

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **240312**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **421683**

(22) Data zgłoszenia: **23.05.2017**

(51) Int.Cl.

C08F 2/50 (2006.01)

C07F 5/00 (2006.01)

C01F 17/20 (2020.01)

C07F 9/53 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

G01N 21/64 (2006.01)

G01N 21/76 (2006.01)

(54) **Nowe systemy fotoinicjujące do procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-en i hybrydowej, nowe związki kompleksowe samaru(III) i sposób ich wytwarzania oraz zastosowania związków kompleksowych samaru(III)**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

03.12.2018 BUP 25/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

14.03.2022 WUP 11/22

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA KRAKOWSKA
IM. TADEUSZA KOŚCIUSZKI, Kraków, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

JOANNA ORTYL, Złotniki, PL
ANNA CHACHAJ-BREKIESZ, Kraków, PL
MONIKA TOPA, Wieliczka, PL
MACIEJ PILCH, Niepołomice, PL
IWONA KAMIŃSKA-BOREK, Radymno, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Anna Dorskoczyńska-Groyecka

PL 240312 B1

Opis wynalazku

DZIEDZINA TECHNIKI

Wynalazek dotyczy nowych systemów fotoinicjujących do procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-en i hybrydowej, nowych związków kompleksowych samaru(III), sposobu ich wytwarzania, oraz zastosowań związków kompleksowych samaru (III).

Nowe systemy fotoinicjujące według wynalazku mogą mieć zastosowanie do procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-en i hybrydowej monomerów, potencjalnie dla potrzeb poligrafii, stomatologii, medycyny, stereolitografii oraz produkcji kolorowych lakierów, farb i klejów fotoutwardzalnych a także do produkcji bezbarwnych lakierów, farb i klejów fotoutwardzalnych. Niniejszy wynalazek obejmuje także nowe związki kompleksowe samaru(III), sposób ich wytwarzania i zastosowania.

Użyte w niniejszym opisie określenia „sonda molekularna”, „sensor molekularny” lub „czujnik molekularny”, względnie „luminescencyjne sensory” lub luminescencyjne sondy” lub „luminescencyjne czujniki” są sformułowaniami stosowanymi zamiennie.

STAN TECHNIKI

SYSTEMY FOTOINICJUJĄCE DO JEDNOCZESNEGO INICJOWANIA WSZYSTKICH TYPÓW FOTOPOLIMERYZACJI

Fotoinicjowana polimeryzacja zdobywa na rynkach światowych coraz większe znaczenie jako łatwa, energooszczędna i nieszkodliwa dla środowiska metoda otrzymywania usieciowanych powłok polimerowych. Wzrastające zainteresowanie fotopolimeryzacją skłania do poszukiwań nowych typów wysokowydajnych fotoinicjatorów, ponieważ to właśnie od ich właściwości zależy efektywność i szybkość polimeryzacji. Dodatkowym aspektem aktualnie realizowanym jest opracowanie fotoinicjatorów lub systemów fotoinicjujących odznaczających się nie tylko efektywnością w procesie inicjacji ale i wszechstronnością działania. Wszechstronność wiąże się z przydatnością systemów fotoinicjujących do różnych typów procesów fotopolimeryzacji, m.in. do fotopolimeryzacji kationowej, fotopolimeryzacji wolnorodnikowej, fotopolimeryzacji tiol-ene oraz fotopolimeryzacji hybrydowej. W związku z powyższym poszukuje się fotoinicjatorów lub systemów fotoinicjujących dających możliwość jednoczesnego inicjowania wszystkich typów procesów fotopolimeryzacji.

LUMINESCENCYJNE SONDY MOLEKULARNE DO PROCESÓW POLIMERYZACJI

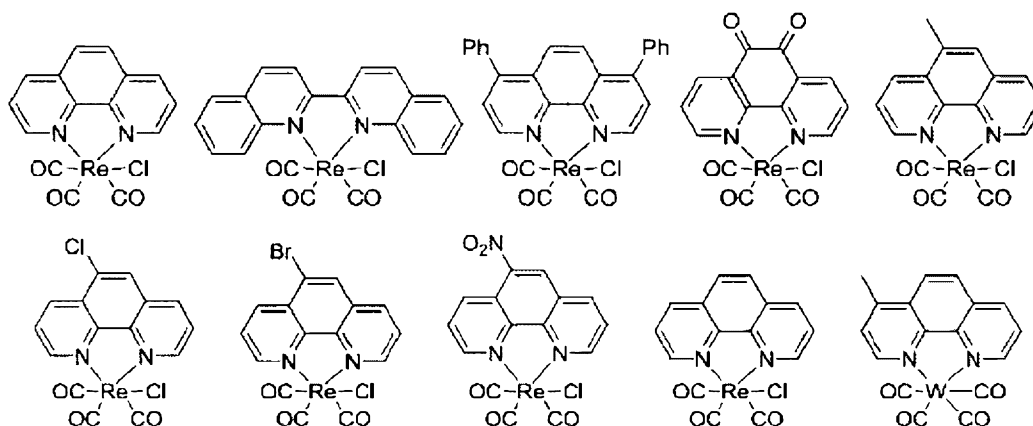
Obecnie techniki fotochemiczne wykorzystujące zjawisko fluorescencji nabierają coraz większego znaczenia w różnych dziedzinach nauki, począwszy od biologii molekularnej a skończywszy na chemii polimerów. Współczesne zastosowanie fluorescencji w chemii polimerów dotyczy zarówno procesów fotopolimeryzacji, czyli polimeryzacji inicjowanej światłem, jak również metod kontroli procesów polimeryzacji oraz charakteryzacji otrzymywanych tworzyw sztucznych ((1) Pączkowski J. *Fotochemia polimerów teoria i zastosowanie* Toruń **2003**). Jednak intensywny rozwój technik fotochemicznych w chemii polimerów nastąpił dopiero w XX wieku wraz z rozwojem technologii fluorescencyjnych sond molekularnych, zwanej również w skrócie technologią FPT (Fluorescence Probe Technology). W chemii polimerów technologia FPT wykorzystywana jest w zakresie monitoringu postępu procesów polimeryzacji i fotopolimeryzacji, jak również kontroli jakości surowców stosowanych do produkcji polimerów oraz parametrów gotowych już polimerów ((2) Popielarz R., Neckers D.C., *Proceedings Rad.Tech.* **1996**, 271). Ponadto, zaczęto ją stosować do optymalizacji procesów fotopolimeryzacji powłok polimerowych oraz ilościowej oceny sprawności nowych fotoinicjatorów polimeryzacji ((3) Hu S., Popielarz R., Neckers D.C. *Macromolecules* **1998**, 31, 4107). Spektroskopia fluorescencyjna posiada szereg zalet, których pozbawione są tradycyjne metody kontroli postępu polimeryzacji. Technika FPT jest metodą niedestruktywną, o wysokiej czułości, charakteryzującą się krótkim czasem odpowiedzi ($< 10^{-8}$ s) ((4) Itagaki H., Horie K., Mitra I., *Progress in Polymer Science* **1990**, 15: 361–424; (5) Bosch P., Catalina F., Corrales T., Peinado C., *Chemistry European Journal* **2005**, IV 4314–4325). Ponadto, co jest bardzo istotne, może być wykorzystywana do pomiarów przebiegu procesów polimeryzacji zarówno w laboratorium (*off-line*) jak i w liniach produkcyjnych (*on-line*), gdzie polimeryzowana kompozycja często jest w ruchu względem urządzenia pomiarowego. Technologia FPT (Fluorescence Probe Technology) ((6) US 5955002; (7) WO9530890) opiera swe działanie na zastosowaniu fluorescencyjnych sond molekularnych, które reagują na zmiany zachodzące w ich mikrootoczeniu. Podstawą technologii FPT jest pomiar zmian charakterystyki fluorescencji sondy, dodawanej w ilości 0.01–0.5% do badanego układu, w miarę zmian zachodzących w badanym układzie. Związki chemiczne wykorzystywane w roli sond fluorescencyjnych winny wykazywać

zdolność do zmiany charakterystyki fluorescencji wraz ze zmianami właściwości ich otoczenia. Dlatego sondami fluorescencyjnymi w tym rozumieniu określa się jedynie te związki, których właściwości fotofizyczne i fotochemiczne zależą od właściwości fizykochemicznych mikrootoczenia ((8) Pączkowski J., *Polimery* **2005**; 50: 520–529). Sondy fluorescencyjne zwykle reagują na zmiany mikrolepkości i/lub polarności otoczenia i w ten sposób działają jak czujniki molekularne, w których do przenoszenia informacji pomiędzy czujnikiem i urządzeniem pomiarowym służą kwanty światła. W miarę postępu polimeryzacji monomeru maleje polarność układu, gdyż bardziej polarne wiązania podwójne monomeru są przekształcane w mniej polarne wiązania pojedyncze w polimerze. Równocześnie wzrasta lepkość układu. W rezultacie, w miarę postępu polimeryzacji następuje przesuwanie widma fluorescencji w stronę fal krótszych. Często zmianie ulega również intensywność fluorescencji.

