

НОВЫЙ ДВУХМЕРНЫЙ КООРДИНАЦИОННЫЙ ПОЛИМЕР НА ОСНОВЕ МЕЛАМИНА И СУЛЬФАТА ЦИНКА

Д.В. Дзепаров, М.А. Попова, Е.С. Денисламова

Кафедра Химические технологии, Пермский Национальный Исследовательский Политехнический Университет, Комсомольский пр., 29, Пермь, Пермский край, Российская Федерация, 614990
E-mail: katherin85@rambler.ru, dima.dzeparov@mail.ru, vangoghvincent1853@gmail.com

Координационные полимеры за счет своей уникальной структуры могут иметь значительную площадь поверхности, а также большой объем пор, вследствие чего могут быть использованы как адсорбенты для хранения и разделения различных газов, катализаторы и средства для доставки лекарств, а также обладать магнитными свойствами, и применяться в области магнетизма. Использование меламина (1,3,5-триазин-2,4,6-триамина) в качестве лиганда для создания координационных полимеров не имеет широкого применения из-за его низкой растворимости в органических соединениях. Тем не менее, присутствие в структуре этого соединения аминогрупп, которые способны образовывать водородные связи, его молекулярная симметрия и жесткость углеродного скелета предоставляют значительные возможности для создания супрамолекулярных структур. В данной работе описан синтез нового двухмерного координационного полимера на основе сульфата цинка $ZnSO_4$ и меламина - $Zn-Mel$. Меламин плохо растворим в органических растворителях, поэтому был проведен подбор системы растворителей. Было установлено, что добавление в реакционную смесь 2,6-диметилпиридин-3,5-дикарбоновой кислоты (ДПДК) повышало растворимость меламина. Поскольку на состояние продукта значительное влияние оказывают параметры синтеза (температура, растворитель, давление, время, мольное соотношение и природа реагирующих веществ), то в связи с этим были подобраны благоприятные условия для получения кристаллического продукта. Структура полученного соединения установлена рентгеноструктурным анализом и методом ИК-спектроскопии. В результате исследований был получен бледно-желтый кристаллический продукт, химический состав которого имеет вид $(C_3H_7N_6)_2 \cdot Zn(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$. Структура полученного соединения установлена рентгеноструктурным анализом монокристалла и методом ИК-спектроскопии. По полученным данным структура молекулы представляет собой цепочку сульфатов кобальта, которые при помощи межмолекулярных водородных связей $-O \cdots H-N$, образуют с меламином координационный полимер.

Ключевые слова: цинк, меламин, 2,6-диметилпиридин-3,5-дикарбоновая кислота, координационные полимер

NEW TWO-DIMENSIONAL COORDINATION POLYMER BASED ON MELAMINE AND ZINC SULFATE

D.V. Dzheparov, M.A. Popova, E.S. Denislamova

Department of Chemical Technology, Perm National Research Polytechnic University, Komsomolsky pr., 29, Perm, Perm region, Russian Federation, 614990
E-mail: katherin85@rambler.ru *, dima.dzeparov@mail.ru, vangoghvincent1853@gmail.com

Coordination polymers, due to their unique structure, can have a significant surface area, as well as a large pore volume, as a result of which they can be used as adsorbents for storing and separating various gases, catalysts and drugs for drug delivery, and also have magnetic properties, and are used in the field of magnetism. The use of melamine (1,3,5-triazine-2,4,6-triamine) as a

ligand for the creation of coordination polymers is not widely used due to its low solubility in organic compounds. However, the presence of amino groups in the structure of this compound, which are capable of forming hydrogen bonds, its molecular symmetry and the rigidity of the carbon skeleton provide significant opportunities for the creation of supramolecular structures. This work describes the synthesis of a new two-dimensional coordination polymer based on zinc sulfate $ZnSO_4$ and melamine - Zn-Mel. Melamine is poorly soluble in organic solvents, so a solvent system was selected. It was found that the addition of 2,6-dimethylpyridine-3,5-dicarboxylic acid (DPDA) to the reaction mixture increased the solubility of melamine. Since the state of the product is significantly influenced by synthesis parameters (temperature, solvent, pressure, time, molar ratio and the nature of the reactants), therefore, favorable conditions were selected for obtaining a crystalline product. The structure of the resulting compound was determined by X-ray diffraction analysis and IR spectroscopy. As a result of the research, a pale yellow crystalline product was obtained, the chemical composition of which is $(C_3H_7N_6)_2 \cdot Zn(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$. The structure of the resulting compound was established by X-ray diffraction analysis of a single crystal and IR spectroscopy. According to the data obtained, the structure of the molecule is a chain of cobalt sulfates, which, using intermolecular hydrogen bonds $-O \cdots H-N$, form a coordination polymer with melamine.

