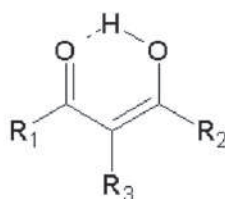


Właściwości i zastosowanie diketonów i ich pochodnych

Włodzimierz URBANIAK, Katarzyna JUREK, Katarzyna WITT, Andrzej GORAŃCZKO - Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Bydgoszcz; Bartosz STANISZEWSKI - Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2011, 65, 4, 273-282

Związki z grupy β -diketonów, której najprostszym i najbardziej znanym przedstawicielem jest pentano-2,4-dion (zwany potocznie acetyloacetone), ze względu na swoją budowę – obecność dwóch grup karbonylowych oddzielonych jednym atomem węgla – wykazują wiele bardzo interesujących, specyficznych właściwości. Najważniejszą z nich jest tautomeria keto-enolowa, czyli występowanie w równowadze, zarówno formy ketonowej jak i enolowej. W przypadku β -diketonów równowaga ta jest silnie przesunięta w kierunku formy enolowej, co jest spowodowane tworzeniem się charakterystycznej trwałej struktury rezonansowej, mającej kształt sześciocząłowego pierścienia. Na równowagę keto-enolową wpływ ma szereg czynników, spośród których za najważniejsze należy uznać polarność rozpuszczalnika oraz obecność i charakter podstawników (zarówno terminalnych, jak i w grupie metylenowej). Bezpośrednią konsekwencją występowania tego typu związków w formie enolowej jest ich zdolność do tworzenia trwałych kompleksów z większością metali.



Rys. 1. Ogólna budowa β -diketonów i tworzonych połączeń kompleksowych

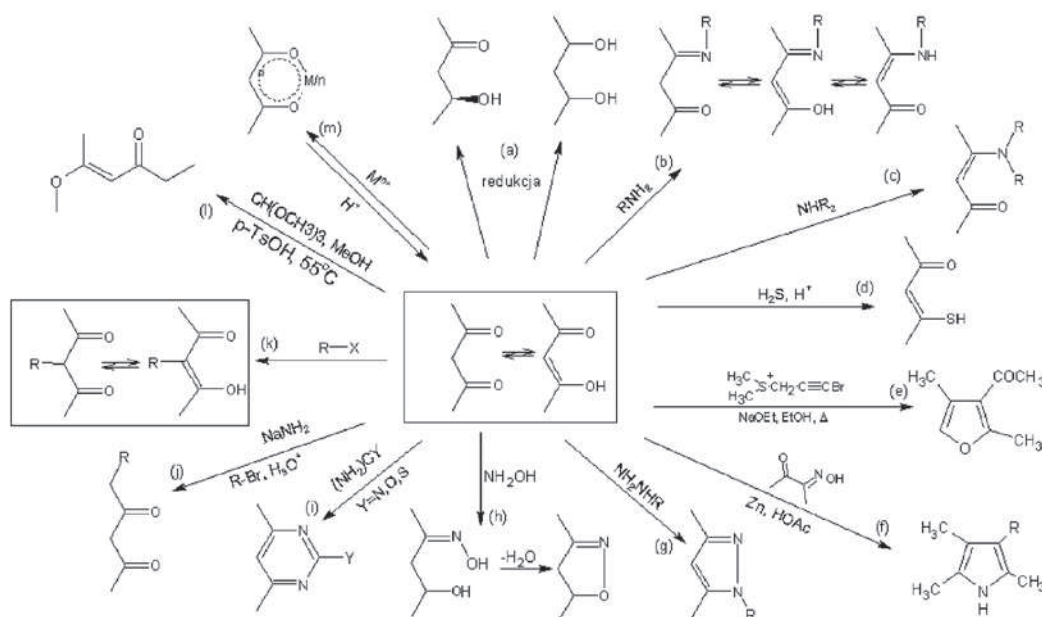
Obecność dwóch grup karbonylowych sprawia, że β -diketony są cennym substratem w wielu syntezach chemicznych. Mogą być one wykorzystywane m.in. do otrzymywania ketoimin (poprzez kondensację z aminami), tioketonów, a także wielu związków heterocyklicznych (np. pochodne pirymidyny). Modyfikacja grupy metylenowej cząsteczki β -diketonu, polegająca na wprowadzeniu podstawnika, nie

wpływa z reguły na aktywność tego związku w dalszych reakcjach. Dzięki temu możliwe jest wprowadzenie podstawników, które mogą być dalej modyfikowane, np. poprzez polimeryzację wiązań nienasyconych, co otwiera bardzo wiele możliwości dalszego wykorzystania tego typu związków.

Ogólny schemat ilustrujący możliwości wykorzystania diketonów przedstawiono na rysunku 2.

Dzięki wspomnianym właściwościom, β -diketony oraz ich kompleksy znalazły szereg zastosowań, zarówno w badaniach naukowych jak i w przemyśle. Związki te są często wykorzystywane w technologii polimerów, m.in. jako substraty do produkcji katalizatorów homogenicznych i heterogenicznych, jako katalizatory polimeryzacji (kompleksy z metalami), jak i substancje modyfikujące właściwości otrzymywanych polimerów (odporność na promieniowanie UV, tlen). Kompleksy β -diketonów (zwłaszcza z metalami przejściowymi) są często stosowane jako katalizatory, takich reakcji jak np. utlenianie i epoksydacja, czy oligomeryzacja olefin [1,2].