Do dnia dzisiejszego opracowano kilka różnych typów sond fluorescencyjnych do monitorowania procesów polimeryzacji, różniących się między sobą mechanizmem działania. Jednak w zależności od badanego środowiska, wymagana jest określona budowa, czułość i wydajność kwantowa sondy fluorescencyjnej. Dlatego też nie ma całkowicie uniwersalnych sond. Niemniej jednak każdy proces, powodujący zmiany polarności lub mikrolepkości układu, może być monitorowany metodą FPT, ale w zależności od charakteru zachodzących zmian, wymaga odpowiednio dobranej sondy. Z tego względu większość znanych obecnie sond molekularnych nadających się do monitorowania polimeryzacji wolnorodnikowej z reguły nie jest przydatnych do systemów utwardzanych według mechanizmu kationowego. Do roku 1999 opracowano kilka nowych sond fluorescencyjnych przydatnych do monitorowania zarówno polimeryzacji wolnorodnikowej jak i kationowej ((9) Strehmel B., Malpert J.H., Sarker A.M., Neckers D.C., *Macromolecules* **1999**, 32: 7476–7482). Jednak każda z nich jest bardzo droga, ponieważ są związkami fluoroorganicznymi, co wyklucza ich masowe zastosowanie w przemyśle. Ostatnio opracowano serię nowych sond fluorescencyjnych do monitorowania polimeryzacji kationowej, będących pochodnymi stilbenu (przykładowo trans-2-(2',5'-dimetoksyfenylo)eten-1-yl-2,3,4,5,6-pentafluorobenzen) oraz kumaryny.

Stwierdzono, że dodatek tych sond do monomeru nie zwiększa czasu indukcji fotopolimeryzacji kationowej tak jak dodatek typowych sond stosowanych do polimeryzacji wolnorodnikowej, co jest cennym odkryciem ((10) Ortyl J., Sawicz-Kryniger K., Popielarz R., Galek M., *Przemysł Chemiczny*, **2010**, 12; (11) Ortyl J., Sawicz K., Popielarz R., *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2010**, 48, 4522–4528).

Interesującym typem sond stosowanych do badań materiałów polimerowych są sondy wykorzystujące zmiany charakterystyki fosforescencji zamiast fluorescencji (tj. sondy fosforescencyjne), stanowiące nieliczną grupę sond metaloorganicznych opracowanych przez Lees et al. ((12) K.A. Rawlins, A.J. Lees, S.J. Fuerniss, K.I. Papatomas. *Chem. Mater.*, 8, 1540 (1996); (13) A.J. Lees, *Coord. Chem. Rev.*, 177, 3 (1998)). Tylko nieliczne związki organiczne wykazują fosforescencję w roztworach ciekłych o intensywności porównywalnej z intensywnościami fluorescencji. Do związków tych należą niektóre kompleksy metaloorganiczne, w których oddziaływania metal-ligand ułatwiają odwrócenie spinu elektronu w czasie emisji ze stanów trypletowych. Typowymi przedstawicielami tej grupy są karbonylki renu i wolframu skoordynowane z organicznymi ligandami chelatującymi, np. chlorek trikabonylo-(4,7-difenyl-1,10-fenantrolino)renu i tetrakarbonylo-(4-metylo-1,10-fenantrolino)wolframu.



Sondy te wykazują wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie elektronu od metalu do ligandu w trypletowym stanie wzbudzonym, które jest wrażliwe na zmiany sztywności otoczenia. Wrażliwość ta

w przypadku sond metaloorganicznych jest nazywana efektem rigidochromowym lub rigidichromizmem ((14) W. Wrighton, D.L. Morse. J. Am. Chem. Soc., 96, 998 (1974); (15) P.J. Giordano, S.M. Fredericks, M.S. Wrighton, D.L. Morse. J. Am. Chem. Soc., 100, 2257 (1978)). Wzrost intensywności fosforescencji sond organometalicznych ze wzrostem sztywności układu w trakcie procesów polimeryzacji wykorzystano do monitorowania utwardzania żywic epoksydowych i wolnorodnikowej polimeryzacji kompozycji akrylowych ((16) T.G. Kotch, A.J. Lees, S.J. Fuerniss, K.I. Papathomas. Chem.Mater., 3, 24 (1991)). Sondy te są dobrze rozpuszczalne w monomerach, stabilne termicznie, a w niektórych środowiskach wykazują nawet podwójną luminescencję, czyli mogą być stosowane do monitorowania polimeryzacji również przy użyciu stosunków intensywności fluorescencji. Problemem jest jednak duża toksyczność większości karbonylków metali. Ograniczona uniwersalność znanych aktualnie związków do stosowania jako sondy powoduje, że nadal konieczne jest poszukiwanie nowych molekuł do roli sond fluorescencyjnych do monitorowania procesów polimeryzacji kationowej, wolnorodnikowej, tiol-en i hybrydowej.

LUMINESCENCYJNE SONDY MOLEKULARNE DO BADAŃ NIENISZCZĄCYCH MATERIAŁÓW POWŁOKOWYCH

Grubość nakładanej powłoki ma istotne znaczenie na koszt produktu końcowego oraz na właściwości, w tym także mechaniczne, otrzymanego produktu. Powłoka zbyt cienka nie będzie wystarczająco trwała, a pokryta tego typu powłoką powierzchnia szybko może ulegać korozji, jeśli nakładana jest na podłoże metalowe. Zbyt cienka powłoka powoduje, że jej siła krycia oraz zdolności ochronne są niewystarczające, co wymaga dodatkowego czasu na ponowne pokrycie powierzchni. Z drugiej jednak strony nałożenie zbyt grubej powłoki podnosi koszt materiałów i produktu końcowego niekoniecznie gwarantując podwyższone właściwości odpornościowe lub estetyczne. Jeśli więc nałożona warstwa jest zbyt gruba, to może skutkować pękaniem, łuszczeniem się powłoki lub wydłużonym czasem schnięcia/utwardzania. Posiadając odpowiednio dobraną metodykę lub technikę pomiaru grubości warstw materiałów powłokowych można precyzyjnie określić zużycie kompozycji powłokotwórczej. Jeśli chodzi o pomiar grubości, to można wykonywać tego typu pomiary na warstwach mokrych w celu dokładnego kontrolowanego nakładania powłoki na powierzchnię. Pomiar grubości warstwy mokrej (WFT – Wet Film Thickness) polega na pomiarze kształtu powierzchni oraz spodziewanym przedziale grubości mokrej warstwy. Innym typem pomiarów grubości powłok są pomiary warstw suchych (DFT – Dry Film Thickness). Kontrola grubości warstwy suchej może odbywać się w sposób nieniszczący lub niszczący, np. w przypadku powłok wielowarstwowych.

Do pomiarów grubości warstw suchych nieniszczących stosuje się głównie:

- (1) metodę magnetyczną – do pomiarów powłok niemagnetycznych nałożonych na podłoże magnetyczne – metoda polega na pomiarze siły potrzebnej do oderwania magnesu stałego lub elektromagnesu od powierzchni pokrytej badaną powłoką, lub na pomiarze siły, z jaką poprzez powłokę przyciągany jest magnes przez magnetyczne podłoże;
- (2) metodę elektromagnetyczną – stosowaną do pomiarów powłok niemagnetycznych naniesionych na podłoże magnetyczne – metoda polega na pomiarze zmian indukcyjności czujnika;
- (3) metodę prądów wirowych, którą to metodę stosuje się do pomiarów grubości powłok izolacyjnych na podłożu metalowym niemagnetycznym, powłok metalowych niemagnetycznych na podłożu niemetalowym lub ewentualnie niemagnetycznych powłok metalowych na podłożu metalowym niemagnetycznym;
- (4) metodę radiometryczną (β - odbiciową) stosowaną do pomiarów grubości powłok wykonanych tylko z materiałów o znanym składzie chemicznym – metoda ta polega na wykorzystaniu różnic intensywności odbijania promieni β przez różne materiały.

