

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 244527 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **439911**

(22) Data zgłoszenia: **2021.12.20**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.06.26 BUP 26/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.02.05 WUP 06/2024**

(51) MKP:

C07F 1/08 (2006.01)

C07C 279/14 (2006.01)

C08G 83/00 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

AGNIESZKA WOJCIECHOWSKA, Wrocław, PL

JAN JANCZAK, Wrocław, PL

MARIA KORABIK, Wrocław, PL

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Katarzyna Paprzycka,
Wrocław, PL**

(54) Tytuł:

**Krystaliczna forma polimeru koordynacyjnego poli-bis(L-arginina)octaazydotetramiedź(II)
hydrat ¼ oraz sposób jej wytwarzania**

PL 244527 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest krystaliczna forma polimeru koordynacyjnego poli-bis(L-arginina)octaazydotetramiedź(II) hydrat $\frac{1}{4}$ znajdująca zastosowanie jako materiał magnetyczny o właściwościach antyferromagnetycznych.

Przedmiotem wynalazku jest również sposób wytwarzania krystalicznej formy polimeru koordynacyjnego poli-bis(L-arginina)octaazydotetramiedź(II) hydrat $\frac{1}{4}$.

Nie jest znany z literatury przedmiotu wzór oraz sposób wytwarzania krystalicznej formy polimeru koordynacyjnego poli-bis(L-arginina)octaazydotetramiedź(II) hydrat $\frac{1}{4}$.

Efektywne sposoby syntezy materiałów magnetycznych, a szczególnie materiałów zaliczanych do molekularnych materiałów magnetycznych, jest dużym wyzwaniem dla współczesnego świata nauki. Rozwój takich materiałów wymaga również bardzo dobrej charakterystyki właściwości strukturalnych i fizycznych. Do tej pory w grupie magnesów molekularnych znane są magnesy: cząsteczkowe, jednołańcuchowe, z przejściem spinowym, ze skrzyżowanymi spinów, ze szkłem spinowym czy foto i termicznie indukowane. Powyższe magnesy są szeroko badane głównie ze względu na ich zastosowanie w rozwoju powszechnie dostępnych magnetycznych urządzeń pamięci oraz głowic odczytu opartych na zaworach spinowych lub magnetycznych złączach tunelowych.

Pośród wielu ligandów mostkujących, aniony azydkowe (N_3^-) odgrywa ważną rolę w projektowaniu i syntezie materiałów magnetycznych, ponieważ mogą pośredniczyć w silnym sprzężeniu między metalicznymi centrami magnetycznymi. Jako ligand, azydok wykazuje wiele różnych rodzajów mostkowania, w tym $\mu_{1,1}$ - N_3 (end-on, EO) i $\mu_{1,3}$ - N_3 (end-to-end, EE) oraz $\mu_{1,1,3}$ - N_3 , $\mu_{1,1,1}$ - N_3 , $\mu_{1,1,1,1}$ - N_3 , $\mu_{1,1,2,2}$ - N_3 i $\mu_{1,1,1,3,3,3}$ - N_3 . Tak różnorodne sposoby koordynacji jonów metali prowadzą do tworzenia związków metaloazydkowych o różnej architekturze i interesujących właściwościach magnetycznych.

Niezwykłe właściwości magnetyczne związków koordynacyjnych są funkcją skoordynowanych mostków azydkowych. W dwu-mostkowych związkach koordynacyjnych z jednym bardziej symetrycznym mostkiem azydowym typu end-on, między jonami metali występują silnie oddziaływania ferro-magnetyczne. Związki koordynacyjne z asymetrycznym mostkiem azydowym typu end-on są rzadkie, a interakcja między centrami metali jest słaba do umiarkowanie silnego typu ferro-magnetycznego. Natomiast gdy występuje jeden lub więcej symetrycznych mostków azydkowych, oddziaływania są silnie antyferromagnetyczne. W związkach zawierających mostki azydkowe typu end-to-end z krótkimi i długimi wiązaniami Cu- N_{azide} , oddziaływania między centrami metalicznymi są albo znikome, albo bardzo słabo antyferromagnetyczne.

Istotą rozwiązania według wynalazku jest krystaliczna forma polimeru koordynacyjnego poli-bis(L-arginina)octaazydotetramiedź(II) hydrat $\frac{1}{4}$ o wzorze 1.

Sposób wytwarzania krystalicznej formy związku koordynacyjnego poli-bis(L-arginina)octaazydotetramiedź(II) hydrat $\frac{1}{4}$ o wzorze 1 polega na tym, że jedną część molową uwodnionej soli miedzi (II) rozpuszcza się w wodzie i poddaje się reakcji z jedną częścią molową wodnego roztworu L-argininy. Powstałą mieszaninę poddaje się reakcji z jedną lub dwoma lub trzema częściami molowymi wodnego roztworu KN_3 . Klarowną mieszaninę pozostawia się do powolnego odparowywania w temperaturze pokojowej. Po minimum 1 dniu otrzymuje się krystaliczną formę polimeru związku koordynacyjnego poli-bis(L-arginina)octaazydotetramiedź(II) hydrat $\frac{1}{4}$ o wzorze 1.

Korzystnie reakcję prowadzi się na mieszadle magnetycznym przy ciągłym mieszaniu.

Korzystnie, gdy stosuje się uwodnioną sól miedzi (II) wybraną z grupy: $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ lub $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ lub $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ lub $Cu(HCOO)_2$ lub $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$.

Korzystnie, gdy stosunek molowy stechiometryczny Cu(II):L-Arg: KN_3 wynosi odpowiednio 1:1:1 lub 1:1:2 lub 1:1:3.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest bliżej w przykładach wykonania, wzorem 1 oraz na rysunku na którym:

fig. 1 przedstawia budowę asymetrycznej jednostki koordynacyjnej polimerowego związku koordynacyjnego poli-bis(L-arginina)octaazydotetramiedź(II) hydrat $\frac{1}{4}$,

fig. 2 przedstawia budowę jednowymiarowego (1D) łańcucha polimerowego w którym jednostki koordynacyjne $[Cu_4(N,O-L-Arg)_2(\mu_{1,1}-N_3)_8]$ są połączone mostkami azydkowymi N_3 , typu (μ -1,1),

fig. 3 przedstawia dyfraktogram polimerowego związku koordynacyjnego poli-bis(L-arginina)octaazydotetramiedź(II) hydrat $\frac{1}{4}$ wygenerowany na podstawie danych pomiarowych pojedynczego kryształu,

