 2010. V. 16. P. 13035.
33. Chen X., Bu X., Lin Q. et al. // *Cryst. Growth. Des.* 2016. V. 16. P. 6531.
34. Bazyakina N.L., Moskalev M.V., Cherkasov A.V. et al. // *CrystEngComm*. 2022. V. 24. P. 2297.
35. Nadeem M., Bhatti M.H., Yunus U. et al. // *Inorg. Chim. Acta*. 2018. V. 479. P. 179.
36. Abdelbaky M.S.M., Amghouz Z., García-Granda S. et al. // *Dalton Trans.* 2014. V. 43. P. 5739.
37. Abdelbaky M.S.M., Amghouz Z., García-Granda, S. et al. // *Polymers*. 2016. V. 8. P. 86.
38. Rogozhin A.F., Ilchev V.A., Fagin A.A. et al. // *New J. Chem.* 2022. V. 46. P. 13987.
39. Ilchev V.A., Rogozhin A.F., Rumyantsev R.V. et al. // *Inorg. Chem.* 2023. V. 62. P. 12625.
40. SAINT. Data Reduction and Correction Program. Version 8.27B. Madison (WI, USA): Bruker AXS, 2014.
41. Rigaku Oxford Diffraction. CrysAlis Pro software system. Version 1.171.41.122a. Wroclaw (Poland): Rigaku Corporation, 2021.
42. Sheldrick G.M. SADABS-2012/1. Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program. Madison (WI, USA): Bruker AXS, 2012.
43. Sheldrick G.M. // *Acta Crystflogr. A*. 2015. V. 71. P. 3.
44. Sheldrick G.M. // *Acta Crystflogr. C*. 2015. V. 71. P. 3.
45. Janiak C. // *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* 2000. P. 3885.
46. Zhao W., He Z., Tang B.Z. // *Nat. Rev. Mater.* 2020. V. 5. P. 869.

Ditopic Centrosymmetric Mercaptobenzothiazole Dilithium Salts: From the Molecular Complex to Luminescent 1D Metal-Organic Frameworks

A. F. Rogozhin^{a,*}, V. A. Il'ichev^a, L. I. Silant'eva^a, E. A. Kozlova^a,
G. K. Fukin^a, and M. N. Bochkarev^a

^a Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod, Russia

*e-mail: atonrog@iomc.ras.ru

The reaction of lithium amide $\text{LiN}(\text{Si}(\text{Me})_3)_2$ and ditopic heterocyclic ligand benzo[1,2-*d*:4,5-*d'*]bis(thiazole)-2,6(3*H*,7*H*)-dithione (H_2L) in dimethoxyethane (DME) affords the binuclear molecular complex $\text{Li}_2\text{L}(\text{DME})_4$ (I). New compounds $[\text{Li}_2\text{L}(\text{DMCO})_4 \cdot (\text{DMCO})_2]_n$ (II) and $[\text{Li}_2\text{L}(\text{DMCO})_4 \cdot (\text{TFP})_2]_n$ (III) are prepared by the recrystallization of compound I using a DMSO–diethyl ether or DMSO/THF mixture of solvents, respectively. According to the XRD data, these compounds are one-dimensional metalorganic frameworks (MOFs) differed by the arrangement of the bis(thiazole) fragments relative to each other and the Li_2O_2 fragment in the polymer chain, which affects the luminescence properties. The molecular structures of compounds I–III are determined by XRD (CIF files CCDC nos. 2334192 (I), 2334193 (II), and 2334194 (III)).

Keywords: 2-mercaptobenzothiazole, phosphorescence, fluorescence, heterocyclic ligands, lithium, metalorganic framework