Keywords: zinc, melamine, 2,6-dimethylpyridine-3,5-dicarboxylic acid, coordination polymer

Для цитирования:

Джепаров Д.В., Попова М.А., Денисламова Е.С. Новый двухмерный координационный полимер на основе меламина и сульфата цинка. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2024. Т. LXVIII. № 3. С. 32–35. DOI: 10.6060/rcj.2024683.5.

For citation:

Dzheparov D.V., Popova M.A., Denislamova E.S. New two-dimensional coordination polymer based on melamine and zinc sulfate. *Ros. Khim. Zh.* 2024. V. 68. N 3. P. 32–35. DOI: 10.6060/rcj.2024683.5.

Все большее внимание исследователей полимерных соединений притягивают координационные полимеры, а именно металл-органические каркасные структуры (MOFs) [1-2]. За счет своей уникальной структуры MOFs могут иметь значительную площадь поверхности, а также большой объем пор. Благодаря этим свойствам они могут быть использованы как адсорбенты для хранения и разделения различных газов [3, 4], для катализа [5, 6] и для доставки лекарств [7, 8], а также обладать магнитными свойствами, и применяться в области магнетизма [9, 10].

Применение меламина как лиганда для синтеза координационных полимеров имеет ограниченное применение вследствие плохой растворимости в органических растворителях [11]. Однако, наличие в структуре молекулы аминогрупп, способных к образованию водородных связей, молекулярная симметрия и жесткость углеродного скелета (рис. 1) открывает большие возможности в построении супрамолекулярных структур.

В работе [12] упоминается синтез CoS-M на основе сульфата кобальта и меламина. Структура состоит из слоев цепей сульфата кобальта, в которых упакованы молекулы меламина за счет водородных связей (рис. 2).

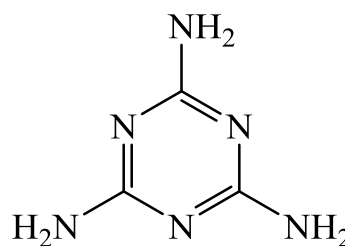


Рис. 1. Структурная формула лиганда, использованного для синтеза Zn-Mel

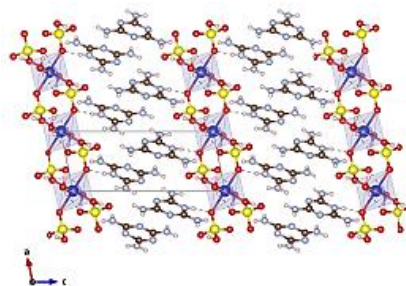


Рис. 2. Структура CoS-M на основе сульфата кобальта и меламина

Являясь по своей структуре и свойствам молекулярным магнитом, координационный полимер CoS-M обладает магнитными свойствами. Получение координационных полимеров на основе

меламина с другими катионами металлов в литературе не описано.

Основной задачей получения координационных полимеров является подбор параметров синтеза упорядоченной кристаллической структуры, для предотвращения образования соединений аморфной природы, непригодных для анализа и не обладающих целевыми свойствами. В зависимости от катиона металла, можно получать различные координационные полимеры [13–20].

В данной работе описана методика получения двухмерного координационного полимера на основе сульфата цинка $ZnSO_4$ и меламина. Меламин плохо растворим в органических растворителях, поэтому его растворяли в системе растворителей ДМФА (*N,N*-диметилформамид)/ CH_3OH в соотношении 1:2 в присутствии 2,6-диметилпиридин-3,5-дикарбоновой кислоты (ДПДК). Реакция, описывающая данный процесс представлена на рис. 3.