W metodach od (1) do (3) wymagane jest użycie mierników elektronicznych, które mierzą grubość powłok izolacyjnych na podłożu metalowym nie wykazującym właściwości magnetycznych (NFe – na przykład aluminium, miedź, mosiądz, stal szlachetna, brąz, magnez, cynk) oraz powłok niemagnetycznych na podłożu z żelaza lub stali (Fe). Działanie mierników stosowanych do pomiarów grubości warstw suchych w metodach nieniszczących opiera się na dwóch zasadach:

- (1) pomiarze indukcji magnetycznej dla warstw wykonywanych na podłożach z żelaza lub stali (typu Fe) lub na zasadzie (2), zgodnie z którą dokonywany jest pomiar prądu wirowego na podłożach metalowych nie wykazujących właściwości magnetycznych (typu NFe).

Innym typem pomiarów grubości warstw suchych są pomiary niszczące obejmujące między innymi:

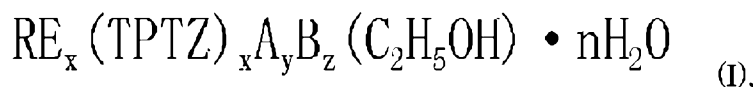
- (1) metody mechaniczne – w tym mikroskopowe polegające na obserwacji przekroju powłoki przy wykorzystaniu na przykład elektronowej mikroskopii skaningowej, lub profilometryczne – głównie stosowane do pomiarów grubości do 0,1 μm),
- (2) metody chemiczne obejmujące między innymi metodę całkowitego chemicznego rozpuszczenia powłoki bez naruszenia podłoża z metalu, lub metodę kropłową polegającą na miejscowym rozpuszczaniu powłoki kolejnymi porcjami kropeł rozpuszczalnika lub metodę strumieniową polegającą na chemicznym rozpuszczaniu powłoki strumieniem roztworu oraz
- (3) metody elektrochemiczne (kulometryczne) polegające na anodowym rozpuszczaniu powłoki na ściśle określonej powierzchni.

Jednakże wszystkie wymienione metody niszczące wymagają ingerencji w nałożoną powłokę i powodują trwałe uszkodzenie miejscowe powłoki, dlatego nie mogą być wykorzystane w badaniach na elementach gotowych produktów, tylko na próbkach specjalnie do tego celu wyselekcjonowanych.

Alternatywnym rozwiązaniem w odniesieniu do wyżej opisanych metod badania grubości powłok, zarówno metodą WFT – Wet Film Thickness jak i DFT – Dry Film Thickness, jest możliwość zastosowania spektroskopii luminescencyjnej, wykorzystującej luminescencyjne chemiczne sensory. Technika FPT (Fluorescence Probe Technology), opiera swe działanie na zastosowaniu chemosensorów molekularnych, których dodatek do układu pozwala nie tylko na monitorowanie kinetyki procesów polimeryzacji jak to zostało opisane powyżej, ale także na pomiar grubości powłok polimerowych. Intensywność luminescencji mierzona przy dowolnej długości fali w ustalonych warunkach pomiarowych jest proporcjonalna do stężenia sensora i do grubości warstwy. Gdy stężenie chemosensora jest utrzymywane na stałym poziomie, wówczas mierzone natężenie fluorescencji jest proporcjonalne tylko do grubości warstwy. Wykazano, że nawet w przypadku gdy powłoki kładzione są na podłoża, które również fluoryzują i to niekiedy z intensywnością znacznie przekraczającą natężenie fluorescencji pochodzące od sensora w powłoce, nadal możliwe jest monitorowanie zmian grubości powłoki tą metodą.

Zjawisko luminescencji, zachodzące w organicznych związkach kompleksowych metali, a w szczególności pierwiastków ziem rzadkich (bloku f), jest tematem prac badawczych w różnych dziedzinach nauki, poczynając od medycyny, biochemii, a skończywszy na nowych materiałach typu urządzeń molekularnych, służących do konwersji światła UV-VIS, UV-NIR, z uwagi na bardzo unikatowe własności luminescencyjne dla tego typu układów. Widma emisyjne takich związków koordynacyjnych charakteryzują się długim czasem życia stanu wzbudzonego 10^{-3} s, podczas gdy dla przeciętnych organicznych chromoforów wynosi on średnio 10^{-9} s. Ponadto związki kompleksowe ziem rzadkich posiadają duże przesunięcie Stokes'a, a ich widma emisyjne są bardzo wąskie i intensywne. Co więcej, związki kompleksowe metali ziem rzadkich wykorzystuje się w czasowo rozdzielczej mikroskopii luminescencyjnej (tzw. *time resolved luminescence microscopy* – TRLM), w której stosowane są jako biomarkery (tzw. *lanthanide luminescent bioprobes* – LLBs) w medycynie do obrazowania komórkowego, detekcji tkanek nowotworowych, a także w systemach monitorowania dostarczania leków oraz analizy kluczowych biochemicznych metabolitów. Związki lantanowców wykorzystuje się także między innymi w czasie badania tak zwanego obrazowania metodą rezonansu magnetycznego (z ang. magnetic resonance imaging – MRI), w której stosuje się związki kompleksowe gadolinu jako środek kontrastujący. Wszystko to sprawia, że poprzez odpowiedni dobór ligandów organicznych jak i metalu stanowiącego centrum koordynacyjne możliwe jest konstruowanie bezpiecznych dla organizmu ludzkiego nietoksycznych luminescencyjnych sensorów chemicznych. W związku z powyższym zrodziła się idea zaprojektowania odpowiednich luminescencyjnych związków kompleksowych organiczno-nieorganicznych w oparciu o metale ziem rzadkich, do zastosowań w chemii polimerów, jako chemicznych sensorów molekularnych do monitorowania i kontroli jakości procesów fotopolimeryzacji.

Z opisu chińskiego zgłoszenia patentowego (17) CN102584870 znany jest organiczny luminescencyjny związek kompleksowy metali ziem rzadkich (Sm, Eu, Tb) o wzorze ogólnym (I)

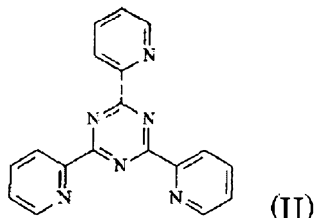


w którym RE oznacza Sm^{3+} lub Eu^{3+} lub Tb^{3+} ,

TPTZ oznacza 2,4,6-tri(2-pirydylo)-1,3,5-triazynę o wzorze (II);

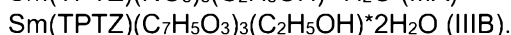
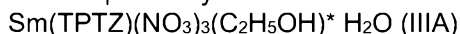
A oznacza resztę aromatycznego kwasu karboksylowego lub jego pochodnej;

B oznacza jednowartościowy ujemny anion nieorganiczny;
 x oznacza 1 lub 2; y jest liczbą większą od 0; z jest liczbą większą lub równą 0;
 n jest dodatnią liczbą całkowitą od 1 do 8;
 gdy A oznacza resztę kwasu monokarboksylowego, to $3x = y + z$;
 gdy A oznacza resztę kwasu dikarboksylowego, to $3x = 2y + z$.



Organiczne luminescencyjne związki kompleksowe metali ziem rzadkich cechuje stabilność i dobra rozpuszczalność, długa żywotność i duża efektywność luminescencyjna. Wynalazek według zgłoszenia CN102584870 dotyczy także sposobu wytwarzania przedmiotowych związków kompleksowych, które mogą znaleźć zastosowanie w chemii bio-analitycznej, do wytwarzania materiałów do laserów, materiałów służących do wytwarzania kolorowych atramentów lub wykorzystywanych przy przeciwdziałaniu fałszowaniu znaków towarowych.