REFERENCES

1. Agafonov M.A., Alexandrov E.V., Artyukhova N.A. *et al.* // J. Struct. Chem. 2022. V. 63. P. 671.
2. Zhang Y., Yuan S., Day G. *et al.* // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 354. P. 28.
3. Yu. X., Ryadun A.A., Pavlov D.I. *et al.* // Angew. Chem. 2023. V. 135. Art. e202306680.
4. Liu. Y. Y., Zhang., J., Sun L. X. *et al.* // Inorg. Chem. Commun. 2008. V. 11. P. 396.
5. Yoon M., Srirambalaji R., Kim K. // Chem. Rev. 2012. V. 112. P. 1196.
6. Suh M. P., Park H. J., Prasad T.K. *et al.* // Chem. Rev. 2012. V. 112. P. 782.
7. Sapchenko S.A., Barsukova M.O., Belosludov R.V. *et al.* // Inorg. Chem. 2012. V. 58. P. 6811.
8. Abrahams B.F., Grannas M.J., Hudson T.A. *et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 122. P. 1105.
9. Xie L-H., Lin J-B., Liu X.M. *et al.* // Inorg. Chem. 2010. V. 49. P. 1158.
10. White K.F., Abrahams B.F., Babarao R. *et al.* // Chem. Eur. J. 2015. V. 21. P. 18057.
11. Wang C., Zhang T., Lin W. // Chem. Rev. 2012. V. 112. P. 1084.
12. Wang X., Wang Y., Wang Y. *et al.* // Chem. Commun. 2019. V. 56. P. 233.
13. Mínguez Espallargas G., Coronado E. // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. P. 533.
14. Lestar M., Lusi M., O'Leary A. *et al.* // CrystEngComm. 2018. V. 20. P. 5940.
15. Gou L., Zhang H.X., Fan X.Y. *et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2013. V. 394. P.10.
16. Xiang J., Chang C., Li M. *et al.* // Cryst. Growth. Des. 2008. V. 8. P. 280.
17. Chen H., Armand M., Courty M. *et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 8984.
18. Yeung H.H.M., Kosa M., Parrinello M. *et al.* // Cryst. Growth. Des. 2011. V. 11. P. 221.
19. Walker W., Grugeon S., Vezin H. *et al.* // Electrochem. Commun. 2010. V. 12. P. 1348.
20. Liu, R.B. Zhu, J., Dai Y. *et al.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2013. V. 639. P. 569.
21. Zhao X., Shimazu M.S., Chen X. // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. V. 57. P. 6208.
22. Cheng P.C., Lin W.C., Tseng F.S. *et al.* // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 2765.
23. Thuéry P. // CrystEngComm. 2014. V. 16. P. 1724.
24. White K.F., Abrahams B.F., Hudson T.A. *et al.* // ChemPlusChem. 2016. V. 81. P. 877.
25. Pugh D., Ashworth E., Robertson K. *et al.* // Cryst. Growth. Des. 2019. V. 19. P. 487.
26. Koltunova T.K., Samsonenko D.G., Rakhmanova M.I. // Russ. Chem. Bull. 2015. V. 64. P. 2903.
27. Clough A., Zheng S.T., Zhao X. *et al.* // Cryst. Growth. Des. 2014. V. 14. P. 897.
28. Cheng P.C., Li B.H., Tsen F.S. *et al.* // Polymers. 2019. V. 11. P. 126.
29. Zeng R.H., Li X.P., Qiu Y.C. *et al.* // Electrochem. Commun. 2010. V. 12. P. 1253.
30. Tominaka S., Yeung H.H.M., Henke S. *et al.* // Cryst EngComm. 2016. V. 18. P. 398.
31. Zhao X., Wu T., Zheng S.T. *et al.* // Chem. Commun. 2011. V. 47. P. 5536.
32. Zheng S.T., Li Y., Wu T. *et al.* // Chem. Eur. J. 2010. V. 16. P. 13035.
33. Chen X., Bu X., Lin Q. *et al.* // Cryst. Growth. Des. 2016. V. 16. P. 6531.
34. Bazyakina N.L., Moskalev M.V., Cherkasov A.V. *et al.* // CrystEngComm. 2022. V. 24. P. 2297.
35. Nadeem M., Bhatti M.H., Yunus U. *et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 479. P. 179.
36. Abdelbaky M.S.M., Amghouz Z., García-Granda S. *et al.* // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 5739.
37. Abdelbaky M.S.M., Amghouz Z., García-Granda, S. *et al.* // Polymers. 2016. V. 8. P. 86.
38. Rogozhin A.F., Ilichev V.A., Fagin A.A. *et al.* // New J. Chem. 2022. V. 46. P. 13987.
39. Ilichev V.A., Rogozhin A.F., Rumyantsev R.V. *et al.* // Inorg. Chem. 2023. V. 62. P. 12625.
40. SAINT. Data Reduction and Correction Program. Version 8.27B. Madison (WI, USA): Bruker AXS, 2014
41. Rigaku Oxford Diffraction. CrysAlis Pro software system. Version 1.171.41.122a. Wroclaw (Poland): Rigaku Corporation, 2021.
42. Sheldrick G.M. SADABS-2012/1. Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program. Madison (WI, USA): Bruker AXS, 2012.
43. Sheldrick G.M. // Acta Crystflogr. A. 2015. V. 71. P. 3
44. Sheldrick G.M. // Acta Crystflogr. C. 2015. V. 71. P. 3
45. Janiak C. // J. Chem. Soc. Dalton. Trans. 2000. P. 3885.
46. Zhao W., He Z., Tang B.Z. // Nat. Rev. Mater. 2020. V. 5. P. 869.