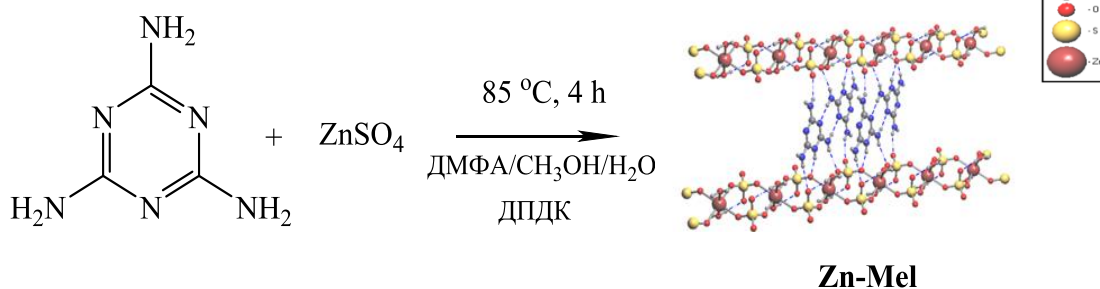


Рис. 3. Схема синтеза Zn-Mel

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В отдельных пробирках готовятся растворы меламина/ДПДК в системе растворителей ДМФА/ CH_3OH в соотношении 1:2 и сульфата цинка в воде. Для этого было взято 50 мг (0,256 ммоль) ДПДК и 32,3 мг (0,256 ммоль) меламина. Для полного растворения меламина к нему добавляют сначала 1 мл ДМФА, затем 2 мл метанола, после эту смесь нагревают на плитке и затем в нагретую смесь добавляют ДПДК. Полученную реакционную смесь нагревают до полного растворения меламина.

Для приготовления раствора сульфата цинка к 41,2 мг (0,256 ммоль) безводного сульфата цинка приливают 1 мл дистиллированной воды и подогревают на плитке до полного растворения.

Полученные растворы меламина и сульфата цинка сливают в один термостойкий флакон и нагревают 4 ч при температуре 85 °С. Через 4 ч реакционную смесь охлаждают со скоростью 0,5 °С/мин. В результате выпадают бледно-желтые кристаллы, которые отфильтровывают и промывают метанолом.

Продукт Zn-Mel нерастворим в воде, метаноле, ДМФА, ацетоне, толуоле, гексане и хлороформе.

Структура целевого продукта устанавливалась при помощи рентгеноструктурного анализа монокристалла (РСА) и показана на рис. 4.

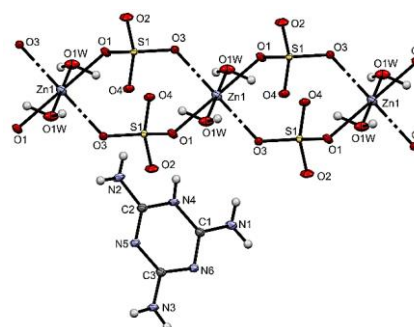


Рис. 4. Структура соединения Zn-Mel по данным РСА в тепловых эллипсоидах 30% вероятности

РСА выполнен на монокристалльном дифрактометре Xcalibur Ruby (Agilent Technologies) с CCD-детектором (MoK α -излучение, 295(2) К, ω -сканирование с шагом 1°). Поглощение учтено эмпирически с использованием алгоритма SCALE3 ABSPACK [21]. Структура расшифрована с помощью программы SHELXT [22] и уточнена полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов с помощью программы SHELXL [23] с графическим интерфейсом OLEX2 [24]. Атомы водорода уточнены независимо в изотропном приближении.

Соединение Zn-Mel: триклинная сингония, пространственная группа $P-1$, $(C_3H_7N_6)_2 \cdot Zn(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$, M 547,81, a 5,2909(11) Å, b 7,2897(11) Å, c 12,6236(16) Å, α 91,495(11)°, β 98,774(14)°, γ 110,479(17)°, V 449,11(14) Å³, Z 1, $d_{\text{выч}}$ 2,025 г/см³, μ 1,684 мм⁻¹. Окончательные параметры уточнения: R_1 0,0419 [для 1789 отражений с $I > 2\sigma(I)$], wR_2

0,1247 (для всех 2056 независимых отражений, R_{int} 0,0302), S 1,064.