Szeroko wykorzystywane są również w ochronie zdrowia, i to zarówno jako aktywne składniki leków (lub substraty do ich produkcji), jak i dodatki do kosmetyków, pozwalające na ograniczenie szkodliwego wpływu promieniowania UV na skórę. Istotną rolę odgrywają również w analizie chemicznej, gdzie mogą być wykorzystywane zarówno do zagęszczania próbek – dzięki swoim właściwościom kompleksującym, jak i do monitorowania skażeń powietrza (formaldehyd), lub też jako fazy stacjonarne w chromatografii gazowej (analiza olein). Stosowane są także jako dodatki do paliw [3], leki przeciwwrzodowe i gastroochronne [4a], leki przeciw astmie i chorobom płuc [4b], czynniki kancerogenne [4c] i środki w leczeniu cukrzycy [4d]; ponadto stosuje się je jako wypełniacze poprawiające właściwości polimerów [5], substraty do otrzymywania polimerów hydrofobowych [6], związki luminescencyjne [7] i inne.



Rys. 2. Schemat możliwości aplikacyjnych β -diketonów

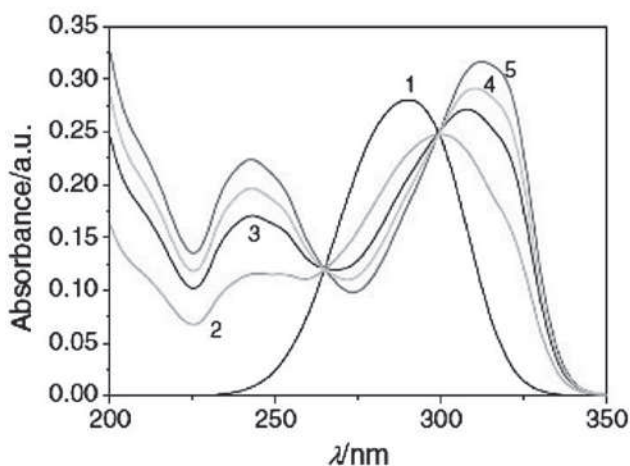
Dzięki swoim właściwościom kompleksującym, znalazły one również zastosowanie w ochronie środowiska, np. do chelatowania metali w ściekach [8].

Tak szerokie możliwości badawcze jak i aplikacyjne spowodowały, że związki te są od kilku lat obiektem szeregu prac badawczych prowadzonych w Zakładzie Chemii Koordynacyjnej UTP, a opracowanie efektywnych metod syntezy i oczyszczania szeregu nowych 3-podstawionych pochodnych diketonów [9, 10], znacznie rozszerzyło zarówno możliwości badawcze jak i aplikacyjne.

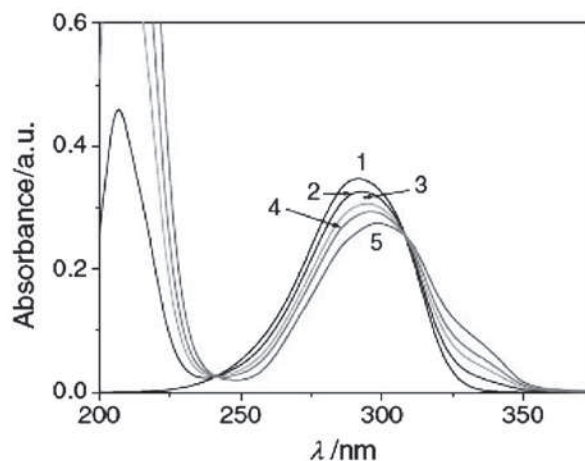
W szczególności rozwijane są badania dotyczące właściwości kompleksujących pochodnych β -diketonów z różnymi podstawnikami w grupie metylenowej. Tego typu pochodne były wcześniej opisane przez Martina i Ferneliusa [11]. Wymieniają oni takie związki, jak 3-n-butylo-2,4-pentanodion, czy 3-allil-2,4-pentanodion i ich kompleksy z różnymi metalami, podając wartości stałych deprotonacji i stałych trwałości.

Pomimo że w tej grupie związków tkwi duży potencjał użytkowy, brak jest aktualnych danych literaturowych dotyczących ich zdolności do kompleksowania i trwałości tych połączeń. W najnowszych światowych publikacjach można napotkać tylko związki zawierające w swej cząsteczce acetyloaceton, stanowiący jedynie część ogromnej sfery koordynacyjnej bardziej rozbudowanych kompleksów. Brak ogólnego zainteresowania naukowców 3-podstawionymi β -diketonianami, spowodowany w znacznym stopniu trudnościami z izolacją czystych produktów podstawienia wodoru w grupie metylenowej acetyloacetonu, jest głównym powodem badań pracowników Zakładu Chemii Koordynacyjnej nad tego typu związkami. Prace badawcze koncentrują się na syntezie nowych 3-podstawionych β -diketonów i ich kompleksów, badaniem ich właściwości, a także na poszukiwaniu dla nich zastosowania przemysłowego [10, 12, 13].

