

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 245098 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **440854**

(22) Data zgłoszenia: **2022.04.05**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.10.09 BUP 41/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.05.13 WUP 20/2024**

(51) MKP:

C07C 279/14 (2006.01)

C07C 277/08 (2006.01)

C07F 1/08 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

AGNIESZKA WOJCIECHOWSKA, Wrocław, PL

JAN JANCZAK, Wrocław, PL

MAGDALENA FITTA, Kraków, PL

KAROL MUSIOŁ, Tarnowskie Góry, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Katarzyna Paprzycka, Wrocław, PL

(54) Tytuł:

**Krystaliczna forma polimeru koordynacyjnego poli{siarczan(VI) bis(L-arginina)miedzi(II)
1,5 hydrat} i sposób jej wytwarzania**

PL 245098 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest krystaliczna forma polimeru koordynacyjnego poli{siarczan(VI) bis(L-arginina)miedzi(II) 1,5 hydrat} znajdująca zastosowanie jako materiał magnetyczny.

Przedmiotem wynalazku jest również sposób wytwarzania krystalicznej formy polimeru koordynacyjnego poli{siarczan(VI) bis(L-arginina)miedzi(II) 1,5 hydrat}.

Nie jest znany z literatury przedmiotu wzór oraz sposób wytwarzania krystalicznej formy polimeru koordynacyjnego poli{siarczan(VI) bis(L-arginina)miedzi(II) 1,5 hydrat}.

W ostatnich latach polimery koordynacyjne zawierające różne jony metali cieszą się dużym zainteresowaniem ze względu na ich potencjalne zastosowanie w wielu dziedzinach między innymi takich jak molekularne przewody [K.-T. Wong, J.-M. Lehn, S.-M. Peng, G.-H. Lee, Chem. Commun. 2259–2260 (2000)], czujniki luminescencyjne [K.-L. Zhang, N. Qiao, H.-Y. Gao, F. Zhou, M. Zhang, Polyhedron 26, 2461–2469 (2007)] czy w katalizie [J. Lee, O.K. Farha, J. Roberts, K.A. Scheidt, S.T. Nguyen, J.T. Hupp, Chem. Soc. Rev. 38, 1450–1459 (2009)]. Syntezę polimerów koordynacyjnych przeprowadza się różnymi metodami np. powolną dyfuzją, hydrotermalnym parowaniem rozpuszczalnika czy sonochemicznie, w tego typu związkach nieskończone sieci jedno- (1D), dwu- (2D) lub trójwymiarowe (3D) są oparte na kowalencyjnych wiązaniach metal – ligand. W budowie polimerów koordynacyjnych z jonami metali zawierającymi jako ligandy aminokwasy, nieskończone sieci typu 1D, 2D czy 3D tworzą się w oparciu o mostki karboksylowe typu jon metalu–tlen–węgiel–tlen–jon metalu. Pomiary magnetyczne dla polimerów koordynacyjnych wskazują, że mostki karboksylowe pośredniczą w interakcjach ferromagnetycznych czy antyferromagnetycznych między jonami metali.

Istotą rozwiązania według wynalazku jest krystaliczna forma polimeru koordynacyjnego poli{siarczan(VI) bis(L-arginina)miedzi(II) 1,5 hydrat} o wzorze 1.

Sposób wytwarzania krystalicznej formy polimeru koordynacyjnego poli{siarczan(VI) bis(L-arginina)miedzi(II) 1,5 hydrat} o wzorze 1 polega na tym, że jedną część molową uwodnionej soli siarczanu(VI) miedzi(II), rozpuszcza się w wodzie i poddaje się reakcji z jedną lub dwoma lub trzema częściami molowymi wodnego roztworu L-argininy (L-Arg).

Korzystnie, gdy klarowną mieszaninę powstałą w stosunku molowym $\text{CuSO}_4\text{:L-Arg}$ 1:3 pozostawia się do powolnego odparowania w temperaturze pokojowej, a po minimum 30 dniach otrzymuje się krystaliczną formę poli{siarczan(VI) bis(L-arginina)miedzi(II) 1,5 hydrat} o wzorze 1.