fig. 4 przedstawia dyfraktogram polimerowego związku koordynacyjnego poli-bis(L-arginina)octaazydotetramiedź(II) hydrat $\frac{1}{4}$ wygenerowany na podstawie danych pomiarowych próbki utartych kryształów,

fig. 5 przedstawia widmo FT-IR polimerowego związku koordynacyjnego poli-bis(L-arginina)octaazydotetramiedź(II) hydrat $\frac{1}{4}$ oraz L-argininy i KN_3 ,

fig. 6 przedstawia temperaturową zależność podatności molowej, przeliczonej na jedno centrum Cu(II) , dla polimerowego związku koordynacyjnego poli-bis(L-arginina)octaazydotetramiedź(II) hydrat $\frac{1}{4}$,

fig. 7 przedstawia temperaturową zależność iloczynu podatności molowej i temperatury, w przeliczeniu na jedno centrum miedziowe. Moment magnetyczny w przeliczeniu na jedno centrum Cu(II) w temperaturze pokojowej wynosi 2,05 M.B. i wartość ta utrzymuje się do temperatury ok. 55 K, potem gwałtownie spada do wartości 0.35 w 1.8 K.

Przykład 1

Sposób otrzymywania krystalicznej formy polimerowego związku koordynacyjnego poli-bis(L-arginina)octaazydotetramiedź(II) hydrat $\frac{1}{4}$ o wzorze 1, $\{[\text{Cu}_4(\text{N},\text{O-L-Arg})_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_8]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$.

Sól $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$: stosunek molowy reagentów $\text{CuCl}_2\text{:L-Arg:KN}_3$ 1:1:1

W temperaturze pokojowej rozpuszcza się 0,1704 g (1 mmol) dihydratu chlorku miedzi (II) w 10 ml H_2O . Następnie rozpuszcza się 0,1722 g (1 mmol) L-argininy w 10 ml H_2O oraz rozpuszcza się 0,081 g (1 mmol) KN_3 w 10 ml H_2O . Do wodnego roztworu dihydratu chlorku miedzi (II) dodaje się kroplami przy ciągłym mieszaniu wodny roztwór L-argininy (L-Arg). Powstałą mieszaninę koloru ciemnozielonego miesza się na mieszadle magnetycznym przez 20 minut. Do otrzymanej mieszaniny dodaje się kroplami przy ciągłym mieszaniu wodny roztwór KN_3 . Tak powstałą mieszaninę pozostawia się w temperaturze pokojowej do powolnego odparowania. Po minimum 4 dniach otrzymuje się brązowe kryształy polimerowego związku koordynacyjnego poli-bis(L-arginina)octaazydotetramiedź(II) hydrat $\frac{1}{4}$ o wzorze 1, które odsącza się, przemywa wodą i suszy na powietrzu w temperaturze pokojowej. Strukturę kryształu potwierdza rentgenowska analiza strukturalna.

Przykład 2

Sposób otrzymywania krystalicznej formy polimerowego związku koordynacyjnego poli-bis(L-arginina)octaazydotetramiedź(II) hydrat $\frac{1}{4}$ o wzorze 1, $\{[\text{Cu}_4(\text{N},\text{O-L-Arg})_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_8]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$.

Sól $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$: stosunek molowy reagentów $\text{CuCl}_2\text{:L-Arg:KN}_3$ 1:1:2

W temperaturze pokojowej rozpuszcza się 0,1704 g (1 mmol) dihydratu chlorku miedzi (II) w 10 ml H_2O . Następnie rozpuszcza się 0,1722 g (1 mmol) L-argininy w 10 ml H_2O oraz rozpuszcza się 0,162 g (2 mmol) KN_3 w 10 ml H_2O . Do wodnego roztworu dihydratu chlorku miedzi (II) dodaje się kroplami przy ciągłym mieszaniu wodny roztwór L-argininy (L-Arg). Powstałą mieszaninę koloru ciemnozielonego miesza się na mieszadle magnetycznym przez 20 minut. Do otrzymanej mieszaniny dodaje się kroplami przy ciągłym mieszaniu wodny roztwór KN_3 . Tak powstałą mieszaninę pozostawia się w temperaturze pokojowej do powolnego odparowania. Po minimum 2 dniach otrzymuje się brązowe kryształy polimerowego związku koordynacyjnego poli-bis(L-arginina)octaazydotetramiedź(II) hydrat $\frac{1}{4}$ o wzorze 1, które odsącza się, przemywa wodą i suszy na powietrzu w temperaturze pokojowej. Strukturę kryształu potwierdza rentgenowska analiza strukturalna.

Przykład 3

Sposób otrzymywania krystalicznej formy polimerowego związku koordynacyjnego poli-bis(L-arginina)octaazydotetramiedź(II) hydrat $\frac{1}{4}$ o wzorze 1, $\{[\text{Cu}_4(\text{N},\text{O-L-Arg})_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_8]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$.

Sól $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$: stosunek molowy reagentów $\text{CuCl}_2\text{:L-Arg:KN}_3$ 1:1:3

W temperaturze pokojowej rozpuszcza się 0,1704 g (1 mmol) dihydratu chlorku miedzi (II) w 10 ml H_2O . Następnie rozpuszcza się 0,1722 g (1 mmol) L-argininy w 10 ml H_2O oraz rozpuszcza się 0,243 g (3 mmol) KN_3 w 10 ml H_2O . Do wodnego roztworu dihydratu chlorku miedzi (II) dodaje się kroplami przy ciągłym mieszaniu wodny roztwór L-argininy (L-Arg). Powstałą mieszaninę koloru ciemnozielonego miesza się na mieszadle magnetycznym przez 20 minut. Do otrzymanej mieszaniny dodaje się kroplami przy ciągłym mieszaniu wodny roztwór KN_3 . Tak powstałą mieszaninę pozostawia się w temperaturze pokojowej do powolnego odparowania. Po minimum 1 dniu otrzymuje się brązowe kryształy polimerowego związku koordynacyjnego poli-bis(L-arginina)octaazydotetramiedź(II) hydrat $\frac{1}{4}$ o wzorze 1, które odsącza się, przemywa wodą i suszy na powietrzu w temperaturze pokojowej. Strukturę kryształu potwierdza rentgenowska analiza strukturalna.

Przykład 4

Sposób otrzymywania krystalicznej formy polimerowego związku koordynacyjnego poli-bis(L-arginina)octaazydotetramiedź(II) hydrat $\frac{1}{4}$ o wzorze 1, $\{[\text{Cu}_4(\text{N},\text{O}-\text{L}-\text{Arg})_2(\mu_{1,1}-\text{N}_3)_8]-4\text{H}_2\text{O}\}_n$.