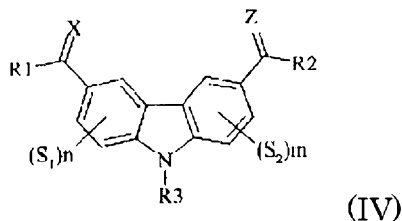
W opisie wynalazku według zgłoszenia CN102584870 omówiono m.in. widma emisji fluorescencji związków kompleksowych samaru o wzorach (IIIA) i (IIIB):



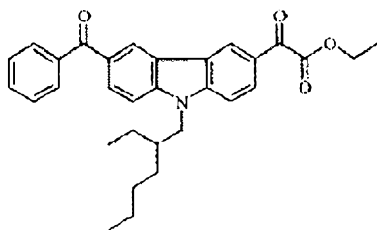
Japoński wynalazek o numerze zgłoszenia (18) JPH04276755 dotyczy światłoczułej kompozycji zawierającej organiczny fotoutleniacz, aminę aromatyczną, prekursor substancji alkalicznej i polimer posiadający grupy hydroksylowe pochodzące od związku z pierścieniem aromatycznym (np. żywica fenolowo-formaldehydowa). Jako organiczne fotoutleniacze preferowane są fotoinicjatory, takie jak sole jodoniove, diazoniowe, ketony – np. benzofenon, związki kompleksowe żelaza z allenami. Zalecane jest stosowanie fotosensybilizatorów takich jak barwniki ksantenowe, azowe, cyjaninowe. Spośród amin aromatycznych mających zastosowanie w światłoczułej kompozycji wymieniono szczególnie polecaną anilinę i jej pochodne, takie jak 4-chloro-2-nitroanilinę, 6-bromo-2-cyano-4-nitroanilinę, 2-metoksy-5-N,N-dietylosulfamoiolanilinę i wiele innych. Jako prekursorzy substancji alkalicznej mają zastosowanie nieorganiczne sole amoniowe, aminy organiczne, mocznik, tiomocznik i ich pochodne.

Z amerykańskiego opisu patentowego (19) US6025112 znana jest fotoutwardzalna kompozycja zawierająca jako bazy materiał związek z grupami nienasyconymi, związek kompleksowy metalu z arenem jako inicjator fotopolimeryzacji, oraz jako fotosensybilizator związek anilinowy wybrany spośród 2,6-diizopropyl-2,4,6-trimetyloaniliny i 2,4,6-trimetylo-N,N-pentametyloaniliny. Jako związki kompleksowe metalu z arenem wymieniono związki kompleksowe żelaza, niklu, kobaltu i chromu, w szczególności wskazano $(\eta^5\text{-}2,4\text{-cyklopentadien-1-yl})[1,2,3,4,5\text{-}\eta]\text{-(1-metyloetylo)benzen}\text{żelazo(1}^+\text{)heksafluoro-fosforan(1}^-)$.

Z opisu międzynarodowego zgłoszenia patentowego (20) WO2011/069943 znana jest ulegająca wolnorodnikowej polimeryzacji pod wpływem promieniowania UV-LED kompozycja zawierająca fotoinicjator, będący pochodną karbazolu o wzorze ogólnym (IV)



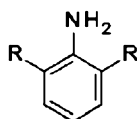
oraz ko-inicjator wybrany z grupy obejmującej alifatyczne aminy trzeciorzędowe, akrylowane lub metakrylowane aminy (np. N-morfolinoetylo-akrylan) i pochodne dialkiloaniliny, w szczególności aminobenzoesany. Jako korzystny fotoinicjator przytoczono m.in. związek o wzorze (V)



(V)

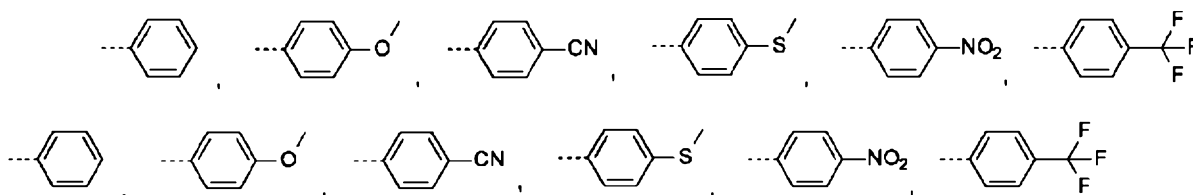
Z polskiego zgłoszenia patentowego (21) P.418196, nie opublikowanego w dacie wniesienia niniejszego zgłoszenia, znane są systemy fotoinicjujące do procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-en i hybrydowej, które zawierają:

- a) co najmniej jedną sól oniówą wybraną z grupy obejmującej
 - sole jodoniowe wybrane spośród heksafluorofosforanu difenylojodoniowego, heksafluoroantymonianu difenylojodoniowego, heksafluorofosforanu 4-metylo-4'-izopropylodifenylojodoniowego, heksafluorofosforanu 4,4'-dimetylodifenylojodoniowego, tetrakis pentafluorofenyloboranu 4-metylo-4'-izopropylodifenylojodoniowego,
 - sole sulfoniowe wybrane spośród heksafluorofosforanu trifenylosulfoniowego i heksafluoroantymonianu trifenylo-sulfoniowego
 oraz
- b) co najmniej jeden ko-inicjator wybrany z grupy pochodnych aniliny o wzorze ogólnym (VI)



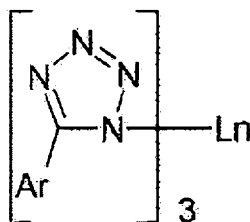
(VI)

w którym R oznacza podstawnik wybrany z grupy obejmującej:



Ze zgłoszenia (21) P.418196 znane są także fluorescencyjne sondy molekularne do monitorowania procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-en i hybrydowej, które stanowią pochodne aniliny o wyżej wymienionym wzorze ogólnym (VI). Ujawnione w powyższym zgłoszeniu patentowym ko-inicjatory, będące pochodnymi aniliny, stosowane w systemach fotoinicjujących, przeznaczonych do procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-en i hybrydowej, pełnią w nich równocześnie rolę sond molekularnych do monitorowania tychże procesów.

Z opisu chińskiego zgłoszenia patentowego (22) CN103242354 znane są związki kompleksowe lantanowców, w tym samaru, mogące mieć zastosowanie do produkcji urządzeń typu płaskich wyświetlaczy panelowych czy diod OLED. Opisane związki kompleksowe mają wzór ogólny (VII), w którym Ln oznacza atom lantanowca, a Ar oznacza 2,2'-bipirydynę lub 1,10-fenantrolinę, które mogą mieć podstawniki takie jak atom wodoru lub halogenu, alkil lub aryl (alicykliczny lub skondensowany).



(VII)

Z opisu chińskiego zgłoszenia patentowego (23) CN105732677 znany jest amfifilowy związek kompleksowy samaru z ftalocyjaniną. Może on znaleźć zastosowanie w produkcji trójwymiarowych urządzeń optycznych do przechowywania danych, a także w terapii fotodynamicznej.

Z publikacji ((24) Luminescence investigation of the Sm(III)- β -diketonates with sulfoxides, phosphine oxides and amides ligands; H.F. Brito, O.L. Malta, M.C.F.C. Felinto, E.E.S. Teotonio, J.F.S. Meneses, C.F.B. Silva, C.S. Tomiyama, C.A.A. Carvalho; Journal of Alloys and Compounds, **2002**, 344, 293–297) znany jest tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]samar(III)*(H₂O)₂, który stanowił prekursor związku kompleksowego: tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trifenylfosforyny)samar(III), którego właściwości fotoluminescencyjne badali autorzy publikacji.

Z publikacji ((25) Lanthanide-Containing Polymer Nanoparticles for Biological Tagging Applications: Nonspecific Endocytosis and Cell Adhesion; C. Vancaeyzeele, O. Ornatsky, V. Baranov, L. Shen, A. Abdelrahman, M.A. Winnik; Journal of the American Chemical Society, **2007**, 129, 13653–13660) znany jest tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]samar(III). Autorzy tej publikacji opisali eksperymenty z udziałem nanocząstkowego polistyrenu zawierającego związki kompleksowe lantanowców, m.in. samaru, celem oceny możliwości zastosowania tych nanocząstek do badań nad białaczką.

Z publikacji ((26) Radiative properties of Sm(DBM)₃(TPPO)₂ doped poly(methyl methacrylate) (PMMA); F. Xie, Z. Zheng; Physica B: Condensed Matter, **2004**, 349, 415–419) znany jest tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)samar(III)*(H₂O)₂, który stanowił prekursor związku kompleksowego: [tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)]bis(tlenek trifenylfosforyny)samar(III). Autorzy publikacji badali właściwości radiacyjne poli(metakrylanu metylu) z domieszką w/w związku kompleksowego. Oceniono, że polimer ten z domieszką związku kompleksowego może być odpowiednim materiałem do roli laserów przy długości fali 647 nm.

