

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10) **PL 247622 B1**

(12)

## Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **442807**

(22) Data zgłoszenia: **2022.11.15**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.05.20 BUP 21/2024**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.08.04 WUP 31/2025**

(51) MKP:

**C07F 7/18** (2006.01)

**C07F 15/00** (2006.01)

**B01J 31/16** (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:  
**POLITECHNIKA BYDGOSKA IM. JANA  
I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH, Bydgoszcz, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:  
**KATARZYNA WITT, Bydgoszcz, PL**

(74) Pełnomocnik:  
**rzecz. pat. Zuzanna Kowalkiewicz, Poznań, PL**

(54) Tytuł:

**Pochodna  $\beta$ -ketoiminy, sposób jej otrzymywania oraz jej zastosowanie**

**PL 247622 B1**

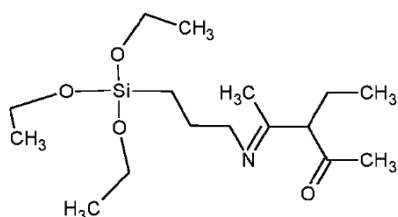
## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest pochodna  $\beta$ -ketoiminy, sposób jej otrzymywania oraz jej zastosowanie. Wynalazek należy do dziedziny chemii, w tym inżynierii chemicznej.

Typowe związki kompleksowe składają się z centralnego atomu (jonu) i otaczających ligandów oraz charakteryzują się obecnością wiązania koordynacyjnego. Dzięki obecności wolnej pary elektronowej na niewiążących orbitalach ligandów oraz pustych orbitali w centralnym atomie, które są zdolne do przyjmowania par elektronowych ligandów, możliwe jest utworzenie wspomnianego wiązania. Dobór rodzaju i liczby atomów centralnych oraz dobór ligandów, a także zastosowanie ligandów mieszanych, pozwala na wytworzenie nieograniczonej liczby związków koordynacyjnych i otrzymanie substancji o pożądanym właściwościach. Zwłaszcza związki dwukleszczowe lub wielokleszczowe różnią się liczbą atomów użytych do wiązania z centralnym atomem lub jonem metalu i wykazują szczególnie wysoką stabilność, a zjawisko to jest opisane przez efekt chelatowania. Efekt ten jest związany ze wzrostem zaburzenia układu, a tym samym ze wzrostem entropii. Ponadto należy wspomnieć o innych czynnikach zwiększających stabilność kompleksów, takich jak liczba pierścieni molekularnych, ich wielkość oraz obecność dodatkowych podstawników. Przykładami ligandów dwukleszczowych są  $\beta$ -diketony. Powszechnie wiadomo, że związki te tworzą kompleksy z wieloma jonami metali. Z kolei silany to grupa polikleszczowych związków chemicznych, których wspólną cechą jest obecność w cząsteczce centralnego atomu krzemu z czterema dodatkowymi podstawnikami. Taka konstrukcja sprawia, że związki te są zazwyczaj bardziej reaktywne w porównaniu z analogicznymi związkami węglowymi, ze względu na silniejszą polaryzację wiązań krzem-niemetal niż węgiel-niemetal. Urbaniak i Schubert połączyli właściwości  $\beta$ -diketonów i silanów i opisali wydajną syntezę  $R_3Si(CH_2)_3CH[C(O)Me]_2$  [ $R = Me, OR'$ ] z  $R_3Si(CH_2)_3Cl$  i soli sodowej lub potasowej acetyloacetonianu (Urbaniak W., Schubert U. 1991. An efficient synthesis of  $R_3Si(CH_2)_n$  – substituted acetylacetonone derivatives. *Liebigs Annalen der Chemie* 11, 1221–1223, <https://doi.org/10.1002/jlac.1991199101209>). Semenov i in. (Synthesis of a novel chelating ligand from pentane-2,4-dione and 3-aminopropyl[tris(trimethylsilyloxy)]silane. *Europium(III) and erbium(III) imino enolates*. *Russian Journal of Coordination Chemistry* 34, 783–788. 2008. <https://doi.org/10.1134/S107032840810014X>) zaproponowali z kolei sposób otrzymywania zawierającego krzem iminoenolu z 3-aminopropylotrietoksylsilanu (APTES) i acetyloacetonu. W kolejnej pracy autorzy zsyntetyzowali kompleksy 4-(3-sililopropylimino)-pentan-2-onu z europem i terbem, co świadczy o powinowactwie otrzymanego związku do jonów metali.

Celem wynalazku jest otrzymanie pochodnej  $\beta$ -ketoiminy charakteryzującej się większą trwałością oraz powinowactwem do jonów metali.