Jednym z kierunków badań β -diketonianów metali jest ocena trwałości tych związków z wykorzystaniem potencjometrii i spektrofotometrii UV-Vis. W ramach badań zostały zsyntetyzowane i przebadane pochodne acetyloacetonu, m.in. takie jak: 3-allil-2,4-pentanodion, 3-benzyl-2,4-pentanodion, 3-butylo-2,4-pentanodion, benzoilacetone, dibenzoilometan, 3-metyl-2,4-pentanodion, 3-trimetylosililopropyl-2,4-pentanodion i inne. Analiza trwałości tych związków metodą spektrofotometrii UV-Vis polegała na pomiarze absorbancji serii roztworów o zmiennym stężeniu powstającego kompleksu. Powyższe roztwory sporządzano tak, aby każdy z nich posiadał stałe stężenie jednego ze składników, np. jonu metalu oraz wzrastające stężenie drugiego składnika-liganda. Analizę prowadzono w roztworach wodno-metanolowych, ze względu na konieczność rozpuszczania badanych ligandów w metanolu. Na otrzymanych widmach UV obserwuje się stopniowe tworzenie kompleksu. Dalej przedstawiono przykładowe widma UV-Vis sporządzone dla badanych związków.



Rys. 3. Widmo UV-Vis powstającego kompleksu jonów Cu(II) z 3-allil-2,4-pentanodionem przy różnych stosunkach molowych Cu/L: 1: 0 (1), 1: 0.2 (2), 1: 0.6 (3), 1: 0.8 (4), 1: 1 (5)



Rys. 4. Widmo UV-Vis powstającego kompleksu jonów Co(II) z 3-allil-2,4-pentanodionem przy różnych stosunkach molowych Co/L: 1: 0 (1), 1: 0.2 (2), 1: 0.4 (3), 1: 0.6 (4), 1: 1 (5)

Tablica I

Wartości stałych trwałości dla kompleksów o składzie metal/li-gand = 1:1

ligand	log K	
	Cu(II)	Co(II)
2,4-pentanodion	8,24	5,40
3-benzyl-2,4-pentanodion	6,9	4,04
3-allilo-2,4-pentanodion	8,1	5,55

Na podstawie otrzymanych widm obliczono stałe trwałości dla kompleksu o składzie molowym metal/ligand = 1:1, stosując metodę opisaną we wcześniejszej publikacji Autorów. Przykładowe wartości otrzymane przez nas stałych trwałości dla różnych kompleksów przedstawiono w tablicy I. Uzyskane wyniki są komplementarne z danymi literaturowymi [12].

Starý i Liljenzin podają wartość pierwszej stałej trwałości dla kompleksu Cu(acac)₂ równą logK₁ = 8,25 ± 0,05 [14], również Izatt et al. uzyskał bardzo zbliżony wynik dla tego kompleksu równy logK₁ = 8,22 [15]. Otrzymane wyniki potwierdzają dużą trwałość badanych związków i dają nadzieję na liczne ich zastosowanie przemysłowe.

Kompleksy diketonów są także obiektem badań strukturalnych w oparciu o spektrometrię mas. Między innymi badano widma EI 2,4-pentanodionu i jego alkilowych pochodnych oraz ich kompleksy o wzorach: M(I)(acac) i M(II)(acac)₂ (gdzie: M(I)=Li, Na, K, Rb, Cs, M(II)=Be, Mg, Ca, Sr, acac=2,4-pentanodion). We wszystkich przypadkach na widmach obserwowano pasmo odpowiadające protonowanej formie liganda. Pasma odpowiadające kationowi metalu było obecne na widmach tylko w przypadku związków kompleksowych metali pierwszej grupy. Ponadto obserwowano na widmie masowym pik odpowiadający cząsteczce polimerowej kompleksu o następującym wzorze [M_(x)(acac)_(y)]⁽⁺⁾, co doprowadziło do wniosku, że metale I i II grupy tworzą związki kompleksowe o polimerowej strukturze w fazie gazowej [16].

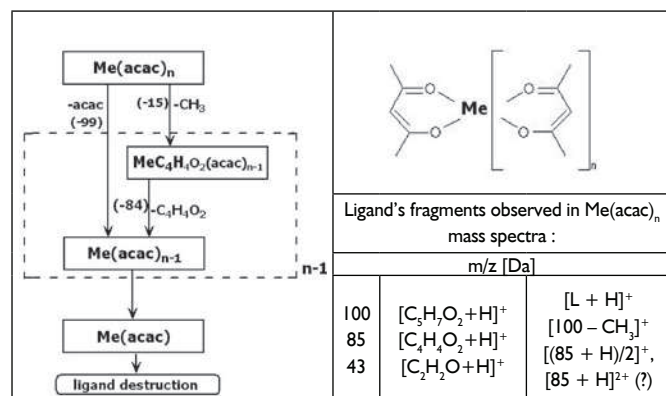
Przebadano także widma masowe kompleksów acetyloacetonu z różnymi kationami, w tym:

- bis-acetyloacetoniany: berylu, cynku(II), kobaltu(II), magnezu, manganu(II), miedzi(II), niklu(II), wapnia, żelaza(II), molibdenyłu, tytanu, wanadylu
- tris-acetyloacetoniany: chromu(III), glinu, indu, irydu, kobaltu(III), lantanu(III), manganu(III), osmu, rodu, rutenu, tytanu, wanadu(III), żelaza(III)
- tetrakis-acetyloacetoniany: cyrkonu i toru.