Korzystnie, gdy powstałą mieszaninę w stosunku $\text{CuSO}_4\text{:L-Arg}$ 1:1 poddaje się reakcji z dwoma częściami molowymi wodnego roztworu KN_3 , klarowną mieszaninę pozostawia się do powolnego odparowywania w temperaturze pokojowej, a po minimum 20 dniach otrzymuje się krystaliczną formę poli{siarczan(VI) bis(L-arginina)miedzi(II) 1,5 hydrat} o wzorze 1.

Korzystnie, gdy powstałą mieszaninę w stosunku $\text{CuSO}_4\text{:L-Arg}$ 1:2 poddaje się reakcji z jedną częścią molową wodnego roztworu KN_3 lub KSCN , po czym klarowną mieszaninę pozostawia się do powolnego odparowywania w temperaturze pokojowej, a po minimum 20 dniach otrzymuje się krystaliczną formę poli{siarczan(VI) bis(L-arginina)miedzi(II) 1,5 hydrat} o wzorze 1.

Korzystnie, gdy powstałą mieszaninę w stosunku $\text{CuSO}_4\text{:L-Arg}$ 1:2 poddaje się reakcji z dwoma częściami molowymi wodnego roztworu KN_3 , po czym klarowną mieszaninę pozostawia się do powolnego odparowywania w temperaturze pokojowej, a po minimum 20 dniach otrzymuje się krystaliczną formę poli{siarczan(VI) bis(L-arginina)miedzi(II) 1,5 hydrat} o wzorze 1.

Korzystnie reakcję prowadzi się na mieszadle magnetycznym przy ciągłym mieszaniu.

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

fig. 1 przedstawia budowę strukturalną związku koordynacyjnego poli{siarczan(VI) bis(L-arginina)miedzi(II) 1,5 hydrat},

fig. 2 przedstawia teoretyczny dyfraktogram proszkowy generowany z pomiaru pojedynczego kryształu polimeru koordynacyjnego poli{siarczan(VI) bis(L-arginina)miedzi(II) 1,5 hydrat},

fig. 3 przedstawia eksperymentalny dyfraktogram proszkowy próbki kryształów polimeru koordynacyjnego poli{siarczan(VI) bis(L-arginina)miedzi(II) 1,5 hydrat},

fig. 4 przedstawia widmo FT-IR polimeru koordynacyjnego poli{siarczan(VI) bis(L-arginina)miedzi(II) 1,5 hydrat} oraz L-argininy,

fig. 5 przedstawia widmo elektronowe w zakresie NIR-Vis-UV polimeru koordynacyjnego poli{siarczan(VI) bis(L-arginina)miedzi(II) 1,5 hydrat} oraz L-argininy,

fig. 6 przedstawia widmo EPR w zakresie pasma X polimeru koordynacyjnego poli{siarczan(VI) bis(L-arginina)miedzi(II) 1,5 hydrat},

fig. 7 przedstawia widmo EPR w zakresie pasma Q polimeru koordynacyjnego poli{siarczan(VI) bis(L-arginina)miedzi(II) 1,5 hydrat},

fig. 8 przedstawia iloczyn podatności stałoprądowej i temperatury $\chi \cdot T$ oraz odwrotność podatności stałoprądowej χ^{-1} w funkcji temperatury związku koordynacyjnego poli{siarczan(VI) bis(L-arginina)miedzi(II) 1,5 hydrat},

fig. 9 przedstawia zależność magnetyzacji od zewnętrznego pola magnetycznego wyznaczona w temperaturze 2 K.

Przykład 1

Sposób otrzymywania krystalicznej formy polimeru koordynacyjnego poli{siarczan(VI) bis(L-arginina)miedzi(II) 1,5 hydrat} o wzorze 1, $\{[\text{Cu}(\text{L-Arg})_2]\text{SO}_4 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}\}_n$. Sól $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; stosunek molowy reagentów $\text{CuSO}_4\text{:L-Arg}$ 1:3.