Sól $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; stosunek molowy reagentów $\text{CuSO}_4:\text{L}-\text{Arg}:\text{KN}_3$ 1:1:1

W temperaturze pokojowej rozpuszcza się 0,2495 g (1 mmol) pentahydratu siarczan(VI) miedzi (II) w 10 ml H_2O . Następnie rozpuszcza się 0,1722 g (1 mmol) L-argininy w 10 ml H_2O oraz rozpuszcza się 0,081 g (1 mmol) KN_3 w 10 ml H_2O . Do wodnego roztworu pentahydratu siarczan(VI) miedzi (II) dodaje się kroplami przy ciągłym mieszaniu wodny roztwór L-argininy (L-Arg). Powstałą mieszaninę koloru ciemnozielonego miesza się na mieszadle magnetycznym przez 20 minut. Do otrzymanej mieszaniny dodaje się kroplami przy ciągłym mieszaniu wodny roztwór KN_3 . Tak powstałą mieszaninę pozostawia się w temperaturze pokojowej do powolnego odparowania. Po minimum 4 dniach otrzymuje się brązowe kryształy polimerowego związku koordynacyjnego poli-bis(L-arginina)octaazydotetramiedź(II) hydrat $\frac{1}{4}$ o wzorze 1, które odsącza się, przemywa wodą i suszy na powietrzu w temperaturze pokojowej. Strukturę kryształu potwierdza rentgenowska analiza strukturalna.

Przykład 5

Sposób otrzymywania krystalicznej formy polimerowego związku koordynacyjnego poli-bis(L-arginina)octaazydotetramiedź(II) hydrat $\frac{1}{4}$ o wzorze 1, $\{[\text{Cu}_4(\text{N},\text{O}-\text{L}-\text{Arg})_2(\mu_{1,1}-\text{N}_3)_8]-4\text{H}_2\text{O}\}_n$.

Sól $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; stosunek molowy reagentów $\text{CuSO}_4:\text{L}-\text{Arg}:\text{KN}_3$ 1:1:2

W temperaturze pokojowej rozpuszcza się 0,2495 g (1 mmol) pentahydratu siarczan(VI) miedzi(II) w 10 ml H_2O . Następnie rozpuszcza się 0,1722 g (1 mmol) L-argininy w 10 ml H_2O oraz rozpuszcza się 0,162 g (2 mmol) KN_3 w 10 ml H_2O . Do wodnego roztworu pentahydratu siarczan(VI) miedzi (II) dodaje się kroplami przy ciągłym mieszaniu wodny roztwór L-argininy (L-Arg). Powstałą mieszaninę koloru ciemnozielonego miesza się na mieszadle magnetycznym przez 20 minut. Do otrzymanej mieszaniny dodaje się kroplami przy ciągłym mieszaniu wodny roztwór KN_3 . Tak powstałą mieszaninę pozostawia się w temperaturze pokojowej do powolnego odparowania. Po minimum 2 dniach otrzymuje się brązowe kryształy polimerowego związku koordynacyjnego poli-bis(L-arginina)octaazydotetra miedź(II) hydrat $\frac{1}{4}$ o wzorze 1, które odsącza się, przemywa wodą i suszy na powietrzu w temperaturze pokojowej. Strukturę kryształu potwierdza rentgenowska analiza strukturalna.

Przykład 6

Sposób otrzymywania krystalicznej formy polimerowego związku koordynacyjnego poli-bis(L-arginina)octaazydotetramiedź(II) hydrat $\frac{1}{4}$ o wzorze 1, $\{[\text{Cu}_4(\text{N},\text{O}-\text{L}-\text{Arg})_2(\mu_{1,1}-\text{N}_3)_8]-4\text{H}_2\text{O}\}_n$.

Sól $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; stosunek molowy reagentów $\text{Cu}_5\text{O}_4:\text{L}-\text{Arg}:\text{KN}_3$ 1:1:3

W temperaturze pokojowej rozpuszcza się 0,2495 g (1 mmol) pentahydratu siarczan(VI) miedzi (II) w 10 ml H_2O . Następnie rozpuszcza się 0,1722 g (1 mmol) L-argininy w 10 ml H_2O oraz rozpuszcza się 0,243 g (3 mmol) KN_3 w 10 ml H_2O . Do wodnego roztworu pentahydratu siarczan(VI) miedzi (II) dodaje się kroplami przy ciągłym mieszaniu wodny roztwór L-argininy (L-Arg). Powstałą mieszaninę koloru ciemnozielonego miesza się na mieszadle magnetycznym przez 20 minut. Do otrzymanej mieszaniny dodaje się kroplami przy ciągłym mieszaniu wodny roztwór KN_3 . Tak powstałą mieszaninę pozostawia się w temperaturze pokojowej do powolnego odparowania. Po minimum 1 dniu otrzymuje się brązowe kryształy polimerowego związku koordynacyjnego poli-bis(L-arginina)octaazydotetramiedź(II) hydrat $\frac{1}{4}$ o wzorze 1, które odsącza się, przemywa wodą i suszy na powietrzu w temperaturze pokojowej. Strukturę kryształu potwierdza rentgenowska analiza strukturalna.

Przykład 7

Sposób otrzymywania krystalicznej formy polimerowego związku koordynacyjnego poli-bis(L-arginina)octaazydotetramiedź(II) hydrat $\frac{1}{4}$ o wzorze 1, $\{[\text{Cu}_4(\text{N},\text{O}-\text{L}-\text{Arg})_2(\mu_{1,1}-\text{N}_3)_8]-4\text{H}_2\text{O}\}_n$.

Sól $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; stosunek molowy reagentów $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2:\text{L}-\text{Arg}:\text{KN}_3$ 1:1:1

W temperaturze pokojowej rozpuszcza się 0,2416 g (1 mmol) trihydratu azotanu(V) miedzi (II) w 10 ml H_2O . Następnie rozpuszcza się 0,1722 g (1 mmol) L-argininy w 10 ml H_2O oraz rozpuszcza się 0,081 g (1 mmol) KN_3 w 10 ml H_2O . Do wodnego roztworu trihydratu azotanu(V) miedzi (II) dodaje się kroplami przy ciągłym mieszaniu wodny roztwór L-argininy (L-Arg). Powstałą mieszaninę koloru ciemnozielonego miesza się na mieszadle magnetycznym przez 20 minut. Do otrzymanej mieszaniny dodaje się kroplami przy ciągłym mieszaniu wodny roztwór KN_3 . Tak powstałą mieszaninę pozostawia się w temperaturze pokojowej do powolnego odparowania. Po minimum 4 dniach otrzymuje się brązowe kryształy polimerowego związku koordynacyjnego poli-bis(L-arginina)octaazydotetramiedź(II) hydrat $\frac{1}{4}$ o wzorze 1, które odsącza się, przemywa wodą i suszy na powietrzu w temperaturze pokojowej. Strukturę kryształu potwierdza rentgenowska analiza strukturalna.