Istotą wynalazku jest pochodna  $\beta$ -ketoiminy, którą stanowi 4-(3-trietoksylsililopropylimino)-3-etylo-pentan-2-on o wzorze strukturalnym 1:



Istotą wynalazku jest również sposób otrzymywania 4-(3-trietoksylsililopropylimino)-3-etylo-pentan-2-onu obejmujący poddawanie reakcji 3-etylo-pentano-2,4-dionu oraz 3-aminopropylotrietoksylsilanu w proporcji molowej reagentów wynoszącej 1:1, następnie przeprowadzono eliminację cząsteczek wody z uzyskanego produktu pośredniego poprzez ogrzewanie mieszaniny przy stałym mieszaniu w temperaturze od temperatury wrzenia 3-etylo-pentano-2,4-dionu do 100°C przez 1–2 godzin, a uzyskany produkt rekrytalizowano. Korzystnie, gdy eliminacja cząsteczek wody następowała z wykorzystaniem destylacji azeotropowej.

Korzystnie, gdy eliminacja cząsteczek wody trwała 2 godziny.

Istotą wynalazku jest także zastosowanie pochodnej jako związku wiążącego jony metali z rozтворów.

Korzystnie, gdy jony metali to  $Ag^+$ ,  $Au^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{6+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Pt^{2+}$  lub  $Zn^{2+}$ .

Reakcja 3-etylo-pentano-2,4-dionu oraz 3-aminopropylotrietoksylsilanu skutkowała otrzymaniem pochodnej  $\beta$ -ketoiminy (L) – 4-(3-trietoksylsililopropyl)imino)-3-etylo-pentan-2-onu. Nieoczekiwanie okazało się, że kompleksy metali pochodnej charakteryzują się od 0,5 do 2,5 większą trwałością niż kompleksy znanej w stanie pochodnej  $\beta$ -ketoiminy 4-(3-sililopropyl)imino)-pentan-2-onu uzyskana sposobem znanym w stanie techniki.

Uzyskane kompleksy charakteryzują się dużą stabilnością, dlatego mają duże znaczenie w wielu dziedzinach techniki m.in. mogą być stosowane jako związki wiążące jony metali z roztworów w analizie chemicznej, procesach wymiany jonowej, procesach membranowych, adsorpcji, ekstrakcji rozpuszczalnikowej, separacji metali w hydrometalurgii oraz jako aktywne katalizatory w przemysłowej syntezie organicznej.

Fig. 1. Przemiana izomerów enaminowych do produktu końcowego

Fig. 2. Widmo FTIR-ATR otrzymanego związku L

Fig. 3–5. Widma absorpcyjne 4-(3-trietoksylsililopropyl)imino)-3-etylo-pentan-2-onu z jonami metali ( $M = Ag^+, Au^{3+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Cr^{6+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}, Ni^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}, Zn^{2+}$ ).

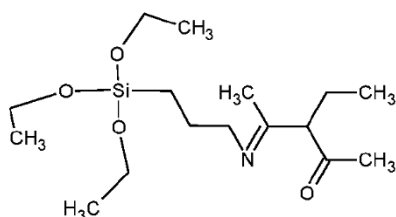
Wynalazek zostanie bliżej przedstawiony za pomocą poniższych przykładów wykonania.

Przykład 1

#### Otrzymywanie $\beta$ -ketoiminy 4-(3-trietoksylsililopropyl)imino)-3-etylo-pentan-2-onu

Substraty zakupiono od Sigma-Aldrich i stosowano bez dalszego oczyszczania. Do kolby okrągłodennej dodano stechiometryczne ilości obu substratów, tj. do 3-etylo-pentano-2,4-dionu (3 mmol, 0,387 g) dodano 3-aminopropylotrietoksylsilan (3 mmol, 0,667 g). Następnie przeprowadzono eliminację cząsteczek wody z uzyskanego produktu pośredniego poprzez ogrzewanie na mieszadło magnetycznym pod chłodnicą zwrotną w temperaturze pomiędzy 80°C a 100°C przez 2 godziny. W trakcie tej reakcji uwolnione zostały cząsteczki wody, które były zbierane azeotropowo. Otrzymany stały produkt dwukrotnie rekrystalizowano z etanolu. Ogólną strukturę otrzymanego związku 4-(3-trietoksylsililopropyl)imino)-3-etylo-pentan-2-onu pokazano na Fig. 1 (wzór sumaryczny  $C_{16}H_{33}NO_4Si$ ). Uzyskany produkt stanowił jasną żółtą ciecz o masie równiej 0,8305 g (wydajność reakcji wyniosła 83%; Mp 170,5–172,9°C).