W temperaturze pokojowej, w 10 cm^3 wody rozpuszcza się 249,68 mg (1 mmol) penta hydratu siarczanu(VI) miedzi(II). Następnie w 30 cm^3 wody rozpuszcza się 522,6 mg (3 mmol) L-argininy. Do wodnego roztworu penta hydratu siarczanu(VI) miedzi(II) dodaje się kroplami przy ciągłym mieszaniu wodny roztwór L-argininy. Powstałą mieszaninę koloru niebieskiego miesza się na mieszadle magnetycznym przez 15 minut. Tak powstałą mieszaninę pozostawia się w temperaturze pokojowej do powolnego odparowania. Po minimum 30 dniach otrzymuje się granatowe kryształy poli{siarczan(VI) bis(L-arginina)miedzi(II) 1,5 hydrat}, które odsącza się, przemywa wodą i suszy na powietrzu w temperaturze pokojowej. Strukturę kryształu potwierdza rentgenowska analiza strukturalna.

Przykład 2

Sposób otrzymywania krystalicznej formy polimeru koordynacyjnego poli{siarczan(VI) bis(L-arginina)miedzi(II) 1,5 hydrat} o wzorze 1, $\{[\text{Cu}(\text{L-Arg})_2]\text{SO}_4 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}\}_n$. Sól $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; stosunek molowy reagentów $\text{CuSO}_4\text{:L-Arg:KN}_3$ 1:1:2.

W temperaturze pokojowej, w 10 cm^3 wody rozpuszcza się 749,04 mg (3 mmol) penta hydratu siarczanu(VI) miedzi(II). Następnie w 10 cm^3 wody rozpuszcza się 522,6 mg (3 mmol) L-argininy. Następnie w 20 cm^3 wody 486,7 mg (6 mmol) KN_3 . Do wodnego roztworu penta hydratu siarczanu(VI) miedzi(II) dodaje się kroplami przy ciągłym mieszaniu wodny roztwór L-argininy. Powstałą mieszaninę koloru niebieskiego miesza się na mieszadle magnetycznym przez 15 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 20 dniach otrzymuje się granatowe kryształy poli{siarczan(VI) bis(L-arginina)miedzi(II) 1,5 hydrat} 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 polimeru koordynacyjnego poli{siarczan(VI) bis(L-arginina)miedzi(II) 1,5 hydrat} o wzorze 1, $\{[\text{Cu}(\text{L-Arg})_2]\text{SO}_4 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}\}_n$. Sól $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; stosunek molowy reagentów $\text{CuSO}_4\text{:L-Arg:KSCN}$ 1:2:1.

W temperaturze pokojowej, w 10 cm^3 wody rozpuszcza się 749,04 mg (3 mmol) penta hydratu siarczanu(VI) miedzi(II). Następnie w 20 cm^3 wody rozpuszcza się 1045,2 mg (6 mmol) L-argininy. Następnie w 10 cm^3 wody 291,5 mg (3 mmol) KSCN. Do wodnego roztworu penta hydratu siarczanu(VI) miedzi(II) dodaje się kroplami przy ciągłym mieszaniu wodny roztwór L-argininy (L-Arg). Powstałą mieszaninę koloru niebieskiego miesza się na mieszadle magnetycznym przez 15 minut. Do otrzymanej mieszaniny dodaje się kroplami przy ciągłym mieszaniu wodny roztwór KSCN. Tak powstałą mieszaninę pozostawia się w temperaturze pokojowej do powolnego odparowania. Po minimum 20 dniach otrzymuje się granatowe kryształy poli{siarczan(VI) bis(L-arginina)miedzi(II) 1,5 hydrat} 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 polimeru koordynacyjnego poli{siarczan(VI) bis(L-arginina)miedzi(II) 1,5 hydrat} o wzorze 1, $\{[\text{Cu}(\text{L-Arg})_2]\text{SO}_4 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}\}_n$. Sól $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; stosunek molowy reagentów $\text{CuSO}_4\text{:L-Arg:KN}_3$ 1:2:1.