Przykład 8

Sposób otrzymywania krystalicznej formy polimerowego związku koordynacyjnego poli-bis(L-arginina)octaazydotetramiedź(II) hydrat $\frac{1}{4}$ o wzorze 1, $\{[Cu_4(N,O-L-Arg)_2(\mu_{1,1}-N_3)_8] \cdot 4H_2O\}_n$.

Sól $Cu(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$; stosunek molowy reagentów $Cu(NO_3)_2:L-Arg:KN_3$ 1:1:2

W temperaturze pokojowej rozpuszcza się 0,2416 g (1 mmol) trihydratu azotanu(V) miedzi (II) w 10 ml H_2O . Następnie rozpuszcza się 0,1722 g (1 mmol) L-argininy w 10 ml H_2O oraz rozpuszcza się 0,162 g (2 mmol) KN_3 w 10 ml H_2O . Do wodnego roztworu trihydratu azotanu(V) miedzi(II) dodaje się kroplami przy ciągłym mieszaniu wodny roztwór L-argininy (L-Arg). Powstałą mieszaninę koloru ciemnozielonego miesza się na mieszadle magnetycznym przez 20 minut. Do otrzymanej mieszaniny dodaje się kroplami przy ciągłym mieszaniu wodny roztwór KN_3 . Tak powstałą mieszaninę pozostawia się w temperaturze pokojowej do powolnego odparowania. Po minimum 2 dniach otrzymuje się brązowe kryształy polimerowego związku koordynacyjnego poli-bis(L-arginina)octaazydotetramiedź(II) hydrat $\frac{1}{4}$ wzorze 1, które odsącza się, przemywa wodą i suszy na powietrzu w temperaturze pokojowej. Strukturę kryształu potwierdza rentgenowska analiza strukturalna.

Przykład 9

Sposób otrzymywania krystalicznej formy polimerowego związku koordynacyjnego poli-bis(L-arginina)octaazydotetramiedź(II) hydrat $\frac{1}{4}$ o wzorze 1, $\{[Cu_4(N,O-L-Arg)_2(\mu_{1,1}-N_3)_8] \cdot 4H_2O\}_n$.

Sól $Cu(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$; stosunek molowy reagentów $Cu(NO_3)_2:L-Arg:KN_3$ 1:1:3

W temperaturze pokojowej rozpuszcza się 0,2416 g (1 mmol) trihydratu azotanu(V) miedzi (II) w 10 ml H_2O . Następnie rozpuszcza się 0,1722 g (1 mmol) L-argininy w 10 ml H_2O oraz rozpuszcza się 0,243 g (3 mmol) KN_3 w 10 ml H_2O . Do wodnego roztworu trihydratu azotanu(V) miedzi (II) dodaje się kroplami przy ciągłym mieszaniu wodny roztwór L-argininy (L-Arg). Powstałą mieszaninę koloru ciemnozielonego miesza się na mieszadle magnetycznym przez 20 minut. Do otrzymanej mieszaniny dodaje się kroplami przy ciągłym mieszaniu wodny roztwór KN_3 . Tak powstałą mieszaninę pozostawia się w temperaturze pokojowej do powolnego odparowania. Po minimum 1 dniu otrzymuje się brązowe kryształy polimerowego związku koordynacyjnego poli-bis(L-arginina)octaazydotetramiedź(II) hydrat $\frac{1}{4}$ o wzorze 1, które odsącza się, przemywa wodą i suszy na powietrzu w temperaturze pokojowej. Strukturę kryształu potwierdza rentgenowska analiza strukturalna.

Przykład 10

Sposób otrzymywania krystalicznej formy polimerowego związku koordynacyjnego poli-bis(L-arginina)octaazydotetramiedź(II) hydrat $\frac{1}{4}$ o wzorze 1, $\{[Cu_4(N,O-L-Arg)_2(\mu_{1,1}-N_3)_8] \cdot 4H_2O\}_n$.

Sól $Cu(HCOO)_2$; stosunek molowy reagentów $Cu(HCOO)_2:L-Arg:KN_3$ 1:1:1

W temperaturze pokojowej rozpuszcza się 0,1535 g (1 mmol) mrówczanu miedzi (II) w 10 ml H_2O . Następnie rozpuszcza się 0,1722 g (1 mmol) L-argininy w 10 ml H_2O oraz rozpuszcza się 0,081 g (1 mmol) KN_3 w 10 ml H_2O . Do wodnego roztworu mrówczanu miedzi (II) dodaje się kroplami przy ciągłym mieszaniu wodny roztwór L-argininy (L-Arg). Powstałą mieszaninę koloru ciemnozielonego miesza się na mieszadle magnetycznym przez 20 minut. Do otrzymanej mieszaniny dodaje się kroplami przy ciągłym mieszaniu wodny roztwór KN_3 . Tak powstałą mieszaninę pozostawia się w temperaturze pokojowej do powolnego odparowania. Po minimum 4 dniach otrzymuje się brązowe kryształy polimerowego związku koordynacyjnego poli-bis(L-arginina)octaazydotetramiedź(II) hydrat $\frac{1}{4}$ o wzorze 1, które odsącza się, przemywa wodą i suszy na powietrzu w temperaturze pokojowej. Strukturę kryształu potwierdza rentgenowska analiza strukturalna.

Przykład 11

Sposób otrzymywania krystalicznej formy polimerowego związku koordynacyjnego poli-bis(L-arginina)octaazydotetramiedź(II) hydrat $\frac{1}{4}$ o wzorze 1, $\{[Cu_4(N,O-L-Arg)_2(\mu_{1,1}-N_3)_8] \cdot 4H_2O\}_n$.