Z publikacji ((27) An investigation of the effect of ligands on thermal stability of luminescent samarium complexes; Y. Ni, J. Tao, J. Jin, C. Lu, Z. Xu, F. Xu, J. Chen, Z. Kang; Journal of Alloys and Compounds, **2014**, 612, 349–354; (28) Mutual protection against UV aging of EVA composites using highly active optical conversion additives; J. Tao, Y. Ni, C. Lu, J. Chen, Y. Yuan, C. Yaqiong; J. Chen, Z. Xu; RSC Advances, **2014**, 4, 39316–39321; i (29) Photoluminescence and electroluminescence properties of a samarium complex Sm(TTA)₃phen; R. Deng, J. Yu, H. Zhang, L. Zhou, Z. Peng, Z. Li, Z. Guo; Chemical Physics Letters, **2007**, 443, 258–263) znany jest związek kompleksowy (1,10-fenantrolina)tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]samar(III). Autorzy tych publikacji badali fotoluminescencyjne i elektroluminescencyjne właściwości tego związku kompleksowego, wpływ ligandów na termiczną stabilność związków kompleksowych samaru, a także wpływ obecności powyższego związku kompleksowego na starzenie się kompozytów zawierających ten związek kompleksowy i polimer etylen – octan winylu.

Z publikacji ((30) Fabrication of luminescent polymeric nanoparticles doped with a lanthanide complex by self-organization process; K. Tamaki, H. Yabu, T. Isoshima, M. Hara, M. Shimomura; Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 284–285 (**2006**) 355–358) znany jest związek kompleksowy (1,10-fenantrolina)tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylbutano-1,3-dioniano) – samar(III). Autorzy publikacji opracowali luminescencyjne nanocząstki polimeru z domieszką związku kompleksowego wybranego lantanowca. Badali oni wpływ obecności grup fenylowych w związku kompleksowym na właściwości luminescencyjne polistyrenu z domieszkami związków kompleksowych. Związek kompleksowy (1,10-fenantrolina)tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylbutano-1,3-dioniano)samar(III) znany jest ponadto z publikacji ((31) Electroluminescence by a Sm³⁺-diketonate-phenanthroline complex; Elias Stathatos, Panagiotis Lianos, Evgenios Evgeniou, Anastasios D. Keramidas; Synthetic Metals 139 (**2003**) 433–437). Opisany związek kompleksowy posłużył do otrzymania diody OLED.

Z publikacji ((32) Optical investigation of Sm(III)-diketonate complexes with different neutral ligands; H. Liang, F. Xie; Spectrochimica Acta – Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, **2009**, 73, 309–312;) znany jest związek kompleksowy (1,10-fenantrolina)tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)samar(III), a ponadto [tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)]bis(tlenek trifenylfosforyny)samar(III) oraz [tris(1,3-difenylopropano-1,3'-dioniano)]bis(tlenek trioktylofosforyny)samar(III). Autorzy publikacji badali właściwości optyczne a także wpływ neutralnego ligandu na emisję fluorescencji u tych trzech związków kompleksowych.

Z publikacji ((33) Effect of second ligand on the luminescence of Samarium (III) dibenzylmethane complexes: Syntheses, crystal structures, thermal analysis and luminescence study; MUHAMMAD IDIRIS SALEH, MIN YEE CHOO, TAI WEI CHAN and MOHD R RAZALL J. Chem. Sci. Vol. 127, No. 12,- De-

cember **2015**, pp. 2241–2249) znane są związki kompleksowe: (1,10-fenantrolina)tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)samar(III) oraz (2,2'-bipirydyna)tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)samar(III). Autorzy publikacji badali emisję luminescencji tych związków oraz wpływ ligandów na intensywność emisji.

Z publikacji ((34) Measurements of Interfacial Complexation of Samarium(III) and its Fluorescence Lifetime by Micro-two-phase Sheath Flow/Fluorescence Microscopy; T. Tokimoto, S. Tsukahara, H. Watarai; Chemistry Letters, **2003**, 32, 940–941) znany jest związek kompleksowy tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)samar(III).

Z opisu patentowego (35) US5717217 znana jest metoda wyznaczania grubości, stopnia spolimeryzowania i innych właściwości powłok polimerowych. Metoda ta opiera się na pomiarze fluorescencji i zastosowaniu sondy fluorescencyjnej. Jako przykładowe sondy fluorescencyjne zaproponowano szereg związków, m.in. pochodne aniliny, stilbenu, naftalenu i karbazolu.

Z opisu patentowego (36) US5955002 znany jest sposób monitorowania właściwości kompozycji poddanej polimeryzacji kationowej, z wykorzystaniem sondy fluorescencyjnej, którą stanowi pochodna naftalenu.

W żadnej z przytoczonych wyżej publikacji nie było wzmianek o zastosowaniu związków kompleksowych samaru w procesach fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-en i hybrydowej.

ISTOTA WYNAŁAZKU

W trakcie badań procesów polimeryzacji materiałów powłokowych nieoczekiwanie okazało się, że związki kompleksowe samaru(III) mogą znaleźć zastosowanie w procesach fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-en i hybrydowej monomerów, potencjalnie dla potrzeb poligrafii, stomatologii, medycyny, stereolitografii oraz produkcji kolorowych lakierów, farb i klejów fotoutwardzalnych a także do produkcji bezbarwnych lakierów, farb i klejów fotoutwardzalnych.

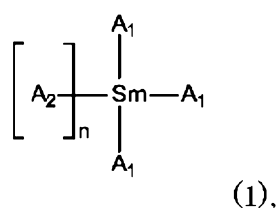
Nieoczekiwanie okazało się, że efektywnymi systemami fotoinicjującymi do procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-en i hybrydowej, są systemy, które zawierają:

a) co najmniej jedną sól oniówą wybraną spośród następujących:

- sole jodoniowe wybrane spośród heksafluorofosforanu difenylojodoniowego, heksafluoroantymonianu difenylojodoniowego, heksafluorofosforanu 4-metylo-4'-izopropylodifenylojodoniowego, heksafluorofosforanu 4,4'-dimetylodifenylojodoniowego, tetrakis pentafluorofenyloboranu 4-metylo-4'-izopropylodifenylojodoniowego,
- sole sulfoniowe wybrane spośród heksafluorofosforanu trifenylosulfoniowego i heksafluoroantymonianu trifenylosulfoniowego

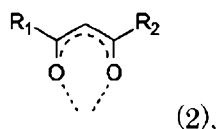
oraz

b) co najmniej jeden ko-inicjator wybrany z grupy związków kompleksowych samaru(III) o wzorze ogólnym (1)



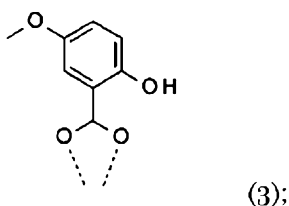
w którym:

– A_1 oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (2),

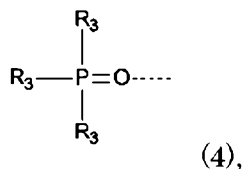


w którym podstawnik R_1 oznacza grupę 2-tienylową lub grupę fenyłową lub grupę 2-naftyłową, a podstawnik R_2 oznacza grupę trifluorometyłową lub grupę fenyłową,

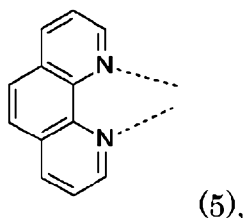
albo A₁ oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (3)



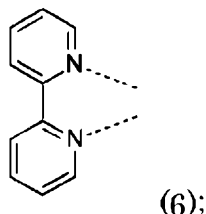
– A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (4)



w którym R₃ oznacza grupę butylową lub grupę oktylową lub grupę fenylową,
albo A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze (5)



albo A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze (6)



– n oznacza 0 lub 1 lub 2.