Widma pochodzą ze zgromadzonej kolekcji dotyczącej związków metaloorganicznych i koordynacyjnych, opartej głównie na bazach widm NIST [17÷19]. Zostały one wykonane za pomocą naświetlania elektro-

nami, jako metody jonizacji. Na ich podstawie ustalono cechy wspólne widm. Zauważone prawidłowości opisują jony fragmentacyjne, charakterystyczne dla rozpadu acetyloacetoniów. Początkowa fragmentacja cząsteczek acetyloacetoniów prowadzi zwykle do eliminacji pojedynczej cząsteczki liganda $M(\text{MeL}_n) \leftrightarrow \text{MeL}_{n-1} + \text{L}$. Proces ten bywa niekiedy poprzedzony odszczepieniem grupy CH_3 . W takim przypadku, następnym etapem jest eliminacja pozostałej części cząsteczki liganda. Dalszy rozpad powstałego jonu fragmentacyjnego dotyczy przeważnie szkieletu węglowego, co świadczy o stabilizacji jonu MeL_{n-1} . Wydaje się, że odrzucenie jednej cząsteczki liganda stabilizuje zwłaszcza wiązanie węgiel-metal. Zjawisko takie obserwuje się dla bis- i tris-acetyloacetoniów. Trudno wypowiedzieć się, na ile dotyczy ono i tetrakis-acetyloacetoniów, ponieważ nie udało się zgromadzić reprezentatywnej liczby takich kompleksów. W wielu widmach obserwuje się obecność sygnałów położonych przy $m/z = 100$, co odpowiada protonowanemu jonowi acetyloacetoniowemu, eliminowanemu w całości z cząsteczki kompleksu. Fakt ten potwierdza, że pierwszym etapem fragmentacji cząsteczki jest odszczepienie jednej cząsteczki liganda. W wielu przypadkach obserwować można obecność w widmie jonu o $m/z = 85$ Da. Dotyczy to tych kompleksów acetyloacetoniowych, w których eliminacja pierwszej cząsteczki liganda jest poprzedzana odszczepieniem z cząsteczki grupy metylowej. Obecny w widmach wszystkich badanych acetyloacetoniów jon o $m/z = 43$ Da, może być przypisany jonowi $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$, który jest zapewne efektem gwałtownej destrukcji liganda.

Jakość zgromadzonych widm prostych acetyloacetoniów umożliwiła opracowanie szczegółowych mechanizmów fragmentacji i poszukiwania korelacji pomiędzy budową cząsteczek tych kompleksów a drogami ich rozpadu. W dotychczasowych badaniach wykorzystano obliczenia modelowe metodami wielomianowymi [20, 21], opartymi na naturalnych rozkładach trwałych izotopów pierwiastków w przyrodzie [22].



Rys. 5. Fragmentacja β -diketonianów metali o wzorze ogólnym $\text{Me}(\text{acac})_n$ ($n = 2 - 4$)

Opracowane na tej podstawie hipotezy mogą być zweryfikowane przez interpretację widm masowych związków kompleksowych pochodnych acetyloacetoni z kationami metali. Zgromadzono widma masowe ok. 100 takich związków, co umożliwi opracowanie szczegółowych mechanizmów fragmentacji tej grupy kompleksów.

Kolejnym intensywnie rozwijanym kierunkiem badawczym prowadzonym w Zakładzie Chemii Koordynacyjnej są prace związane z możliwością zastosowania otrzymanych pochodnych β -diketonianów metali jako prekursorów do otrzymywania nieorganicznych materiałów metodą zol-żel.

Właściwości alkoholianów i acetyloacetoniów metali i ich zastosowanie w różnych dziedzinach jest dobrze opisane i szeroko stosowane zwłaszcza w metodzie zol-żel [23]. Podstawowymi prekursorami w metodzie zol-żel są: sole nieorganiczne, β -diketoniany i alkoholany metali. Pierwsze z nich, zwłaszcza chlorki, zanieczyszczają produkt końcowy i są trudne do usunięcia, natomiast pozostałe są znacznie droższe, ze względu na trudności z wyizolowaniem czystych produktów z mieszaniny reakcyjnej [11, 24].

Wykorzystanie, w szczególności związków kompleksowych metali z wiązaniem tlen-węgiel w niewodnych środowiskach, otwiera nowe możliwości syntezy nieorganicznych nanomateriałów [25], jednak stwarza też wiele problemów badawczych. Należy do nich między innymi określenie roli, jaką pełnią zastosowane w postaci ligandów związki organiczne z grupą C-O w procesie tworzenia struktury porowatej żeli tlenków metali.

Stwierdzono, iż prowadzenie procesu żelowania w przypadku żeli na bazie SiO_2 można łatwo kontrolować przez zmianę pH mieszaniny. Bardziej skomplikowany proces, zależny od wielu czynników, m.in. budowy prekursora, jest proces otrzymywania tlenków innych metali na drodze zol-żel [26].