Sól $Cu(HCOO)_2$; stosunek molowy reagentów $Cu(HCOO)_2:L-Arg:KN_3$ 1:1:2

W temperaturze pokojowej rozpuszcza się 0,1535 g (1 mmol) mrówczanu miedzi (II) w 10 ml H_2O . Następnie rozpuszcza się 0,1722 g (1 mmol) L-argininy w 10 ml H_2O oraz rozpuszcza się 0,162 g (2 mmol) KN_3 w 10 ml H_2O . Do wodnego roztworu mrówczanu miedzi(II) dodaje się kroplami przy ciągłym mieszaniu wodny roztwór L-argininy (L-Arg). Powstałą mieszaninę koloru ciemnozielonego miesza się na mieszadle magnetycznym przez 20 minut. Do otrzymanej mieszaniny dodaje się kroplami przy ciągłym mieszaniu wodny roztwór KN_3 . Tak powstałą mieszaninę pozostawia się w temperaturze pokojowej do powolnego odparowania. Po minimum 2 dniach otrzymuje się brązowe kryształy polimerowego związku koordynacyjnego poli-bis(L-arginina)octaazydotetramiedź(II) hydrat $\frac{1}{4}$ o wzorze 1, które odsącza się, przemywa wodą i suszy na powietrzu w temperaturze pokojowej. Strukturę kryształu potwierdza rentgenowska analiza strukturalna.

Przykład 12

Sposób otrzymywania krystalicznej formy polimerowego związku koordynacyjnego poli-bis(L-arginina)octaazydotetramiedź(II) hydrat $\frac{1}{4}$ o wzorze 1, $\{[Cu_4(N,O-L-Arg)_2(\mu_{1,1}-N_3)_8] \cdot 4H_2O\}_n$.

Sól $Cu(HCOO)_2$; stosunek molowy reagentów $Cu(HCOO)_2:L-Arg:KN_3$ 1:1:3

W temperaturze pokojowej rozpuszcza się 0,1535 g (1 mmol) mrówczanu miedzi (II) w 10 ml H_2O . Następnie rozpuszcza się 0,1722 g (1 mmol) L-argininy w 10 ml H_2O oraz rozpuszcza się 0,243 g (3 mmol) KN_3 w 10 ml H_2O . Do wodnego roztworu mrówczanu miedzi (II) dodaje się kroplami przy ciągłym mieszaniu wodny roztwór L-argininy (L-Arg). Powstałą mieszaninę koloru ciemnozielonego miesza się na mieszadle magnetycznym przez 20 minut. Do otrzymanej mieszaniny dodaje się kroplami przy ciągłym mieszaniu wodny roztwór KN_3 . Tak powstałą mieszaninę pozostawia się w temperaturze pokojowej do powolnego odparowania. Po minimum 1 dniu otrzymuje się brązowe kryształy polimerowego związku koordynacyjnego poli-bis(L-arginina)octaazydotetramiedź(II) hydrat $\frac{1}{4}$ o wzorze 1, które odsącza się, przemywa wodą i suszy na powietrzu w temperaturze pokojowej. Strukturę kryształu potwierdza rentgenowska analiza strukturalna.

Przykład 13

Sposób otrzymywania krystalicznej formy polimerowego związku koordynacyjnego poli-bis(L-arginina)octaazydotetramiedź(II) hydrat $\frac{1}{4}$ o wzorze 1, $\{[Cu_4(N,O-L-Arg)_2(\mu_{1,1}-N_3)_8] \cdot 4H_2O\}_n$.

Sól $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$; stosunek molowy reagentów $Cu(CH_3COO)_2:L-Arg:KN_3$ 1:1:1

W temperaturze pokojowej rozpuszcza się 0,1995 g (1 mmol) hydratu octanu miedzi (II) w 10 ml H_2O . Następnie rozpuszcza się 0,1722 g (1 mmol) L-argininy w 10 ml H_2O oraz rozpuszcza się 0,081 g (1 mmol) KN_3 w 10 ml H_2O . Do wodnego roztworu hydratu octanu miedzi (II) dodaje się kroplami przy ciągłym mieszaniu wodny roztwór L-argininy (L-Arg). Powstałą mieszaninę koloru ciemnozielonego miesza się na mieszadle magnetycznym przez 20 minut. Do otrzymanej mieszaniny dodaje się kroplami przy ciągłym mieszaniu wodny roztwór KN_3 . Tak powstałą mieszaninę pozostawia się w temperaturze pokojowej do powolnego odparowania. Po minimum 4 dniach otrzymuje się brązowe kryształy polimerowego związku koordynacyjnego poli-bis(L-arginina)octaazydotetramiedź(II) hydrat $\frac{1}{4}$ o wzorze 1, które odsącza się, przemywa wodą i suszy na powietrzu w temperaturze pokojowej. Strukturę kryształu potwierdza rentgenowska analiza strukturalna.

Przykład 14

Sposób otrzymywania krystalicznej formy polimerowego związku koordynacyjnego poli-bis(L-arginina)octaazydotetramiedź(II) hydrat $\frac{1}{4}$ o wzorze 1, $\{[Cu_2(N,O-L-Arg)_2(\mu_{1,1}-N_3)_8] \cdot 4H_2O\}_n$.

Sól $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$; stosunek molowy reagentów $Cu(CH_3COO)_2:L-Arg:KN_3$ 1:1:2

W temperaturze pokojowej rozpuszcza się 0,1995 g (1 mmol) hydratu octanu miedzi (II) w 10 ml H_2O . Następnie rozpuszcza się 0,1722 g (1 mmol) L-argininy w 10 ml H_2O oraz rozpuszcza się 0,162 g (2 mmol) KN_3 w 10 ml H_2O . Do wodnego roztworu hydratu octanu miedzi (II) dodaje się kroplami przy ciągłym mieszaniu wodny roztwór L-argininy (L-Arg). Powstałą mieszaninę koloru ciemnozielonego miesza się na mieszadle magnetycznym przez 20 minut. Do otrzymanej mieszaniny dodaje się kroplami przy ciągłym mieszaniu wodny roztwór KN_3 . Tak powstałą mieszaninę pozostawia się w temperaturze pokojowej do powolnego odparowania. Po minimum 2 dniach otrzymuje się brązowe kryształy polimerowego związku koordynacyjnego poli-bis(L-arginina)octaazydotetramiedź(II) hydrat $\frac{1}{4}$ o wzorze 1, które odsącza się, przemywa wodą i suszy na powietrzu w temperaturze pokojowej. Strukturę kryształu potwierdza rentgenowska analiza strukturalna.