Korzystną postać wynalazku stanowią systemy fotoinicjujące, w których sól oniowa wybrana jest z grupy obejmującej sole jodoniowe wybrane spośród heksafluorofosforanu difenylojodoniowego, heksafluoroantymonianu difenylojodoniowego, heksafluorofosforanu 4-metylo-4'-izopropylodifenylojodoniowego, heksafluorofosforanu 4,4'-dimetylodifenylojodoniowego, tetrakis pentafluorofenyloboranu 4-metylo-4'-izopropylodifenylojodoniowego, a ko-inicjator wybrany jest spośród następujących związków kompleksowych samaru (III):

- (1,10-fenantrolina)-tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]samar(III),
- tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trifenylofosfiny)samar(III),
- tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylofosfiny)samar(III),
- tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)samar(III),
- tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]samar(III),
- (1,10-fenantrolina)-tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]samar(III),
- tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trifenylofosfiny)samar(III),
- tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylofosfiny)samar(III),
- tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)samar(III),
- tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]samar(III),
- (1,10-fenantrolina)tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)samar(III),
- tris[(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)]bis(tlenek trifenylofosfiny)samar(III),
- tris[(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)]bis(tlenek tributylofosfiny)samar(III),

tris[(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)]bis(tlenek trioktylofosfiny)samar(III),
 tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)samar(III),
 (1,10-fenantrolina)-tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)samar(III),
 tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)(tlenek trifenylofosfiny)samar(III),
 tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)(tlenek tributylofosfiny)samar(III),
 tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)(tlenek trioktylofosfiny)samar(III),
 tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)samar(III),
 (2,2'-bipirydyna)tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)samar(III),
 (1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksy-5-metoksybenzoesano)]samar(III),
 (2,2'-bipirydyna)tris(2-hydroksy-5-metoksybenzoesano)samar(III).

Celem łatwego przywoływania w tekście konkretnych związków kompleksowych samaru(III) nadano im kody literowo-cyfrowe. Wzory, nazwy chemiczne oraz kody najkorzystniejszych ko-inicjatorów – związków kompleksowych samaru(III), stosowane w dalszej części niniejszego opisu zestawione są w poniższej Tabeli 1A.

T a b e l a 1A. Najkorzystniejsze ko-inicjatory – związki kompleksowe samaru(III)

K52A Sm(TTA) ₃ (Phen) (1,10-fenantrolina)-tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]samar(III)	K67A Sm(TTA) ₃ (TOPO) ₂ Tris[(4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano)]bis(tlenek trioktylofosfiny)samar(III)	K65A Sm(BTA) ₃ (TOPO) ₂ Tris[(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)]bis(tlenek trioktylofosfiny)samar(III)
K60A Sm(DBM) ₃ (TPPO) tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)(tlenek trifenylofosfiny)samar(III)	K61A Sm(DBM) ₃ (TOPO) tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)(tlenek trioktylofosfiny)samar(III)	K73A Sm(DBM) ₃ (TBPO) tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)(tlenek tributyllofosfiny)samar(III)
K51A Sm(BTA) ₃ (TPPO) ₂ tris[(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)]bis(tlenek trifenylofosfiny)samar(III)	K59A Sm(DBM) ₃ (Bpy) (2,2'-bipirydyna)tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)samar(III)	K58A Sm(DBM) ₃ (Phen) (1,10-fenantrolina)-tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)samar(III)

Dla potrzeb niniejszego wynalazku ko-inicjator oznacza cząsteczkę, która, po zaabsorbowaniu kwantu światła, staje się donorem elektronów, (czyli jest utleniana w wyniku przeniesienia elektronu), a cząsteczki soli jodoniowej w stanie podstawowym wykazują silne zdolności elektronoakceptorowe i w wyniku przeniesienia elektronu ulegają redukcji. Powstałe w wyniku redukcji kationu oniowego rodniki rozpadają się na rodniki wtórne, zdolne do ulegania dalszym reakcjom (w tym do inicjowania polimeryzacji rodnikowej), podczas gdy powstałe w wyniku utlenienia ko-inicjatora rodnikokationy w połączeniu z anionami pochodzącymi z soli oniowej, mogą rozpadać się na mocne kwasy protonowe, zdolne do inicjowania polimeryzacji kationowej, albo mogą inicjować ten proces bezpośrednio. Opisany proces jest procesem fotoredox. Niemniej jednak procesy tego typu są dotychczas znacznie rzadziej stosowane niż procesy bezpośredniego foto-rozszczepienia wiązań i to pomimo tego, że można je stosować do inicjowania jednoczesnej fotopolimeryzacji rodnikowej i kationowej. Wynika to z niewielkiej liczby dotychczas opracowanych związków chemicznych przeznaczonych do stosowania jako absorbery promieniowania, które charakteryzują się zdolnością do absorpcji światła z zakresu bliskiego ultrafioletu lub światła widzialnego i równocześnie dostatecznie niskim potencjałem utleniania, aby pełnić rolę ko-inicjatora lub sensybilizatora w odpowiednich systemach inicjujących.

Nowe systemy fotoinicjujące według niniejszego wynalazku mogą służyć do procesów fotopolimeryzacji kationowej monomerów winylowych i epoksydowych, do procesów fotopolimeryzacji rodnikowej monomerów akrylanowych i metakrylanowych, do fotopolimeryzacji hybrydowej monomerów akrylanowych, metakrylanowych, winylowych, epoksydowych i glicydydowych oraz do fotopolimeryzacji tiol-en monomerów akrylanowych i/lub metakrylanowych z monomerami tiolowymi.

W poniższej **Tabeli 1B** zestawione są wzory, nazwy chemiczne oraz kody korzystnych związków kompleksowych samaru(III), otrzymanych w ramach niniejszego wynalazku i opisanych w przykładach wykonania, używane w dalszej części niniejszego opisu celem łatwiejszej identyfikacji przez czytelnika określonych związków chemicznych.

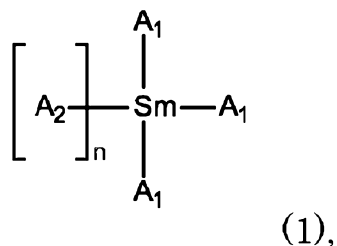
Tabela 1B. Korzystne związki kompleksowe samaru mające zastosowanie w niniejszym wynalazku

ZWIĄZKI KOMPLEKSOWE SAMARU					
Seria I-A					
	Sm(TTA) ₃ (Phen) (K52A) (1,10-fenantrolina) tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]samar(III)	Sm(TTA) ₃ (TPPO) ₂ (K57A) tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trifenylofosfiny)samar(III)	Sm(TTA) ₃ (TBPO) ₂ (K64A) tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylofosfiny)samar(III)	Sm(TTA) ₃ (TOPO) ₂ (K67A) tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)samar(III)	Sm(TTA) ₃ (K69A) tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]samar(III)
Seria I-B					
	Sm(NTA) ₃ (Phen) (K72A) (1,10-fenantrolina) tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]samar(III)	Sm(NTA) ₃ (TPPO) ₂ (K56A) tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trifenylofosfiny)samar(III)	Sm(NTA) ₃ (TBPO) ₂ (K63A) tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylofosfiny)samar(III)	Sm(NTA) ₃ (TOPO) ₂ (K66A) tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)samar(III)	Sm(NTA) ₃ (K68A) tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]samar(III)
Seria I-C					
	Sm(BTA) ₃ (Phen) (K71A) (1,10-fenantrolina) tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]samar(III)	Sm(BTA) ₃ (TPPO) ₂ (K71A) tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trifenylofosfiny)samar(III)	Sm(BTA) ₃ (TBPO) ₂ (K71A) tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylofosfiny)samar(III)	Sm(BTA) ₃ (TOPO) ₂ (K71A) tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)samar(III)	Sm(BTA) ₃ (K71A) tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]samar(III)

Serial I-D	(1,10-fenantrolina)-tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylbutano-1,3-dionato)samar(III)		Sm(DBM) ₃ (Phen) (K58A) (1,10-fenantrolina)-tris(1,3-difenylopropano-1,3-dionato)samar(III)
	tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylbutano-1,3-dionato)samar(III)		Sm(DBM) ₃ (K70A) tris(1,3-difenylopropano-1,3-dionato)samar(III)
	(K65A) tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylbutano-1,3-dionato)bis(flenek trioktylofosfiny)samar(III)		Sm(DBM) ₃ (TOPO) (K61A) tris(1,3-difenylopropano-1,3-dionato)(flenek trioktylofosfiny)samar(III)
	(K62A) tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylbutano-1,3-dionato)bis(flenek tributylfosfiny)samar(III)		Sm(DBM) ₃ (TBPO) (K73A) tris(1,3-difenylopropano-1,3-dionato)(flenek tributylfosfiny)samar(III)
	(K51A) tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylbutano-1,3-dionato)bis(flenek trifenylofosfiny)samar(III)		Sm(DBM) ₃ (TPPO) (K60A) tris(1,3-difenylopropano-1,3-dionato)(flenek trifenylofosfiny)samar(III)
Serial I-E	(K74A) Sm(UMBA) ₃ (Phen) (1,10-fenantrolina)-tris(2-hydroksy-5-metoksy-metoksybenzoatesano)samar(III)		Sm(UMBA) ₃ (Phen) (K74A) (1,10-fenantrolina)-tris(2-hydroksy-5-metoksy-metoksybenzoatesano)samar(III)
	(K54A) Sm(UMBA) ₃ (Bpy) (2,2'-bipyridyna)-tris(2-hydroksy-5-metoksy-benzoatesano)samar(III)		Sm(UMBA) ₃ (Bpy) (K54A) (2,2'-bipyridyna)-tris(2-hydroksy-5-metoksy-benzoatesano)samar(III)

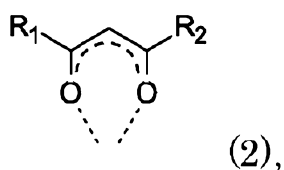
Nieoczekiwanie okazało się, że efektywnymi ko-inicjatorami stosowanymi w systemach inicjujących przeznaczonych do procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-en i hybrydowej, mogą być związki kompleksowe samaru(III) o wzorze ogólnym (I).