W temperaturze pokojowej, w 10 cm^3 wody rozpuszcza się 749,04 mg (3 mmol) penta hydratu siarczanu(VI) miedzi(II). Następnie w 10 cm^3 wody rozpuszcza się 1045,2 mg (6 mmol) L-argininy. Następnie w 10 cm^3 wody 243,4 mg (3 mmol) KN_3 . Do wodnego roztworu penta hydratu siarczanu(VI)

miedzi(II) dodaje się kroplami przy ciągłym mieszaniu wodny roztwór L–argininy. Powstałą mieszaninę koloru niebieskiego miesza się na mieszadle magnetycznym przez 15 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 strąca się brązowy osad, który odsącza się a powstałą, klarowną mieszaninę pozostawia w temperaturze pokojowej do powolnego odparowania. Po minimum 25 dniach otrzymuje się granatowe kryształy poli{siarczan(VI) bis-(L-arginina)miedzi(II) 1,5 hydrat} 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 polimeru koordynacyjnego poli{siarczan(VI) bis(L-arginina)miedzi(II) 1,5 hydrat}, o wzorze 1, $[\{\text{Cu}(\text{L-Arg})_2\}\text{SO}_4 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}]_n$. Sól $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; stosunek molarowy reagentów $\text{CuSO}_4\text{:L-Arg:KN}_3$ 1:2:2.

W temperaturze pokojowej, w 20 cm^3 wody rozpuszcza się 749,04 mg (3 mmol) penta hydratu siarczanu(VI) miedzi(II). Następnie w 20 cm^3 wody rozpuszcza się 1045,2 mg (6 mmol) L–argininy. Następnie w 20 cm^3 wody 486,7 mg (6 mmol) KN_3 . Do wodnego roztworu penta hydratu siarczanu(VI) miedzi(II) dodaje się kroplami przy ciągłym mieszaniu wodny roztwór L–argininy. Powstałą mieszaninę koloru niebieskiego miesza się na mieszadle magnetycznym przez 15 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 20 dniach otrzymuje się granatowe kryształy poli{siarczan(VI) bis(L-arginina)miedzi(II) 1,5 hydrat} o wzorze 1, które odsącza się, przemywa wodą i suszy na powietrzu w temperaturze pokojowej. Strukturę kryształu potwierdza rentgenowska analiza strukturalna.

Przykład 6

Analiza rentgenostrukturalna monokryształu poli{siarczan(VI) bis(L-arginina)miedzi(II) 1,5 hydrat} o wzorze 1 została wykonana w temperaturze 295 K przy użyciu promieniowania $\text{Mo K}\alpha$ o $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$. Wybrane dane krystalograficzne zawiera Tabela 1.

Tabela 1

Dane strukturalne dla związku koordynacyjnego poli{siarczan(VI) bis(L-arginina)miedzi(II) 1,5 hydrat} odnoszące się do jednej komórki elementarnej.

Wzór sumaryczny	$\text{Cu}_2\text{S}_2\text{N}_{16}\text{O}_{19}\text{C}_{24}\text{H}_{62}$
Masa molowa [g/mol]	1070.09
grupa przestrzenna	$\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$
Temperatura [K]	295
a, b, c [$\text{\AA}$]	6.9779(11); 12.8983(18); 25.477(3)
V [$\text{\AA}^3$]	2293.0(6)
Z	2

Dyfraktogram teoretyczny wygenerowany z pomiaru krystalograficznego pojedynczego kryształu w pełni pokrywa się z eksperymentalnym dyfraktogramem proszkowym XPRD wykonanym dla próbki rozrzuconych kryształów, co potwierdza czystość próbki jako zbioru kryształów.

W strukturze związku o wzorze 1, każdy jon miedzi(II) jest chelatowany aminowymi atomami N oraz karboksylowymi atomami o pochodzącymi od dwóch zwitterjonów L-argininy. Grupa karboksylowa od jednego zwitterjonu pełni funkcję mostka łącząc jednostki koordynacyjne $[\text{Cu}(\text{L-Arg})_2]^{2+}$ w jednowymiarowy łańcuch koordynacyjny (1D). Jony SO_4^{2-} nie koordynują jonów metalu. Obecność jonów SO_4^{2-} w strukturze kryształu potwierdza silne pasmo obserwowane w widmie IR w zakresie $950\text{--}1150 \text{ cm}^{-1}$, które jest wynikiem drgań rozciągających $\nu \text{ S-O}$. W widmie elektronowym pasmo absorpcji z maksimum 18000 cm^{-1} przypisuje się przejściom elektronowym typu d-d w rozszczepionym pod wpływem pola ligandów orbitalu d.