Wzór strukturalny  $\beta$ -ketoiminy 4-(3-trietoksylsililopropyl)imino)-3-etylo-pentan-2-onu (L):



W wyniku reakcji 3-etylo-pentano-2,4-dionu z 3-aminopropylotrietoksylsilanem powstaje mieszanina dwóch izomerów enaminowych. O postępie tej reakcji świadczy ilość wytworzonej wody. Następnie izomery enaminowe ulegają szybko tautomeryzacji do  $\beta$ -ketoiminy 4-(3-trietoksylsililopropyl)imino)-3-etylo-pentan-2-on (Fig. 1).

Przykład 2

#### Badanie struktury $\beta$ -ketoiminy 4-(3-trietoksylsililopropyl)imino)-3-etylo-pentan-2-onu

Widma NMR  $\beta$ -ketoiminy 4-(3-trietoksylsililopropyl)imino)-3-etylo-pentan-2-onu rejestrowano na spektrometrze Bruker Advance 3HD 400 MHz pracującym przy 400 MHz i 100 MHz dla odpowiednio  $^1H$  i  $^{13}C$ . Widma NMR rejestrowano w roztworze DMSO- $d_6$ , 99,8% atomu %D. Widma FTIR-ATR zarejestrowano za pomocą urządzenia Bruker Alpha-PFT-IR z przystawką do tłumienia całkowitego odbicia diamentu (ATR).

#### Jądrowy Rezonans Magnetyczny

Struktura otrzymanego związku L została potwierdzona przez  $^1H$  i  $^{13}C$  NMR.

$^1H$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  0.58-0.62 (m, 1H), 0.94 (t, 1H), 1.05 (m, 7H), 1.15 (m, 5H), 1.53 (t, 1H), 1.84 (s, 1H), 1.95 (s, 3H), 2.17-2.23 (q, 1H), 3.19-3.24 (q, 1H), 3.34-3.46 (q, 5H), 3.71-3.77 (m, 4H), 4.36 (s, 2H), 12.05 (s, 1H).

$^{13}C$  NMR (101 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\beta$  193.29, 162.63, 104.82, 94.97, 58.21, 58.15, 58.10, 56.49, 45.33, 40.64, 40.43, 40.22, 40.01, 39.80, 39.59, 39.38, 27.69, 23.91, 22.04, 19.01, 18.65, 16.19, 14.51, 7.61.

**FTIR-ATR**

Widmo FTIR-ATR otrzymanego związku L pokazano na Fig. 2.

Interpretacji widma w podczerwieni dokonano za pomocą aplikacji IRPal 2.0 Tabledriven Infrared Application. Obecność charakterystycznych pasm na powyższym widmie FTIR-ATR potwierdza otrzymanie zamierzonego związku. Ponadto obecność wiązań N-H, C-O i C=C sugeruje, że izomery enamirowe mogą również występować w produkcji.

**Przykład 3****Wyznaczanie stałych trwałości z wybranymi jonami metali**

Miareczkowanie spektrofotometryczne przeprowadzono w celu zbadania reakcji kompleksowania między L a określonym jonem metalu (M). W tym celu do roztworu L stale dodawano niewielkie ilości roztworu jonów metali i każdorazowo rejestrowano widma absorpcyjne otrzymanych próbek o różnych stosunkach molowych L:M. Miareczkowanie prowadzono do momentu, gdy nie obserwowano już żadnych zmian w kształtach widm. W badaniach wykorzystano metanolowy roztwór L o stałym stężeniu  $3,82 \times 10^{-5}$  M oraz wodne standardowe roztwory jonów metali o stężeniu 1000 lub 100 mg/dm<sup>3</sup>.

Widma rejestrowano na spektrofotometrze Varian Cary 50 w zakresie od 200 do 550 nm, ze szczelnymi spektralnymi co 0,5 nm i 0,2 nm przy użyciu kuwet o długości drogi 1 cm. Otrzymane widma absorpcyjne oraz równania prostoliniowe posłużyły do obliczenia stałych trwałości (log K) kompleksów syntetyzowanego L z wybranymi jonami metali (Ag<sup>+</sup>, Au<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cr<sup>6+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Pd<sup>2+</sup>, Pt<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>).

Widma absorpcyjne kompleksów 4-(3-trietoksylopropyloimino)-3-etylo-pentan-2-onu z wybranymi jonami metali (M = (Ag<sup>+</sup>, Au<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cr<sup>6+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Pd<sup>2+</sup>, Pt<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>)) przedstawiono na Fig. 3.