Przedmiotem wynalazku jest zastosowanie związków kompleksowych samaru(III) o wzorze ogólnym (1)

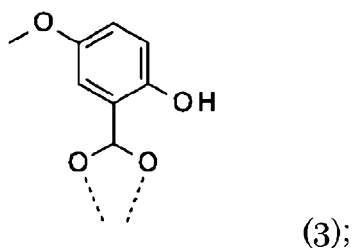


w którym:

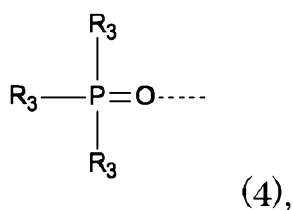
– A₁ oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (2),



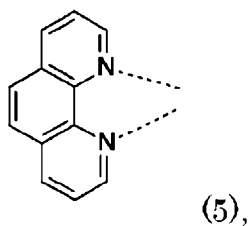
w którym podstawnik R₁ oznacza grupę 2-tienylową lub grupę fenyłową lub grupę 2-naftyłową, a podstawnik R₂ oznacza grupę trifluorometyłową lub grupę fenyłową, albo A₁ oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (3)



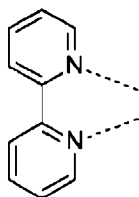
– A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (4)



w którym R₃ oznacza grupę butylową lub grupę oktyłową lub grupę fenyłową, albo A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze (5)



albo A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze (6)



(6);

– n oznacza 0 lub 1 lub 2,

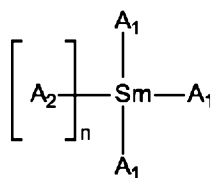
jako ko-inicjatorów w systemach fotoinicjujących do procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-en i hybrydowej, zawierających sole oniowe wybrane z grupy obejmującej sole jodoniowe wybrane spośród heksafluorofosforanu difenylojodoniowego, heksafluoroantymonianu difenylojodoniowego, heksafluorofosforanu 4-metylo-4'-izopropylodifenylojodoniowego, heksafluorofosforanu 4,4'-dimetylodifenylojodoniowego, tetrakis pentafluorofenyloboranu 4-metylo-4'-izopropylodifenylojodoniowego, sole sulfoniowe wybrane spośród heksafluorofosforanu trifenilosulfoniowego i heksafluoroantymonianu trifenilosulfoniowego.

Według korzystnej wersji zastosowania związki kompleksowe samaru (III) wybrane są spośród następujących:

(1,10-fenantrolina)-tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]samar(III),
 tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trifenylofosfiny)samar(III),
 tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylofosfiny)samar(III),
 tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)samar(III),
 tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]samar(III)
 (1,10-fenantrolina)-tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]samar(III),
 tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trifenylofosfiny)samar(III),
 tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylofosfiny)samar(III),
 tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)samar(III),
 tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]samar(III),
 (1,10-fenantrolina)tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)samar(III),
 tris[(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)]bis(tlenek trifenylofosfiny)samar(III),
 tris[(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)]bis(tlenek tributylofosfiny)samar(III),
 tris[(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)]bis(tlenek trioktylofosfiny)samar(III),
 tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)samar(III),
 (1,10-fenantrolina)-tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)samar(III),
 tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)(tlenek trifenylofosfiny)samar(III),
 tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)(tlenek tributylofosfiny)samar(III),
 tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)(tlenek trioktylofosfiny)samar(III),
 tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)samar(III),
 (2,2'-bipirydyna)tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)samar(III),
 (1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksy-5-metoksybenzoesano)]samar(III),
 (2,2'-bipirydyna)tris(2-hydroksy-5-metoksybenzoesano)samar(III).

Niektóre związki kompleksowe samaru(III) o wzorze ogólnym (1) są znane z doniesień literaturowych, co zostało omówione powyżej w stanie techniki niniejszego wynalazku, natomiast niektóre związki kompleksowe objęte wzorem ogólnym (I) są nowymi związkami.

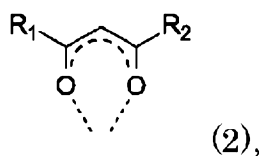
Przedmiotem wynalazku są zatem nowe związki kompleksowe samaru(III) o wzorze ogólnym (1)



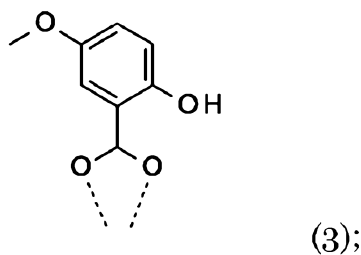
(1),

w którym:

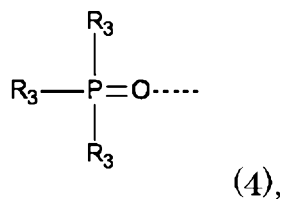
– A₁ oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (2)



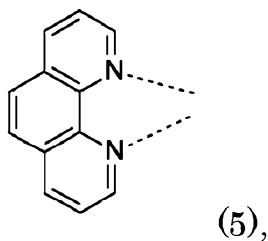
w którym podstawnik R₁ oznacza grupę 2-tienylową lub grupę fenyłową lub grupę 2-naftyłową,
a podstawnik R₂ oznacza grupę trifluorometyłową lub grupę fenyłową,
albo A₁ oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (3)



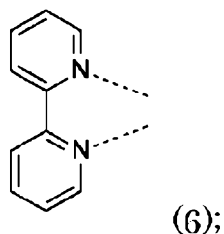
– A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (4)



w którym R₃ oznacza grupę butylową lub grupę oktyłową lub grupę fenyłową,
albo A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze (5)



albo A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze (6)



– n oznacza 0 lub 1 lub 2,

z wyjątkiem następującej grupy związków:

tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]samar(III);

tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trifenylfosfiny)samar(III);

tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]samar(III);
tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)samar(III);
[tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)]bis(tlenek trifenylofosfiny)samar(III);
(1,10-fenantrolina)tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]samar(III);
(1,10-fenantrolina)tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)samar(III);
(1,10-fenantrolina)tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)samar(III);
[tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)]bis(tlenek trifenylofosfiny)samar(III);
[tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)]bis(tlenek trioktylofosfiny)samar(III);
(2,2'-bipirydyna)tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)samar(III);
tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)samar(III).

Korzystne nowe związki kompleksowe samaru (III) wybrane są spośród następujących:

tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylofosfiny)samar(III);
(1,10-fenantrolina)-tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]samar(III);
tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trifenylofosfiny)samar(III);
tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylofosfiny)samar(III);
tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)samar(III);
tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)bis(tlenek trifenylofosfiny)samar(III);
tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)bis(tlenek tributylofosfiny)samar(III);
tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)bis(tlenek trioktylofosfiny)samar(III);
tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)samar(III);
tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)(tlenek trifenylofosfiny)samar(III);
tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)(tlenek tributylofosfiny)samar(III);
tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)(tlenek trioktylofosfiny)samar(III);
(1,10-fenantrolina)-tris(2-hydrokso-5-metoksobenzoesano)]samar(III);
(2,2'-bipirydyna)tris(2-hydrokso-5-metoksobenzoesano)samar(III).