Przykład 15

Sposób otrzymywania krystalicznej formy polimerowego związku koordynacyjnego poli-bis(L-arginina)octaazydotetramiedź(II) hydrat $\frac{1}{4}$ o wzorze 1, $\{[Cu_4(N,O-L-Arg)_2(\mu_{1,1}-N_3)_8] \cdot 4H_2O\}_n$.

Sól $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$; stosunek molowy reagentów $Cu(CH_3COO)_2:L-Arg:KN_3$ 1:1:3

W temperaturze pokojowej rozpuszcza się 0,1995 g (1 mmol) hydratu octanu miedzi(II) w 10 ml H_2O . Następnie rozpuszcza się 0,1722 g (1 mmol) L-argininy w 10 ml H_2O oraz rozpuszcza się 0,243 g (3 mmol) KN_3 w 10 ml H_2O . Do wodnego roztworu hydratu octanu miedzi(II) dodaje się kroplami przy ciągłym mieszaniu wodny roztwór L-argininy (L-Arg). Powstałą mieszaninę koloru ciemnozielonego miesza się na mieszadle magnetycznym przez 20 minut. Do otrzymanej mieszaniny dodaje się kroplami przy ciągłym mieszaniu wodny roztwór KN_3 . Tak powstałą mieszaninę pozostawia się w temperaturze pokojowej do powolnego odparowania. Po minimum 1 dniu otrzymuje się brązowe kryształy polimerowego związku koordynacyjnego poli-bis(L-arginina)octaazydotetramiedź(II) hydrat $\frac{1}{4}$ o wzorze 1, które odsącza się, przemywa wodą i suszy na powietrzu w temperaturze pokojowej. Strukturę kryształu potwierdza rentgenowska analiza strukturalna.

Analiza rentgenostrukturalna monokryształu polimerowego związku koordynacyjnego poli-bis-(L-arginina)octaazydotetramiedź(II) hydrat $\frac{1}{4}$ o wzorze 1 została wykonana w temperaturze 295 K przy użyciu promieniowania Mo K α o $\lambda=0,71073$ Å. Wybrane dane krystalograficzne zawiera Tabela 1.

Tabela 1. Dane strukturalne dla kryształu polimerowego związku koordynacyjnego poli-bis(L-arginina)octaazydotetramiedź(II) hydrat $\frac{1}{4}$

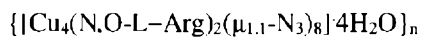
Wzór sumaryczny	$C_{12}H_{28}Cu_4N_{32}O_4 \cdot 4(H_2O)$
Masa molowa [g/mol]	1010.93
grupa przestrzenna	P21
Temperatura [K]	295
a, b, c [Å]	6.8373 (1), 18.5401 (5), 14.4682 (4)
β [°]	103.651(4)
V [Å ³]	1782.24 (8)
Z	2

Badania właściwości magnetycznych związku wykonano w zakresie temperatur 1,8 – 300 K, w polu magnetycznym 0,5 T. Wyniki zależności temperaturowej podatności magnetycznej molowej przedstawiono na rysunku 1. Obecność maksimum w temperaturze 9 K (temperatura Néela) potwierdza, że związek jest antyferromagnetykiem molekularnym do tej temperatury. Na rysunku 6 przedstawiono również prostoliniową, temperaturową zależność odwrotności podatności molowej od temperatury, która obrazuje spełnienie prawa Curie-Weissa w zakresie temperatury 60 – 300 K. Ujemna stała Weissa $\theta = -1,07$ K potwierdza antyferromagnetyczne oddziaływania w związku. Przebieg zależności temperaturowej iloczynu podatności molowej i temperatury (rysunek 7) wskazuje na stałą wartość w zakresie temperatur 300 – 55 K, natomiast wraz z obniżeniem temperatury poniżej 55 K obserwowane jest systematyczne obniżanie się wartości, które spowodowane jest antyrównoległym porządkowaniem spinów niesparowanych elektronów centrów miedzi(II). Antyferromagnetyczne sprzężenie spinów zachodzi poprzez podwójne mostki azydkowe N₃, typu (μ -1,1), łączące jony Cu(II), zarówno wzdłuż polimerycznego łańcucha jak i wewnątrz czterordzeniowych, powtarzających się jednostek podstawowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Krystaliczna forma polimerowego związku koordynacyjnego poli-bis(L-arginina)octaazydotetramiedź(II) hydrat $\frac{1}{4}$ przedstawiona wzorem 1.
2. Sposób wytwarzania krystalicznej formy polimerowego związku koordynacyjnego poli-bis-(L-arginina)octaazydotetramiedź(II) hydrat $\frac{1}{4}$ o wzorze 1 polega na tym, że jedną część molową uwodnionej soli miedzi (II) rozpuszcza się w wodzie i poddaje się reakcji z jedną częścią molową wodnego roztworu L-argininy, następnie powstałą mieszaninę poddaje się reakcji z jedną lub dwoma lub trzema częściami molowymi wodnego roztworu KN₃, po czym klarowną mieszaninę pozostawia się do powolnego odparowywania w temperaturze pokojowej, a po minimum 1 dniu otrzymuje się krystaliczną formę polimerowego związku koordynacyjnego poli-bis(L-arginina)octaazydotetramiedź(II) hydrat $\frac{1}{4}$ o wzorze 1.
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się na mieszadle magnetycznym przy ciągłym mieszaniu.
4. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że do syntezy stosuje się sól miedzi (II) wybraną z grupy: CuCl₂·2H₂O lub CuSO₄·5H₂O lub Cu(NO₃)₂·3H₂O lub Cu(HCOO)₂ lub Cu(CH₃COO)₂·H₂O.
5. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że stosunek molowy stechiometryczny Cu(II): L-Arg:KN₃ wynosi odpowiednio 1:1:1 lub 1:1:2 lub 1:1:3.