ИК – спектр ν , cm^{-1} : 3375 (O – H), 3119 (N – H) валентные, 1692 (C = N) валентные, 1505 (N – H) деформационные, 1136 (S = O); 567, 620 (Zn – O).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Кустов Л. М., Куделина А. И., Исаева В. И. Журнал физической химии. 2019. Т. 93. № 12. С. 1763–1772. DOI: 10.1134/S004445371912015X. Kustov L.M., Kudelin A.I., Isaeva V.I. Russian Journal of Physical Chemistry A. 2019. V. 93. N 12. P. 2331–2339. DOI: 10.1134/S003602441912015X.
2. Динь Ван Так, Ву Тху Зуэн. Синтез металл-органической каркасной структуры Ni-MOF с использованием 2-метилимидазола и применение для адсорбции органических пигментов. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2024. Т. 67. Вып. 12. С. 33-38. Dinh Van Tac, Vu Thi Duyen. Synthesis of metal-organic framework Ni-MOF using 2-methylimidazole and application for adsorption of organic pigments. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2024. V. 67. N 12. P. 33-38. DOI: 10.6060/ivkkt.20246712.7062.
3. Li B., Wang H., Chen B. Microporous metal-organic frameworks for gas separation. Chem. Asian J. 2014. V. 9. P. 1474. DOI: 10.1002/asia.201400031.
4. Li J.-R., Kuppler R. J., Zhou H.-C. Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. Chem. Soc. Rev. 2009. V. 38. P. 1477. DOI: 10.1039/B802426J.
5. Zhang X., Huang Z., Ferrandon M., Yang D., Robison L., Li P., Wang T. C., Delferro M., Farha O. K. Catalytic Chemoselective Functionalization of Methane in a Metal-Organic Framework. Nat. Catal. 2018. V. 1. P. 356–362. DOI: 10.1038/s41929-018-0069-6.
6. Mon M., Rivero-Crespo M. A., Ferrando-Soria J., Vidal Moya A., Boronat M., Leyva-Perez A., Corma A., Hernandez-Garrido J. C., Lopez-Haro M., Calvino J. J., Ragazzon G., Credi A., Armentano D., Pardo E. Synthesis of Densely Packaged, Ultrasmall PtO₂ Clusters within a Thioether-Functionalized MOF: Catalytic Activity in Industrial Reactions at Low Temperature. Angew. Chem., Int. Ed. 2018. V. 57. P. 186–6191. DOI: 10.1002/anie.201801957.
7. Simon-Yarza T., Gimenez-Marques M., Mrimi R., Mielcarek A., Gref R., Horcajada P., Serre C., Couvreur P. A Smart Metal-Organic Framework Nanomaterial for Lung Targeting. Angew. Chem., Int. Ed. 2017. V. 56. P.15565–15569. DOI: 10.1002/anie.201707346.
8. Dong Z., Sun Y., Chu J., Zhang X., Deng H. Multivariate Metal-Organic Frameworks for Dialing-in the Binding and Programming the Release of Drug Molecules. J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. P. 14209–14216. DOI: 10.1021/jacs.7b07392.
9. Li W., Sun L., Qi J., Jarillo-Herrero P., Dinca M., Li J. High temperature ferromagnetism in π -conjugated two-dimensional metalorganic frameworks. Chem. Sci. 2017. V. 8. P. 2859–2867. DOI: 10.1039/C6SC05080H/.
10. Pedersen K. S., Perlepe P., Aubrey M. L., Woodruff D. N., Reyes-Lillo S. E., Reinholdt A., Voigt L., Li Z., Borup K., Rouziers M., Samohvalov D., Wilhelm F., Rogalev A., Neaton J. B., Long J. R., Clerac R. Formation of the layered conductive magnet CrCl₂(pyrazine)₂ through redox-active coordination chemistry. Nat. Chem. 2018. V. 10. P. 1056–1061. DOI: 10.1038/s41557-018-0107-7.
11. Glowacz-Czerwonka D. Prospects of using melamine solutions in reactive solvents in polymer technology. Chemik. 2013. V. 67. P. 289–300.