Przykład 7

Badania magnetyczne związku o wzorze 1 wykonano przy użyciu magnetometru MPMS XL-7 (Quantum Design). Badania te obejmowały pomiar stałoprądowej podatności magnetycznej w funkcji

temperatury oraz pomiar zależności magnetyzacji od zewnętrznego pola magnetycznego w temperaturze 2 K. Podatność magnetyczna wyznaczona w zakresie temperatur 2–300 K w obecności pola magnetycznego 1 kOe wykazuje zachowanie typowe dla paramagnetyka. Dopasowanie do krzywej $\chi(T)$ z prawa Curie-Weissa, pozwoliło na wyznaczenie niezależnej od temperatury podatności χ_0 , związanej z wkładem diamagnetycznym. Uzyskana z dopasowania wartość $\chi_0 = -0,00168$ emu/mol, została następnie odjęta od danych eksperymentalnych, z dopasowania liniowej postaci prawa C– w do krzywej $1/(\chi(T) - \chi_0)$, uzyskano wartość stałej Curie $C = 0,79$ emuK/mol oraz temperaturę Weissa $\theta = -0,38$ K. Dla jednostki zawierającej 2 jony Cu^{II} ($s = 1/2$, $g = 2,1223$) wartość stałej Curie wynosi $C = 0,80$ emuK/mol, tak więc uzyskany wynik jest w bardzo dobrej zgodności z wartością przewidywaną.

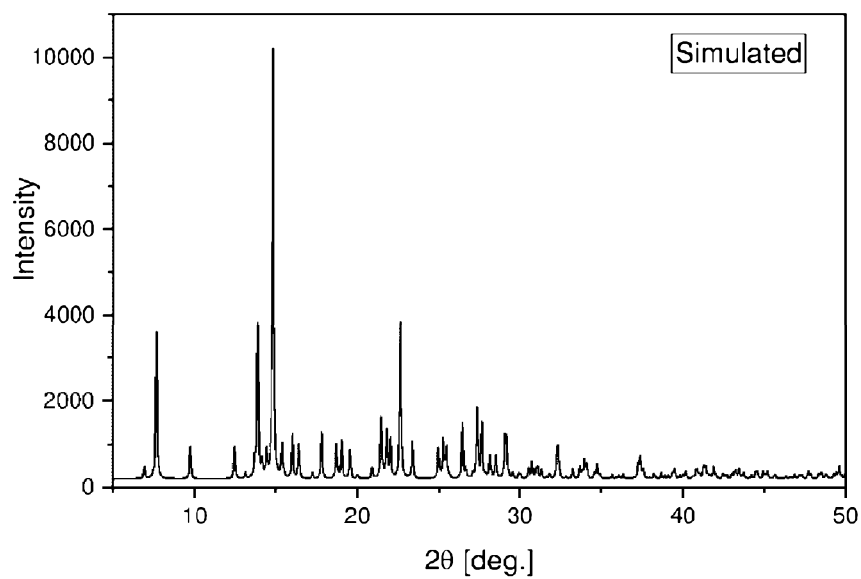
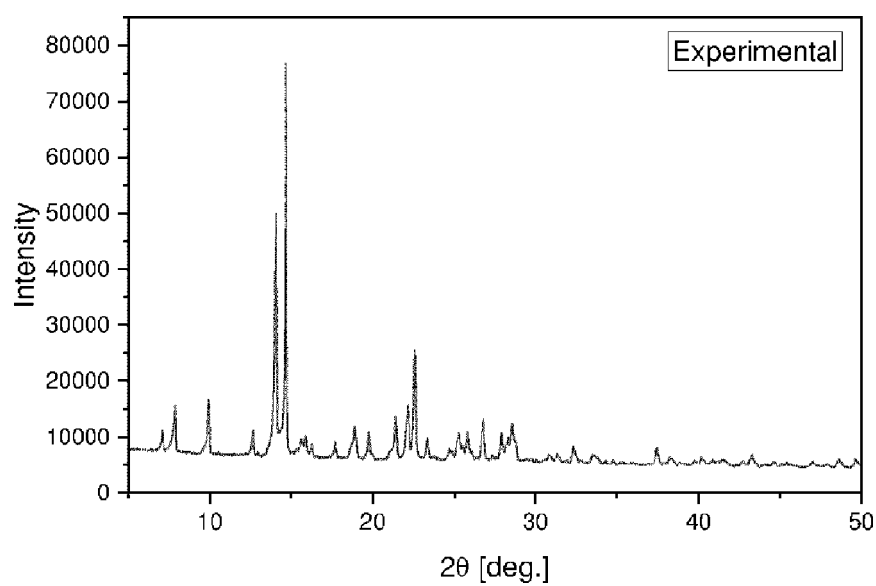
Pomiar namagnesowania w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego został przeprowadzony w temperaturze $T = 2$ K, w zakresie pola $H = \pm 70$ kOe. Magnetyzacja nasycenia $M_{\text{sat}} = 1,94 \mu_B$ jest bardzo zbliżona do oczekiwanej wartości $2,1223 \mu_B$ (przy założeniu $g = 2,1223$). Związek ten nie wykazuje histerezy (pole koercji $H_c \approx 0$ Oe, remanencja $M_{\text{rem}} \approx 0 \mu_B$).