Rysunki



Wzór 1

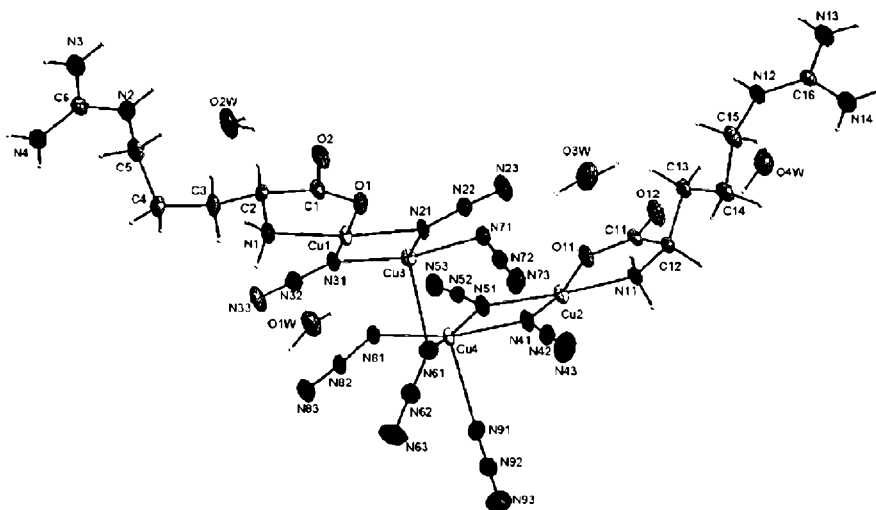


Fig. 1

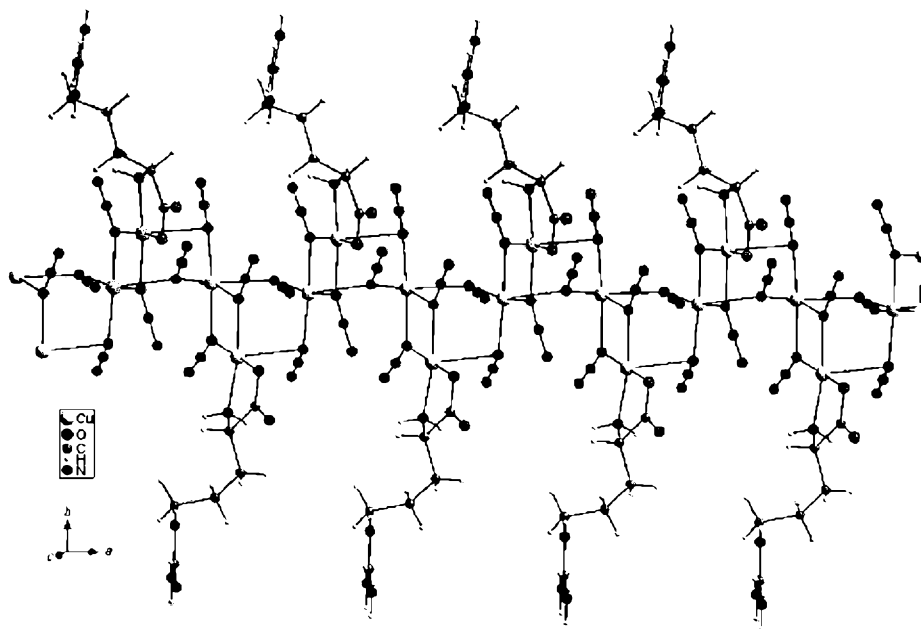


Fig. 2

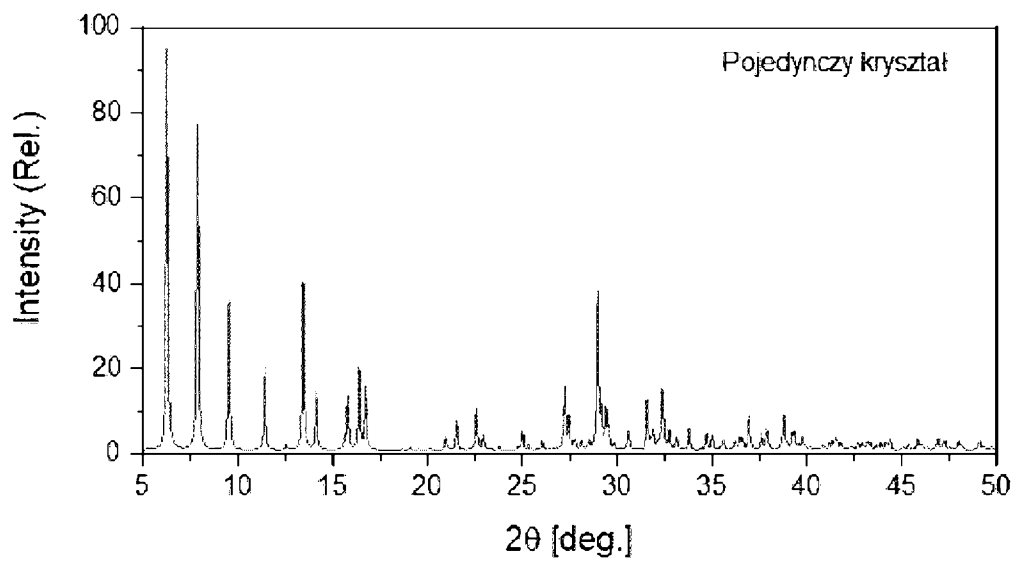


Fig. 3