Różnice pomiędzy kształtami krzywych powyższych widm absorpcyjnych podczas dodawania roztworu jonu metalu do roztworu wolnego ligandu L potwierdzają spadek stężenia ligandu na korzyść wzrostu stężenia powstającego kompleksu. Ponadto równowaga istniejąca między formą wolnego ligandu a utworzonym kompleksem (z jonami Ag<sup>+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, jak pokazano na Fig. 4) jest potwierdzona obecnością punktów izobestycznych. W oparciu o powyższe widma obliczono stałe trwałości kompleksów i zestawiono je w Tabeli 1.

Tabela 1. Stałe trwałości kompleksów o różnych stosunkach molowych 4-(3-trietoksylopropyloimino)-3-etylo-pentan-2-onu do jonów metali (M = (Ag<sup>+</sup>, Au<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cr<sup>6+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Pd<sup>2+</sup>, Pt<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>)).

| Jon centralny | Promień jonowy jonu [pm] | L:M   |       |       |       |
|---------------|--------------------------|-------|-------|-------|-------|
|               |                          | 1:1   | 1:2   | 1:3   | 1:4   |
|               |                          | log K |       |       |       |
| Ag(I)         | 115                      | 4.156 | 3.544 | 3.699 | 3.699 |
| Au(III)       | 85                       | 4.000 | 3.523 | 3.301 |       |
| Cd(II)        | 95                       | 4.456 | 4.875 | 5.176 |       |
| Co(II)        | 70                       | 4.041 | 3.602 | 3.602 |       |
| Cr(VI)        | 44                       | 5.477 | 5.176 | 4.875 |       |
| Cu(II)        | 73                       | 4.301 | 4.757 |       |       |
| Fe(III)       | 60                       | 4.146 | 3.824 | 3.699 |       |
| Mg(II)        | 72                       | 3.845 | 3.398 | 3.155 | 3.058 |
| Ni(II)        | 70                       | 4.475 | 3.310 | 2.813 | 3.301 |
| Pd(II)        | 86                       | 5.512 | 4.427 |       |       |
| Pt(II)        | 80                       | 5.262 | 4.230 |       |       |
| Zn(II)        | 74                       | 4.125 | 4.007 | 4.176 | 4.301 |

Podane wartości stałych trwałości mają tolerancję  $\pm 0,001\%$

Otrzymane wartości stałych trwałości dla kompleksów o stosunkach molowych L:M równych 1:1 zmieniają się w kolejności:  $\text{Pd}^{2+} > \text{Cr}^{6+} > \text{Pt}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Fe}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Au}^{3+} > \text{Mg}^{2+}$ .

#### Przykład 4

Stałe trwałości kompleksów 4-(3-trietoksylopropyloimino)-pentan-2-on do wybranych jonów metali wyznaczono sposobem przedstawionym w Przykładzie 3 i zostały przedstawione w Tabeli 2.

Tabela 2. Stałe trwałości kompleksów o różnych stosunkach molowych 4-(3-trietoksylopropyloimino)-pentan-2-on do jonów metali

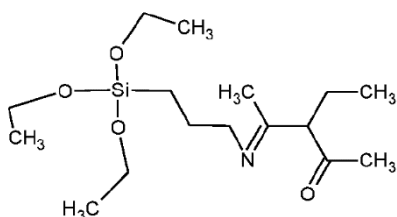
| Jon centralny | Promień jonowy jonu [pm] | L:M                         |       |       |     |
|---------------|--------------------------|-----------------------------|-------|-------|-----|
|               |                          | 1:1                         | 1:2   | 1:3   | 1:4 |
|               |                          | log K                       |       |       |     |
| Ag(I)         | 115                      | 2.301                       | 2.477 | 2.301 |     |
| Au(III)       | 85                       | 2.942                       |       |       |     |
| Cd(II)        | 95                       | 3.885                       | 3.602 | 2.699 |     |
| Co(II)        | 70                       | 3.452                       | 3.477 | 3.046 |     |
| Cr(VI)        | 44                       | 3.602                       | 2.046 | 1.648 |     |
| Cu(II)        | 73                       | 3.041                       | 2.176 |       |     |
| Fe(III)       | 60                       | 2.301                       | 1.000 | 1.699 |     |
| Mg(II)        | 72                       | 4.740                       | 3.903 | 3.845 |     |
| Ni(II)        | 70                       | 3.954                       | 3.477 | 3.301 |     |
| Pd(II)        | 86                       | 2.942                       |       |       |     |
| Pt(II)        | 80                       | kompleksowanie nie zachodzi |       |       |     |
| Zn(II)        | 74                       | 3.681                       | 3.398 | 2.699 |     |