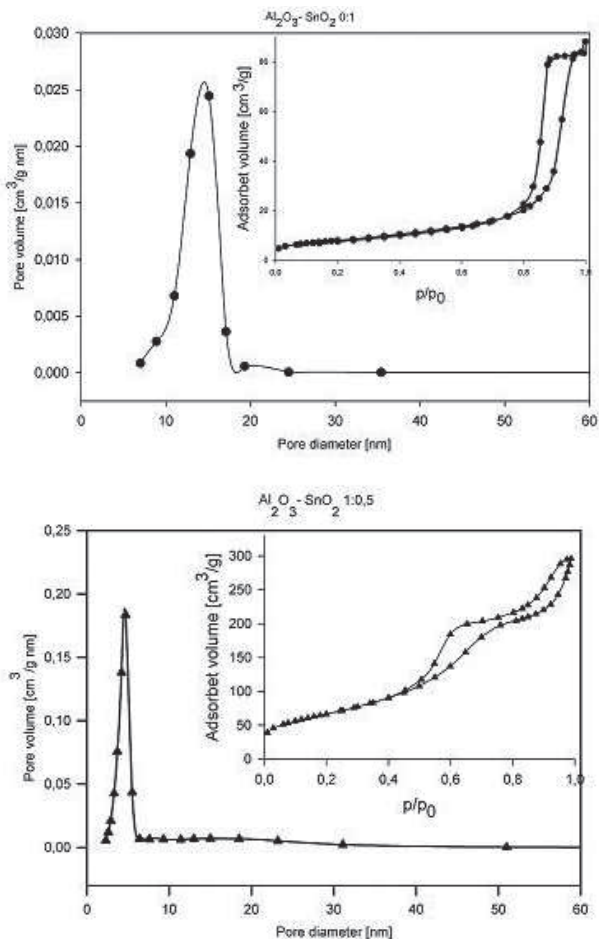
Wśród szeregu prowadzonych badań nad otrzymywaniem i zastosowaniem tlenków metali i układów tlenkowych [27], niewiele dotyczy stosowania w preparatyce mieszanym, wieloligandowym związków kompleksowych stosowanych jako prekursory fazy tlenkowej. Z dostępnych danych literaturowych wynika, że zastosowanie w kontrolowanej hydrolizie np. bis(2-metylobutan-2-oksy) di(pentano-2,4-dion)cyne, prowadzi do otrzymania materiałów stabilnych w niższych temperaturach, o większej powierzchni właściwej i mniejszym rozmiarze porów, co stwarza możliwości zastosowania tego typu proszków w produkcji fotoelektrochemicznych elementów [28].

Przeprowadzone wstępne badania nad syntezą octanu dihydroksybis(pentano-2,4-dion)cyne(IV) i określeniem możliwości zastosowania go w syntezie żeli binarnych, potwierdza postawione przez Autorów tezy. Otrzymane materiały posiadają zmienione właściwości kwasowo-zasadowe powierzchni oraz lepiej usieciowaną strukturę wewnętrzną, co w konsekwencji prowadzi do otrzymania materiału o zmniejszonych rozmiarach porów [29].

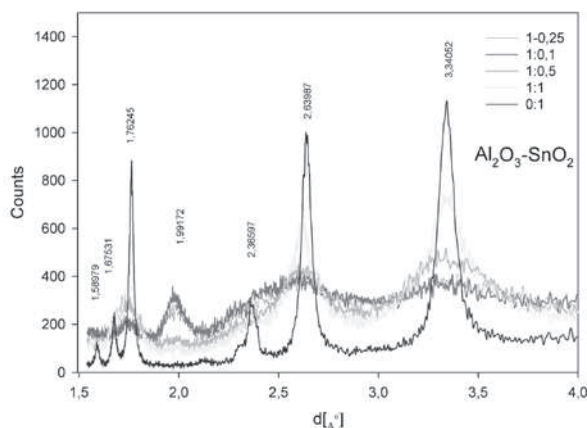
Wprowadzenie ligandów o różnych właściwościach i budowie, a zbliżonym potencjale do hydrolizowania, prowadzi do uzyskania potencjalnych prekursorów fazy tlenkowej stosowanych w metodzie zol-żel. Pozwala również na selektywne i specyficzne sterowanie procesem otrzymywania materiałów o określonych właściwościach katalitycznych, optycznych, adsorpcyjnych i absorpcyjnych. Zastosowanie przy tym jak najmniej kosztownych substratów i energooszczędnej techniki syntezy, może stanowić podstawę do zastosowań praktycznych tego typu układów. Szczególnie obiecujące możliwości wiąże się z zastosowaniem otrzymanych żeli w katalizie heterogenicznej oraz jako powłoki o specyficznych właściwościach absorpcyjnych.

Jako jeden z prekursorów zastosowano związek cyny(IV) zawierający w sferze koordynacyjnej 2,4-pentadion. Zsyntezowano układy binarne $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ w następujących stosunkach moliowych: 1:0,1; 1:0,25; 1:0,5 i 1:1. Otrzymane preparaty badane były za pomocą spektroskopii FT-IR, rentgenografii XRD, oraz metodą niskotemperaturowej adsorpcji ciekłego azotu z zastosowaniem metody BJH do obliczeń. Na podstawie wyników badań można sklasyfikować kształt typu izotermy jako IV oraz rodzaj pętli histerezy jako typ mieszany H1/H2 [30]. Badania teksturalne zmodyfikowanego tlenku glinu, przy zastosowaniu, jako prekursora, związku kompleksowego cyny(IV) wykazały, że uzyskany materiał posiada znacznie węższy zakres porów (2-7 nm) niż samego tlenku Al_2O_3 (2-15 nm) (rys. 6).