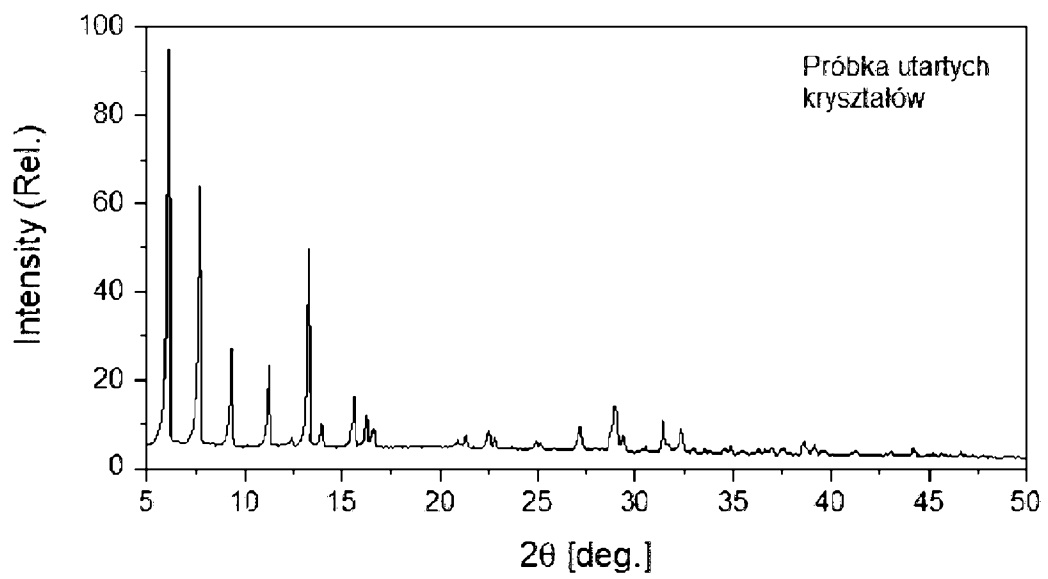


Fig. 4

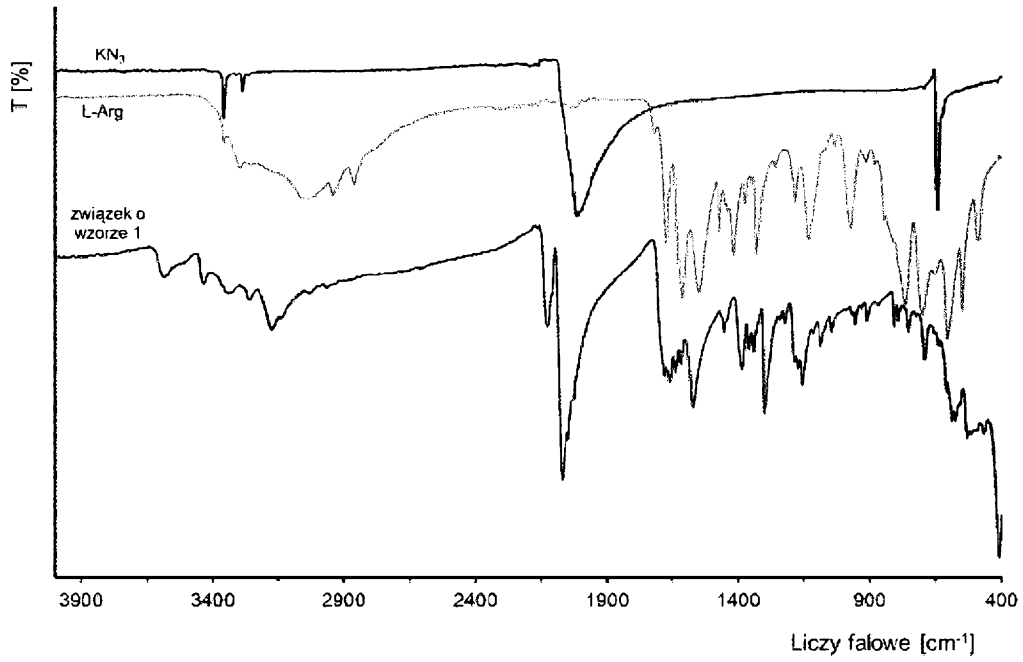


Fig. 5

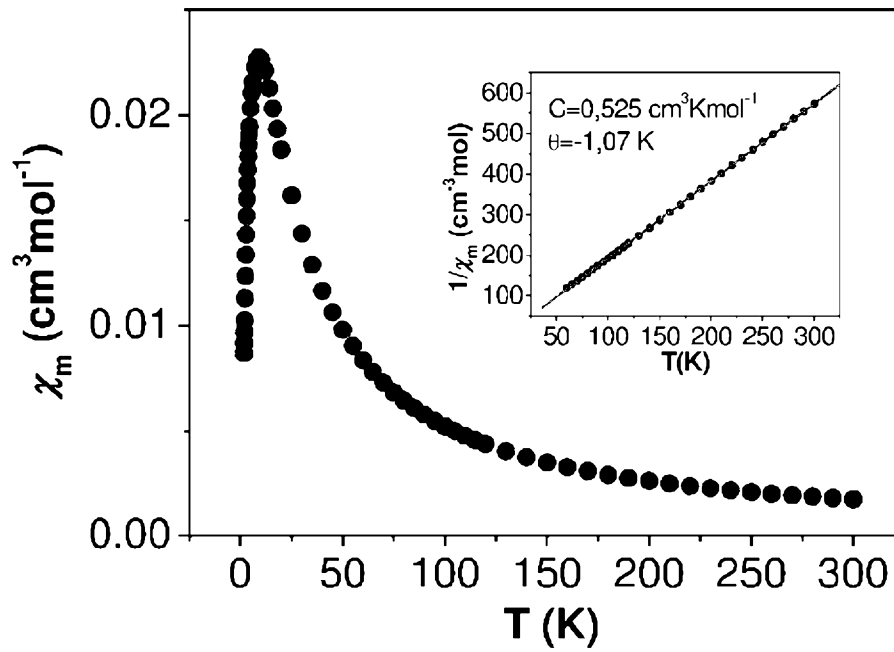


Fig. 6

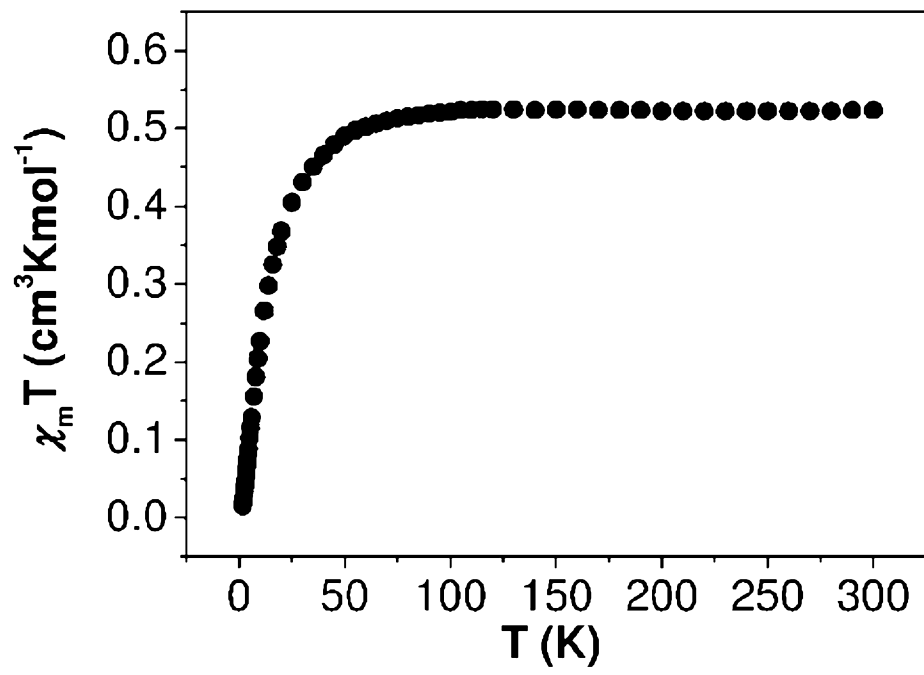


Fig. 7