Zastrzeżenia patentowe

1. Krystaliczna forma polimeru koordynacyjnego poli{siarczan(VI) bis(L-arginina)miedzi(II) 1,5 hydrat} o wzorze 1.
2. Sposób wytwarzania krystalicznej formy polimeru koordynacyjnego poli{siarczan(VI) bis(L-arginina)miedzi(II) 1,5 hydrat} o wzorze 1, **znamienny tym**, że jedną część molową uwodnionej soli siarczanu(VI) miedzi(II), rozpuszcza się w wodzie i poddaje się reakcji z jedną lub dwoma lub trzema częściami molowymi wodnego roztworu L-argininy.
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że klarowną mieszaninę powstałą w stosunku molowym $\text{CuSO}_4\text{:L-Arg}$ 1:3 pozostawia się do powolnego odparowania w temperaturze pokojowej, po minimum 30 dniach otrzymuje się krystaliczną formę poli{siarczan(VI) bis(L-arginina)miedzi(II) 1,5 hydrat} o wzorze 1.
4. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że powstałą mieszaninę w stosunku molowym $\text{CuSO}_4\text{:L-Arg}$ 1:1 poddaje się reakcji z dwoma częściami molowymi wodnego roztworu KN_3 , po czym klarowną mieszaninę pozostawia się do powolnego odparowywania w temperaturze pokojowej, a po minimum 20 dniach otrzymuje się krystaliczną formę poli{siarczan(VI) bis(L-arginina)miedzi(II) 1,5 hydrat} o wzorze 1.
5. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że powstałą mieszaninę w stosunku molowym $\text{CuSO}_4\text{:L-Arg}$ 1:2 poddaje się reakcji z jedną częścią molową wodnego roztworu KN_3 lub KSCN , po czym klarowną mieszaninę pozostawia się do powolnego odparowywania w temperaturze pokojowej, a po minimum 20 dniach otrzymuje się krystaliczną formę poli{siarczan(VI) bis(L-arginina)miedzi(II) 1,5 hydrat} o wzorze 1.
6. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że powstałą mieszaninę w stosunku molowym $\text{CuSO}_4\text{:L-Arg}$ 1:2 poddaje się reakcji z dwoma częściami molowymi wodnego roztworu KN_3 , po czym klarowną mieszaninę pozostawia się do powolnego odparowywania w temperaturze pokojowej, a po minimum 20 dniach otrzymuje się krystaliczną formę poli{siarczan(VI) bis(L-arginina)miedzi(II) 1,5 hydrat} o wzorze 1.
7. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się na mieszkadle magnetycznym przy ciągłym mieszaniu.

$$\{[\text{Cu}(\text{L-Arg})_2]\text{SO}_4 \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}\}_n$$