Podane wartości stałych trwałości mają tolerancję  $\pm 0,001\%$

Stałe trwałości kompleksów 4-(3-trietoksylopropyloimino)-pentan-2-on dla analizowanych jonów metali miały niższe wartości niż stałe trwałości kompleksu 4-(3-trietoksylopropyloimino)-3-etylo-pentan-2-onu dla tych samych analizowanych kationów metali.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Pochodna  $\beta$ -ketoiminy, którą stanowi 4-(3-trietoksylopropyloimino)-3-etylo-pentan-2-on o wzorze strukturalnym 1:



2. Sposób otrzymywania 4-(3-trietoksypropyloimino)-3-etylo-pentan-2-onu obejmujący poddawanie reakcji 3-etylo-pentano-2,4-dionu oraz 3-aminopropylotrietoksyloksylanu w proporcji molarnej reagentów wynoszącej 1:1, następnie przeprowadzono eliminację cząsteczek wody z uzyskanego produktu pośredniego poprzez ogrzewanie mieszaniny przy stałym mieszaniu w temperaturze od temperatury wrzenia 3-etylo-pentano-2,4-dionu do 100°C przez 1–2 godzin, a uzyskany produkt rekrytalizowano.
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że eliminacja cząsteczek wody następowała z wykorzystaniem destylacji azeotropowej.
4. Sposób według zastrz. 2 lub 3, **znamienny tym**, że eliminacja cząsteczek wody trwała 2 godziny.
5. Zastosowanie związku o wzorze strukturalnym 1 określonego w zastrzeżeniu 1 jako związku wiążącego jony metali z roztworów.
6. Zastosowanie według zastrz. 5, jony metali to  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$  lub  $\text{Zn}^{2+}$ .