Wąski rozkład porów świadczy o silniejszych oddziaływaniach pomiędzy cząsteczkami żelu i lepszym usieciowaniu, niż w czystym żelu glinowym. Tak jak, można było przypuszczać, miało to również wpływ na właściwości powierzchni. Zmiany w charakterze powierzchni zostały potwierdzone na podstawie widm FT-IR; analiza grup hydroksylowych na podstawie położenia pasm na widmie wyraźnie wykazała, że w tych układach binarnych występują tylko grupy III typu (związane trzema atomami Al_0 wg. Knozingera, w odróżnieniu o czystego Al_2O_3 (IIa) [31]. Badania XRD pozwoliły na stwierdzenie amorficznej struktury układu binarnego (rys. 7).



Rys. 6. Badania teksturalne zmodyfikowanego tlenku glinu



Rys. 7. Dyfraktogramy układu binarnego $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ o zawartości składników 1:0, 1:1, 1:0,5, 1:0,25 oraz 1:0,1 w układzie intensywność – odległości międzypłaszczyznowe

Wraz ze wzrastającym udziałem tlenku cyny w układzie binarnym, wzrasta udział struktury krystalicznej kasyterytu, o czym świadczy zwiększenie intensywności i pojawianie się pików związanych z obecnością struktury rutyłu jak w kasyteryście.

Zastosowanie kompleksu β -diketonianu cyny(IV), jako prekursora fazy tlenkowej, wpłynęło na zmianę szybkości hydrolizy układu tlenkowego, w porównaniu z zastosowaniem innych prekursorów cynowych [32]. Otrzymany żel ma amorficzny charakter, który zmienia się ze wzrostem udziału cynowego w układzie. Wprowadzenie komponentu cynowego, w postaci związku kompleksowego, spowodowało przesunięcie średnicy porów w kierunku niższych wartości w stosunku do czystego tlenku glinu, i jednoczesnym wąskim rozkładzie porów, co świadczy o większej jednorodności uzyskanego materiału. Jak można było się spodziewać, dodatek cynowy wpłynął również na charakter grup hydroksylowych powierzchni, które nie są obserwowane w czystym tlenku glinowym.

Dotychczasowe badanie potwierdził tezę, Autorów, zatem uzasadnionym wydaje się kontynuowanie badań oraz poszukiwanie dalszych możliwości aplikacyjnych dla otrzymanych grup związków.

Literatura

- a) Cullen W. R., Wickenheiser E. B.: *Rhodium(I) complexes of β -diketonates and related ligands as hydrosilylation catalysts*. J. Organomet. Chem. 1989, **370**, 141.
b) Rao C. D., Rase H. F.: *Rhodium(I) complexes of β -diketonates and related ligands as hydrosilylation catalysts*. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1981, **20**, 95.
- Lewis F. D., Miller A. M., Salvi D. G.: *Spectroscopy and photochemistry of Nickel(II), Palladium(II), and Platinum(II) β -diketonates*. Inorg. Chem. 1995, **34**, 3173.
- a) Haltiwanger C., Wenzel T. J., Williams E. J., Seivers R. E.: *Studies of metal-chelates with the novel ligand 2,2,7-trimethyl-3,5-octanedione*. Polyhedron 1985, **4**, 3, 369.
b) Sadlowski J. E., Seivers R. E.: *Volatile Metal Complexes*. Science 1978, **201**, 4352.
- a) Aho P., Backstrom R., Honkanen E., Linden I., Nissien E., Pohto P., nr 163044B1, PL Patent 1994.
b) Miyamoto M, Murata T., Yokotani H., nr 3708504, US Patent 1973.
c) Aho P., Backstrom R., Koponen A., Linden T., Lonnberg K., Lotta T., Pippuri A., Pohto P., nr 745338, AU Patent 2002.
d) Odonola O., Woods J.: *Synthesis, Electronic and Magnetic properties of some 3-substituted-2,4-pentanedioneato oxovanadium(IV) complexes and their methylpyridine adducts*. Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem. 2001, **31**, 7, 1297.
- a) Anderson R. A., Kiefer R. L., Kim M., Thiebeault S. A.: *Modified polymeric materials for durability in the atomic oxygen space environment*[[J]]. Nucl. Instr. And Meth. Phys. Res. 2003, **B208**, 300.
b) Gay M., Hendrio F., nr 6455621, US Patent 2002.
- a) Schubert U.: *Silica-based and transition metal-based inorganic-organic hybrid materials-a comparison*. J. Sol-Gel Sci. Techn. 2003, **26**, 47.
b) Gui L., Luo S. Zhang J.: *Poly(methyl methacrylate)-titania hybrid materials by sol-gel processing*. J. Mater. Sci. 1997, **32**, 1469.
- Meshkova S. B.: *The dependence of the luminescence intensity of lanthanide complexes with β -diketonates on the ligand form*. Journal of Fluorescence 2000, **10**, 4, 333.
- Pietraszuk C., Staniszewski B., Witt K., Urbaniak W. Polskie zgłoszenie patentowe P-393338 2010.
- a) Urbaniak W.: nr 188732, Patent RP 2004.
b) Urbaniak W., Staniszewski B.: Polskie zgłoszenie patentowe P-386281 2008.
- Staniszewski B., Urbaniak W.: *A simple and efficient synthesis of 3-substituted derivatives of pentane-2,4-dione*. Chem. Papers 2009, **63**, 2, 212.
- Martin B.B., Fernelius W. C.: *Studies on coordination compounds. XVII. Stabilities of bivalent metal complexes of some methylene-substituted β -diketonates*. J. Am. Chem. Soc. 1959, **81**, 10, 2342.
- Lis S., Pawlicki G., Staniszewski B., Urbaniak W., Witt K.: *Complexation studies of 3-substituted β -diketonates with selected d- and f-metal ions*. Chem. Papers 2011.
- Staniszewski B., Witt K., Urbaniak W.: *A novel method of synthesis of 3-substituted derivatives of pentane-2,4-dione*. Editor: Markoš, J., In Proceedings of the 37th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering, Tatranské Matliare, Slovakia 2010, 1054.
- Starý J., Liljenzin J. O.: *Critical evaluation of equilibrium constants involving acetylacetonate and its metal chelates*. Pure & Applied Chemistry 1982, **54**, 12, 2557.
- Izatt R. M., Fernelius W. C., Block B. P.: *Studies on coordination compounds. XIII. Formation constants of bivalent metal ions with the acetylacetonate ion*. The Journal of Physical Chemistry 1955, **59**, 1, 80.
- Plaziak A.S., Urbaniak W., Frański R., Gierczyk B.: *Mass spectrometric behaviour of alkali and alkaline earths acetylacetonates*. Polish Journal of Chemistry 1998, **72**, 3, 504.
- NIST-68, MS-Windows Version of the NIST Mass Spectral Program for the NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library Version 1.1a, Standard Reference Database 1A, software by Stein SA, Levitzky AA, Fateev DV, Helpscreens Mallard WG, Sparkman OD, 1995.