Fig. 1

**Fig. 2****Fig. 3**

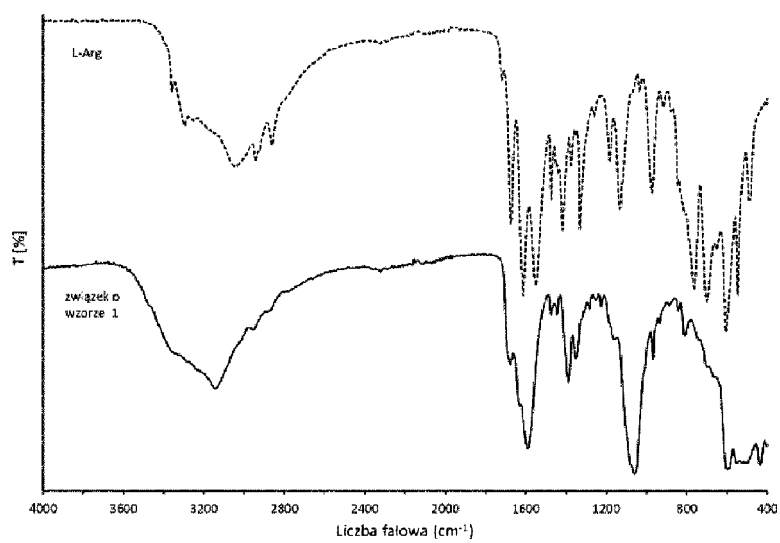


Fig. 4

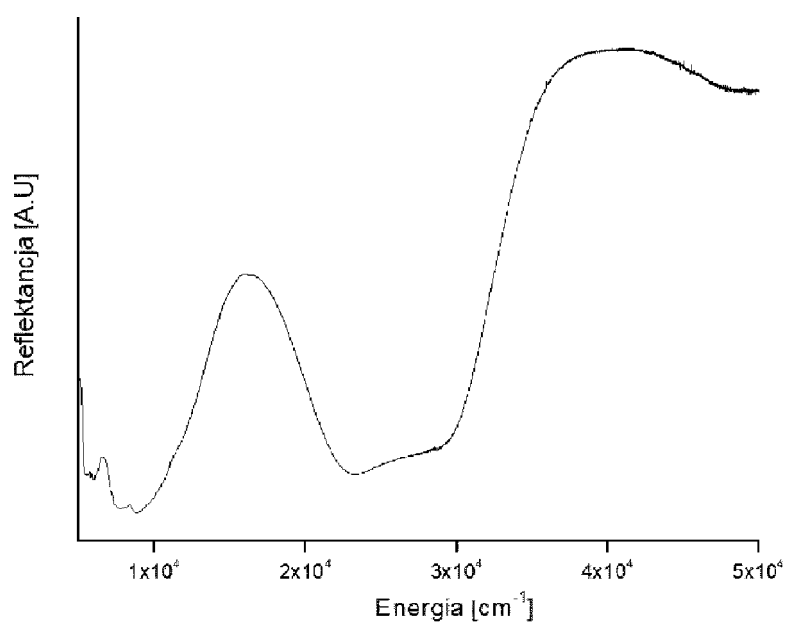
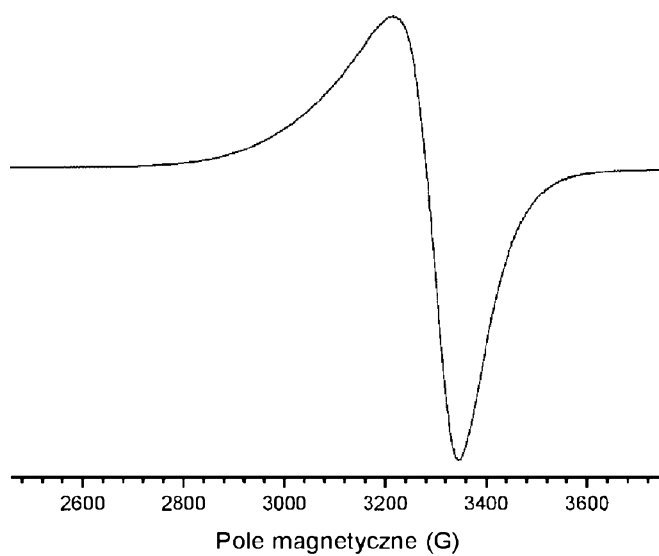
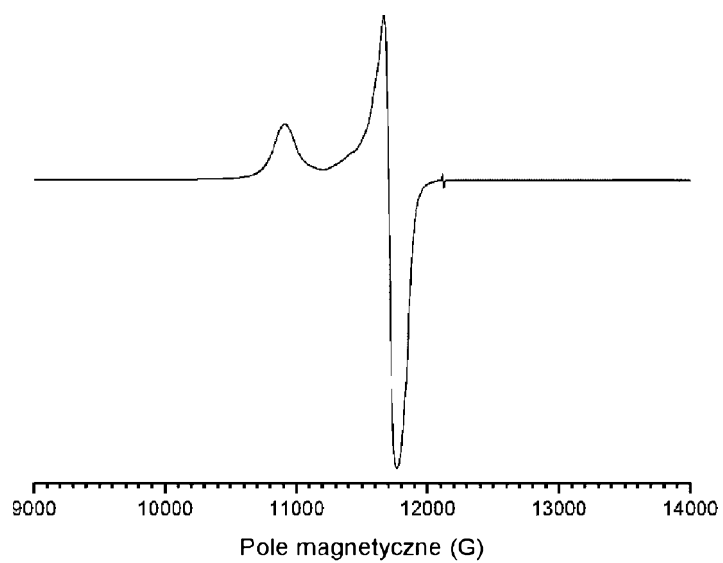