## Rysunki

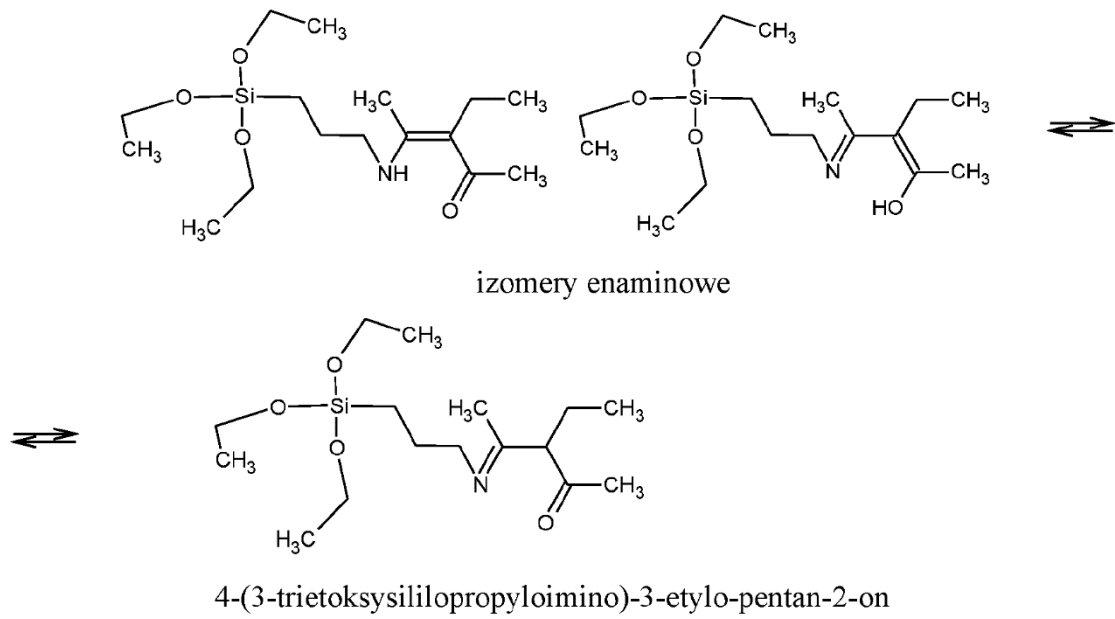


Fig. 1. Przemiana izomerów enaminowych do produktu końcowego

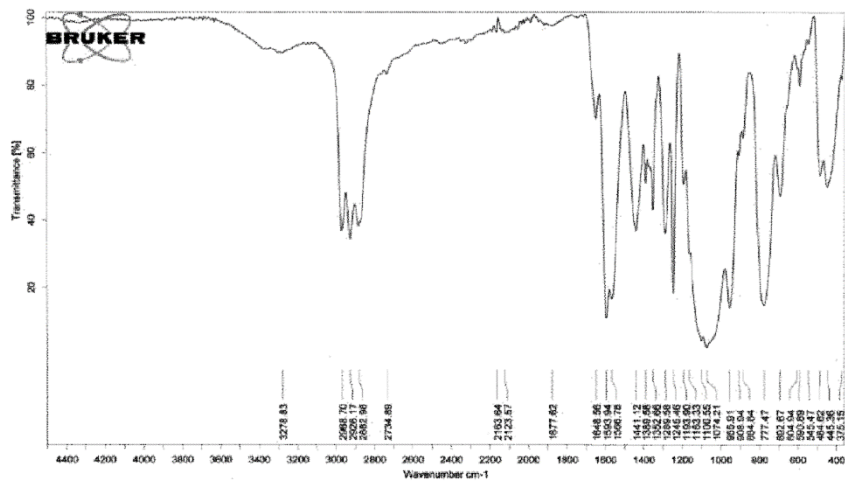


Fig. 2. Widmo FTIR-ATR otrzymanego związku L

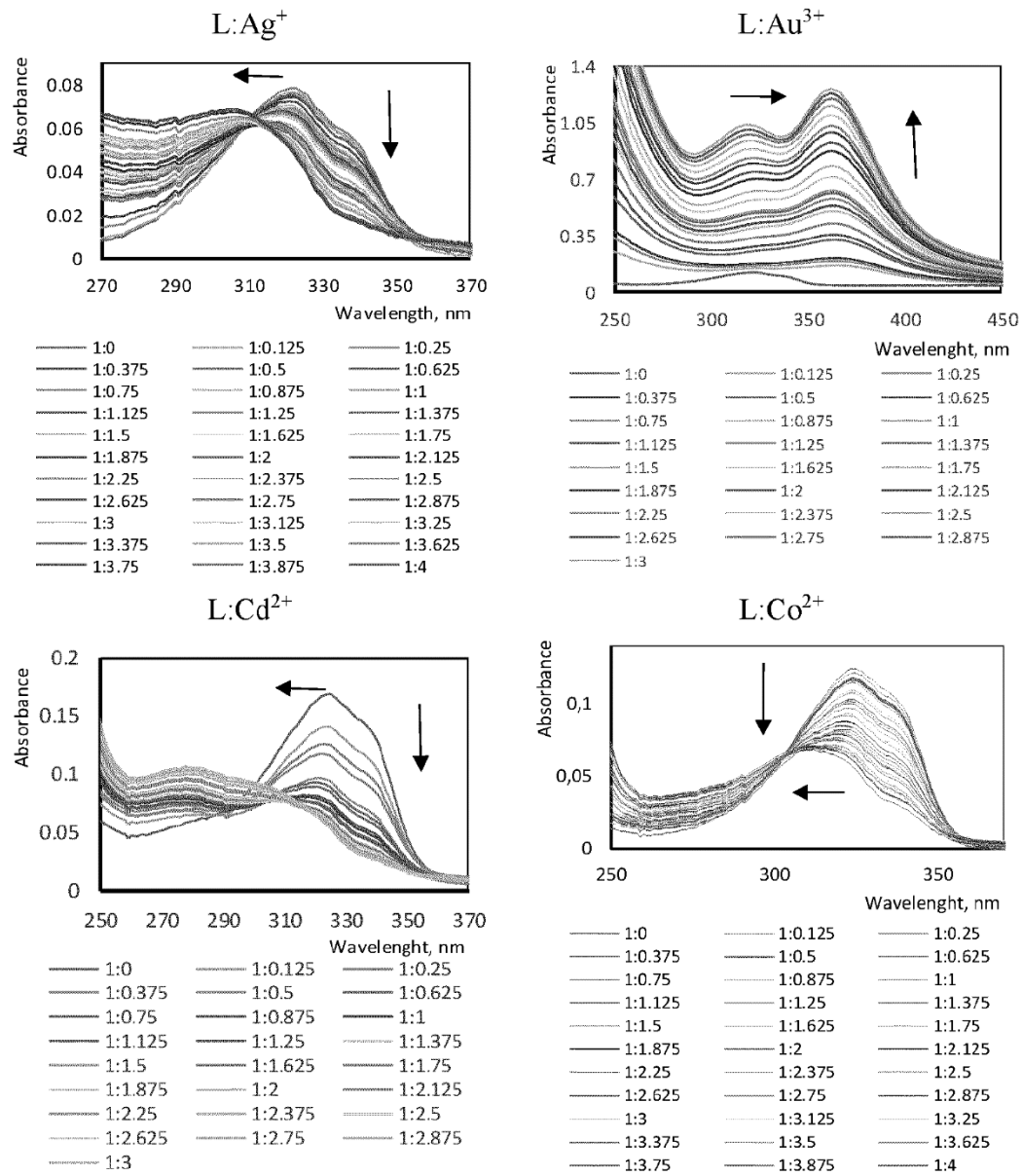


Fig. 3. Widma absorpcyjne 