18. NIST-2000, ACD-Labs MS Spectral Data Base, Version 4.09, 21 Sept. 1999.
19. NIST-08, Mass Spectral Library (NIST/EPA/NIH) Scientific Instruments Services, Version 2.0d, Stein SA, Mirokhin Y, Tchechovskoi D, Mallard D, Mikaia A, Zaikin J., Damo Zhu, Clifton C, Sparkman D, 2008.
20. Gorączko A.J., Szymura J.A.: *The prediction of relative abundance of isotopic clusters in mass spectrometry of coordination and organometallic compounds*. Comput. Chem. 1999, **23**, 135.
21. Szymura J.A., Lamkiewicz J.: *Band composition analysis: a new procedure for deconvolution of the mass spectra of organometallic compounds*. J. Mass Spec. 2003, **38**, 817.
22. *Isotopic Abundances of the Elements*. Washington University in St.Louis, <http://presolar.wustl.edu/ref/IsotopeAbundanceTable.pdf>.
23. Dimitriev Y., Ivanova Y., Iordanova R.: *History of Sol-Gel Science And Technology*. Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy 2008, **43**, 181.
24. Tadanaga K., Owan T., Morinaga J., Urbanek S., Minami T.: *Fine Patterning of Transparent, Conductive SnO₂ Thin Films by UV-Irradiation*. J. Sol-Gel Sci. Technol. 2000, **19**, 791.
25. Pinna N., Garnweitner G., Antonietti M., Niederberger M.: *A General Nonaqueous Route to Binary Metal Oxide Nanocrystals Involving a C–C Bond Cleavage*. J. Am. Chem. Soc. 2005, **9**, 5608.
26. Niederberger M.: *Nonaqueous Sol–Gel Routes to Metal Oxide Nanoparticles*. Acc. Chem. Res. 2007, **40**, 793.
27. Boettcher S.W., Fan J., Tsung Ch.-K., Shi Q., Stucky G. D.: *Harnessing the sol-gel process for the assembly of non-silicate mesostructured oxide materials*. Acc. Chem. Res. 2007, **40**, 784.
28. Hench L. L., West J. K.: *Gel-silica optics: Theory and application*. Chem. Rev. 1990, **90**, 33.
29. Toupance T., Babot O., Jousseume B., Vilacüa G.: *Nanocrystalline Mesoporous Tin Dioxide Prepared by the Sol–Gel Route from a Dialkoxydi(β-Diketonato) tin Complex*. Chem. Mater. 2003, **15**, 4691.
30. Leofanti G., Padovan M., Tozzola G., Venturelli B.: *Surface area and pore texture of catalysts*. Catalysis Today 1998, **41**, 207.
31. Tsyganenko A.A., Mardilovich P.P.: *Structure of alumina surfaces*. J.Chem. Soc., Faraday Trans. 1996, **92**, 23, 4842.
32. Jurek K., Kirszenstejn P.: *Characterization of modified mesoporous Al₂O₃ by novel precursors β-diketonate tin derivative, 17th International Symposium on Homogeneous Catalysis*. Book of Abstracts, UAM, Poznań 2010, 188.