Fig. 5

**Fig. 6****Fig. 7**

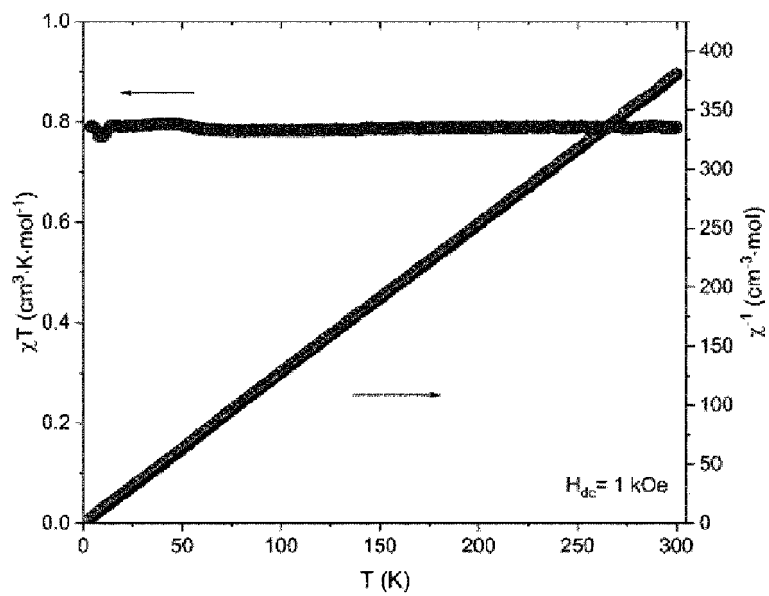


Fig. 8

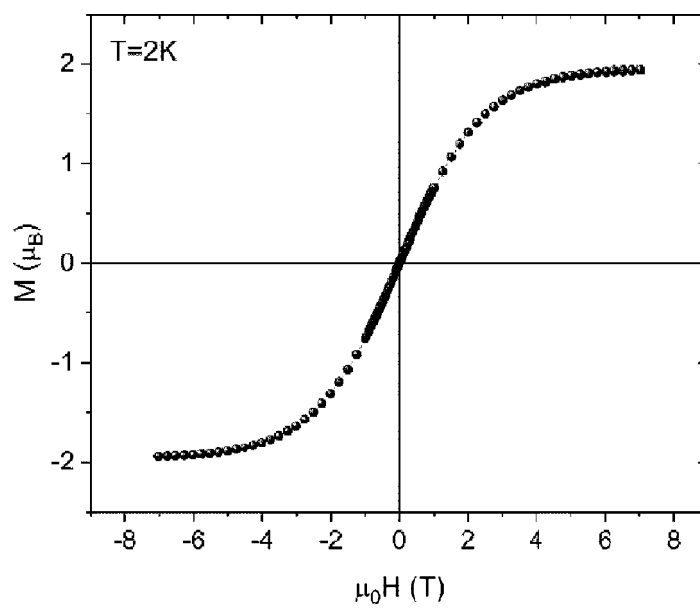


Fig. 9