4-(3-trietoksylopropyloimino)-3-etylo-pentan-2-onu z jonami metali ( $M = Ag^+, Au^{3+}, Cd^{2+}, Co^{2+}$ )

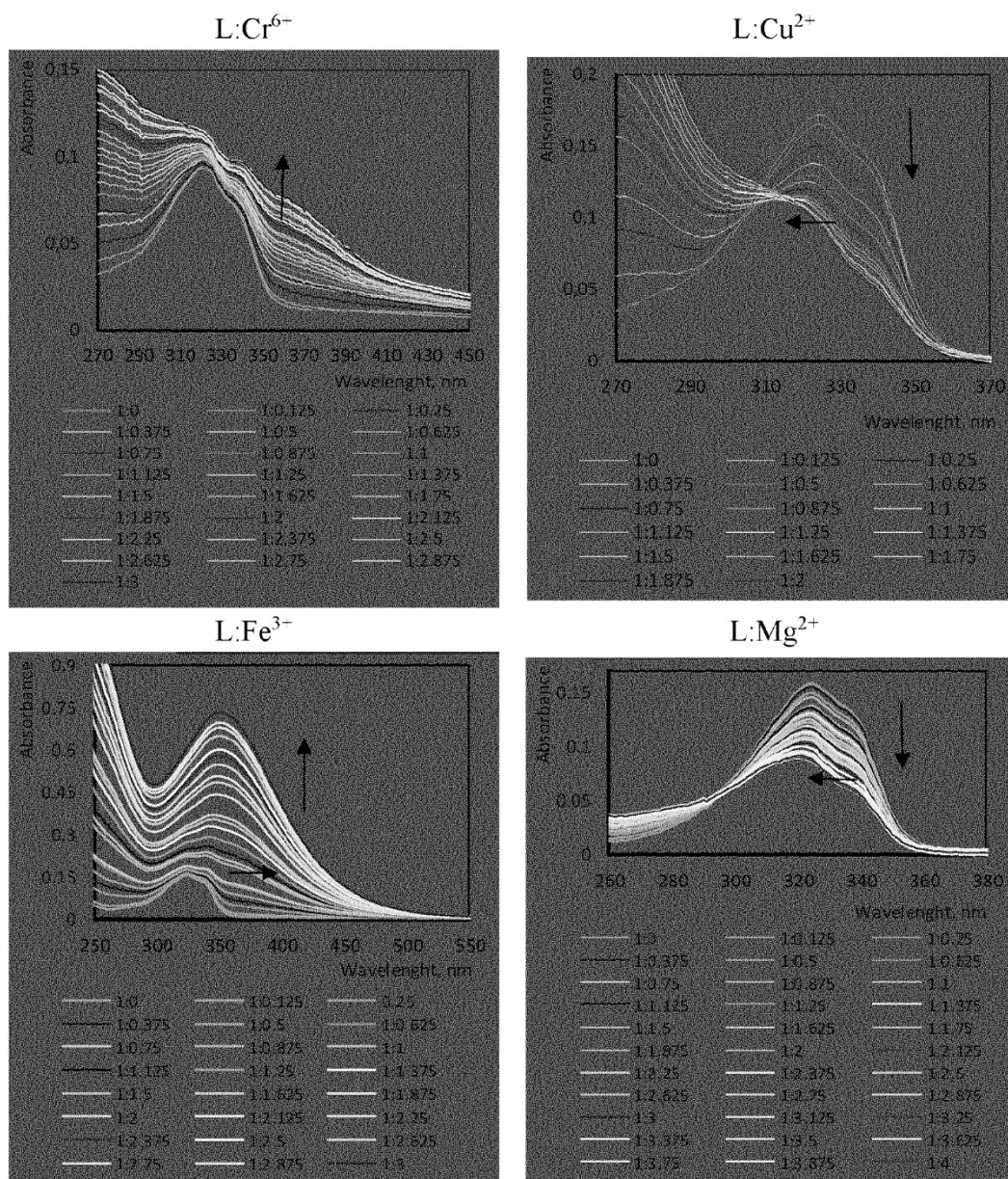


Fig. 4. Widma absorpcyjne 4-(3-trietoksylopropyloimino)-3-etylo-pentan-2-onu z jonami metali ( $M = Cr^{6+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}$ )