Dr hab. Włodzimierz URBANIAK jest absolwentem Wydziału Chemii Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu. Doktorat (1985), habilitacja (2001) uzyskane na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu w 1985. Obecnie profesor na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu oraz Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego w Bydgoszczy. W ramach prowadzonych badań opracował szereg efektywnych metod syntezy związków krzemooorganicznych (w większości opisanych po raz pierwszy) m.in. z grupami diketonowymi i ketoiminowymi oraz innych pochodnych diketonów, a także oraz wykazał możliwości ich zastosowania w różnych dziedzinach nauki i praktyki. Realizowana obecnie tematyka badawcza obejmuje także zagadnienia związane z monitoringiem środowiska, technologiami zagospodarowania odpadów ze szczególnym uwzględnieniem odpadów niebezpiecznych, technologiami „bezościekowymi” produkcji nowych materiałów, oraz prawnymi aspektami gospodarki odpadami. Autor lub współautor ponad 170. publikacji w czasopiśmie zagranicznych i krajowych oraz ponad 50. patentów i zgłoszeń patentowych. Ponadto autor lub współautor ponad 90. komunikatów prezentowanych na konferencjach krajowych i zagranicznych.

Dr inż. Katarzyna JUREK jest absolwentem Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich w Bydgoszczy (1993). Doktorat uzyskany na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej w 2003 r. Obecnie pracuje w Zakładzie chemii Koordynacyjnej. Zainteresowania naukowe: nowe materiały, technika zol-żel, binarne układy tlenkowe i ich możliwości aplikacyjne. Współorganizowała 8. konferencji międzynarodowych. Jest współautorem 6. artykułów w prasie naukowej, współautorem 10. posterów na konferencjach polskich i zagranicznych.

Mgr inż. Katarzyna WITT jest absolwentem Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich w Bydgoszczy (2008). Obecnie pracuje w Zakładzie Chemii Koordynacyjnej. Zainteresowania naukowe: chemia nieorganiczna, w szczególności chemia związków kompleksowych. Jest współautorem 1. rozdziału w monografii, 1 artykułu w prasie naukowej, 2. publikacji pokonferencyjnych, 2. polskich zgłoszeń patentowych i współautorem 4. posterów na konferencjach krajowych i zagranicznych.

Dr inż. Andrzej GORAČZKO jest absolwentem Wydziału Chemicznego, Politechniki Gdańskiej (1969). Doktorat uzyskany na Wydziale Technologii Chemicznej, Politechniki Szczecińskiej (1979). Obecnie pracuje w Zakładzie chemii Koordynacyjnej. Zainteresowania naukowe: spektrometria mass, modelowanie widm masowych. Został wyróżniony: Srebrnym Krzyżem Zasługi, Medalem Komisji Edukacji Narodowej i Złotą Odznaką Związku Nauczycielstwa Polskiego Jest współautorem 22. artykułów w prasie naukowej, autorem i współautorem 32. podręczników, brał udział w 35. konferencjach polskich i zagranicznych. Współorganizował 8 konferencji międzynarodowych.

Dr Bartosz STANISZEWSKI jest absolwentem Wydziału Chemii Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu (2004). Doktorat uzyskany na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu w 2011 r. Laureat konkursu Fundacji im. Nowickiego dla najlepszych absolwentów z dziedziny ochrony środowiska. W 2006 r. odbył staż w Bundesamt fuer Seeschiffahrt und Hydrographie, instytucji zajmującej się monitoringiem skażeń Morza Północnego. Współautor 10. publikacji, 8. zgłoszeń patentowych oraz kilkunastu komunikatów prezentowanych na konferencjach krajowych i zagranicznych.

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej Uniwersytetu Techniczno-Przyrodniczego w Bydgoszczy Zakład Chemii Ogólnej

Zakład Chemii Ogólnej funkcjonuje od 1962 r. powstał jako jednostka dydaktyczna do obsługi studentów kierunków technicznych i rolniczych naszej Uczelni. Jego założycielem i pierwszym kierownikiem był ówczesny Rektor Wieczorowej Szkoły Inżynierskiej, prof. dr inż. Ernest Pischinger. Obszar prowadzonych badań: modelowanie oddziaływań molekularnych, identyfikacja faz metodą proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej, zastosowanie procesów strącania, koagulacji oraz flokulacji, a także adsorpcji do usuwania zanieczyszczeń z wód i ścieków, poszukiwanie sposobów zagospodarowania odpadów przemysłowych, zwłaszcza tych powstających w zakładach chemicznych regionu Kujaw i Pomorza. Dorobek Zakładu Chemii Ogólnej wyraża się dziesiątkami oryginalnych prac naukowych oraz licznymi komunikatami na konferencjach, w tym międzynarodowych. Prace naukowe o znaczeniu gospodarczym uzyskały zastrzeżenia pięcioma patentami. Pracownicy są też autorami skryptów. Pracownicy Zakładu utrzymywali kontakty z instytucjami i organizacjami naukowymi z zagranicy. Obecnie pracownicy Zakładu prowadzą współpracę z Narodowym Uniwersytetem w Kijowie w zakresie syntezy i badania właściwości nowych flokulantów polimerowych.