12. Ignacio Bernabé Virseda, Shiraz Ahmed Siddiqui, Alexander Prado-Roller, Michael Eisterer, Hidetsugu Shiozawa. A Novel Molecular Assembly of a Cobalt–Sulfate Coordination Polymer and Melamine: A Manifestation of Magnetic Anisotropy. ACS Omega. 2023. V. 8. N. 3. P. 3493–3500. DOI: 10.1021/acsomega.2c07556.
13. Zhou X.-X., Liu M.-S., Lin X.-M., Fang H.-C., Chen J.-Q., Yang D.-Q., Cai Y.-P. Construction of three low dimensional Zn(II) complexes based on different organic-carboxylic acids. Inorganica Chimica Acta. 2009. N 362. P. 1441–1447. DOI: 10.1016/j.ica.2008.07.015.
14. Моисеева К.Е., Головашиова Е.С., Агеева Т.А., Коифман О.И. Микроволновой синтез металлоорганических координационных полимеров на основе металлокомплексов фталоцианинов. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2021. Т. LXV. № 2. С. 55–66. Moiseeva K. E., Golovashova E. S., Ageeva T. A., Kojfman O. I. Microwave synthesis of organometallic coordination polymers based on carboxyphenylporphyrinates of metals. Ros. Khim. Zh. 2021. V. LXV. N 2. P. 55–66. DOI: 10.6060/rcj.2021652.5.
15. Huang K., He Y., Wang D., Pan W., Hu C. [Cd(mpdcc)]: A novel five-connected 3-D zeolite-like framework with intersecting helical chains in diamondoid net of Cd^{II} (mpdc = 2,6-dimethylpyridine-3,5-dicarboxylate). Journal of Molecular Structure. 2007. N 832. P. 146–149. DOI:10.1016/j.molstruc.2006.08.023.
16. Peng D.-Q., Zhang M.-X., Chen X., Zhu Y., Yang S.-S. A 2-D Pb II coordination polymer constructed by 2,6-dimethylpyridine-3,5-dicarboxylic acid. Jiegou Huaxue. 2012. V. 31. P. 829-834.
17. Zhang H.-K., Du Y.-H., Jiang T., Li B.-Y., Hou G.-F. Poly[bis(μ -2,6-dimethylpyridinium-3,5-dicarboxylato- κ^2 O³:O⁵)copper(II)]. Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online. 2008. V. 64. N 12. P. 1510. DOI:10.1107/s1600536808035873.
18. Ranjbar M., Taher M.A. Preparation of Ni-metal organic framework-74 nanospheres by hydrothermal method for SO₂ gas adsorption. J. Porous. Mater. 2016. V. 23. P. 1249–1254. DOI 10.1007/s10934-016-0183-2.
19. Ranjbar M., Taher M. A., Sam A. Facile hydrothermal synthesis of manganese-metal organic framework nanostructures in the presence of various organic ligands for SO₂ and CO₂ gas adsorption. Journal of Porous Materials. 2015. V. 23. P. 375–380. DOI 10.1007/s10934-015-0090-y.
20. Banerjee D., Finkelstein J., Smirnov A., Forster P. M., Borkowski L. A., Teat S. J., Parise J. B. Synthesis and structural characterization of magnesium based coordination networks in different solvents. Cryst. Growth Des. 2011. V.11. N 6. P. 2572–2579. dx.doi.org/10.1021/cg200327y.
21. CrysAlisPro, Rigaku Oxford Diffraction. 2022. Version 1.171.42.74a.
22. Sheldrick G.M. SHELXT– Integrated space-group and crystal structure determination. Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv. 2015. V. 71. P. 3–8. DOI 10.1107/S2053273314026370.
23. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem. 2015. V. 71. P. 3–8. DOI 10.1107/S2053229614024218.
24. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. J. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339–341. DOI 10.1107/S0021889808042726.

Поступила в редакцию (Received) 12.02.2024

Принята к опубликованию (Accepted) 18.04.2024