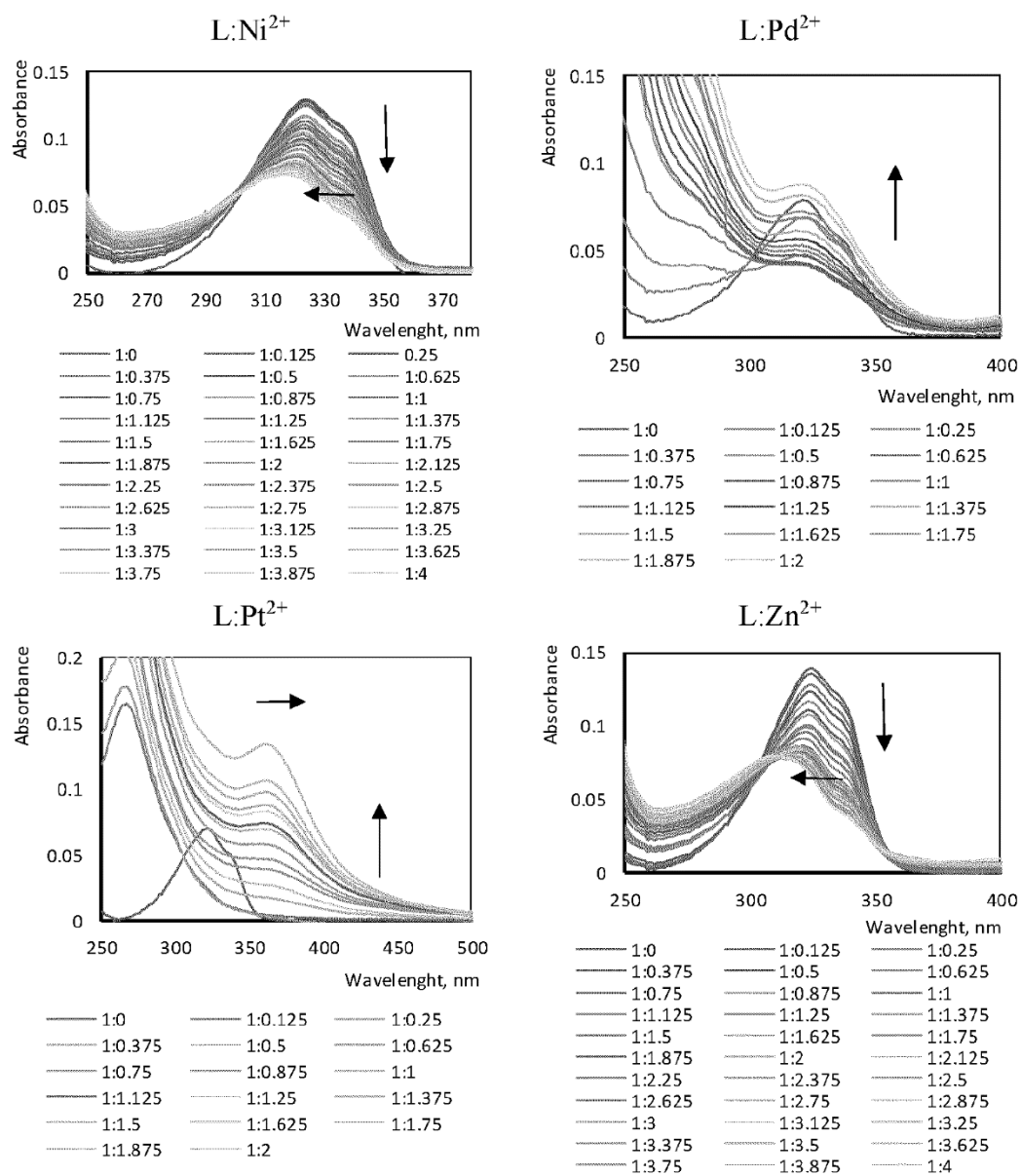


Fig. 5. Widma absorpcyjne 4-(3-trietoksylilopropylodimino)-3-etylo-pentan-2-onu z jonami metali ( $M = Ni^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}, Zn^{2+}$ )