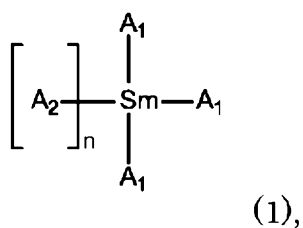
W **Tabeli 2** zestawione są wzory oraz symbole nowych, nigdzie nie opisanych dotąd związków kompleksowych samaru(III) otrzymanych w ramach niniejszego wynalazku i przedstawionych w przykładach wykonania, używane w dalszej części niniejszego opisu celem łatwej identyfikacji przez czytelnika określonego związku chemicznego.

T a b e l a 2. Nowe związki kompleksowe samaru

NOWE ZWIĄZKI KOMPLEKSOWE SAMARU				
Seria a-A				
	Sm(TTA) ₃ (TBPO) ₂ (K64A)			
Seria 1-B				
	Sm(NTA) ₃ (Phen) (K72A)	Sm(NTA) ₃ (TPPO) ₂ (K56A)	Sm(NTA) ₃ (TBPO) ₂ (K63A)	Sm(NTA) ₃ (TOPO) ₂ (K66A)
Seria 1-C				
	Sm(BTA) ₃ (TOPO) ₂ (K65A)	Sm(BTA) ₃ (TPPO) ₂ (K51A)	Sm(BTA) ₃ (TBPO) ₂ (K62A)	Sm(BTA) ₃ (K50A)
Seria 1-D				
	Sm(DBM) ₃ (TPPO) (K60A)	Sm(DBM) ₃ (TBPO) (K73A)	Sm(DBM) ₃ (TOPO) (K61A)	
Seria 1-E				
	K74A Sm(HMBA) ₃ (Phen)	K54A Sm(HMBA) ₃ (Bpy)		

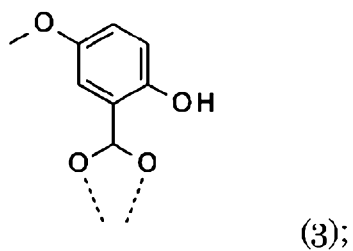
Większość związków kompleksowych samaru(III), stosowanych w niniejszym wynalazku, można wytwarzać sposobami znanymi ze stanu techniki. Schematy reakcji i szczegółowe przepisy wykonania zamieszczone są w przykładach 1–4. Szczególną grupę nowych związków kompleksowych samaru(III) stanowią związki o wzorze ogólnym (I), w którym A₁ oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (3). W przeglądanych źródłach literaturowych nie natrafiono na wzmianki o związkach kompleksowych samaru(III) z ligandami pochodzącymi od kwasu 5-metoksyalicylowego, jak również nie znaleziono opisu sposobu ich wytwarzania.

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest więc także sposób wytwarzania związków kompleksowych samaru(III) o wzorze ogólnym (1),

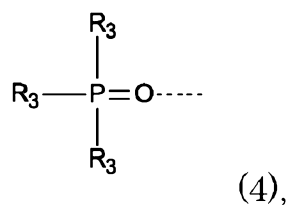


w którym:

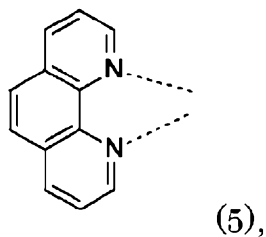
A₁ oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (3)



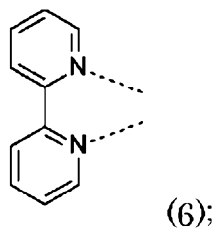
– A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (4)



w którym R₃ oznacza grupę butylową lub grupę oktylową lub grupę fenyłową, albo A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze (5)

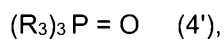


albo A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze (6)



– n oznacza 1 lub 2,

k który to sposób charakteryzuje się tym, że sól samaru(III) poddaje się reakcji a) z pochodną tlenku fosfory o wzorze ogólnym (4')



w którym podstawnik R_3 ma takie znaczenie jak we wzorze (4) i z kwasem 2-hydroksy-5-metoksybenzoesowym albo

b) z 1,10-fenantroliną i z kwasem 2-hydroksy-5-metoksybenzoesowym albo

c) z 2,2'-bipirydyną i z kwasem 2-hydroksy-5-metoksybenzoesowym,

przy czym reakcję prowadzi się w rozpuszczalniku organicznym, w obecności czynnika alkalicznego, a po zakończeniu reakcji wydziela się produkt.

Korzystnie jako sól samaru(III) stosuje się trójchlorek, trójazotan lub trójoctan.

Korzystnie jako rozpuszczalnik organiczny stosuje się etanol.

Korzystnie jako czynnik alkaliczny stosuje się roztwór amoniaku.

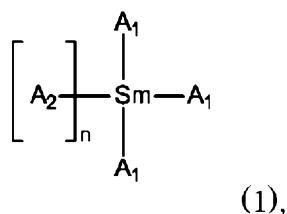
Korzystnie reakcję prowadzi się w temperaturze 60°C.

Korzystnie otrzymuje się (1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksy-5-metoksybenzoesano)samar(III).

Korzystnie otrzymuje się (2,2'-bipirydyna)tris(2-hydroksy-5-metoksybenzoesano)samar(III).

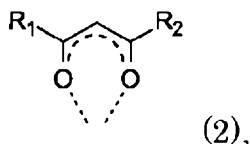
W trakcie badań procesów fotopolimeryzacji z zastosowaniem nowych układów fotoinicjujących według niniejszego wynalazku okazało się, że związki kompleksowe samaru(III) o wzorze ogólnym (1) mogą pełnić, oprócz roli ko-inicjatorów, również rolę luminescencyjnych sond molekularnych do monitorowania procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-en i hybrydowej.

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest także zastosowanie związków kompleksowych samaru(III) o wzorze ogólnym (1)



w którym:

– A_1 oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (2),



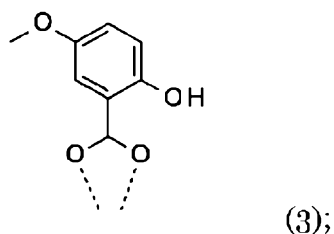
w którym:

podstawnik R_1 oznacza grupę 2-tienylową lub grupę fenyłową

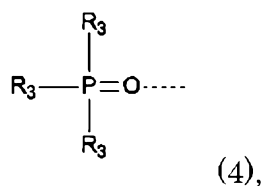
lub grupę 2-naftyłową, a podstawnik R_2 oznacza grupę trifluorometyłową

lub grupę fenyłową,

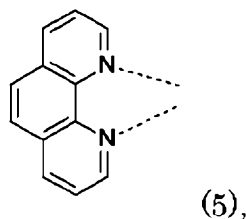
albo A_1 oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (3)



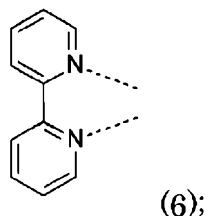
– A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (4)



w którym R₃ oznacza grupę butylową lub grupę oktylową lub grupę fenyłową, albo A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze (5)



albo A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze (6)



– n oznacza 0 lub 1 lub 2,

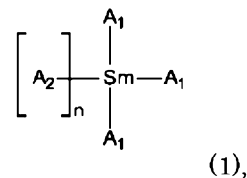
jako luminescencyjnych sond molekularnych do monitorowania procesów fotoinicjowanej polimerizacji kationowej, rodnikowej, tiol-en i hybrydowej.

Według korzystnej wersji zastosowania związku kompleksowe samaru(III) wybrane są spośród następujących:

- (1,10-fenantrolina)-tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]samar(III),
- tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trifenylofosfiny)samar(III),
- tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylofosfiny)samar(III),
- tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)samar(III),
- tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]samar(III),
- (1,10-fenantrolina)-tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]samar(III),
- tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trifenylofosfiny)samar(III),
- tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylofosfiny)samar(III),
- tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)samar(III),
- tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]samar(III),
- (1,10-fenantrolina)tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)samar(III),
- tris[(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)]bis(tlenek trifenylofosfiny)samar(III),
- tris[(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)]bis(tlenek tributylofosfiny)samar(III),
- tris[(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)]bis(tlenek trioktylofosfiny)samar(III),
- tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)samar(III),
- (1,10-fenantrolina)-tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)samar(III),
- tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)(tlenek trifenylofosfiny)samar(III),
- tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)(tlenek tributylofosfiny)samar(III),
- tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)(tlenek trioktylofosfiny)samar(III),
- tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)samar(III),
- (2,2'-bipirydyna)tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)samar(III),
- (1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksy-5-metoksybenzoesano)]samar(III),
- (2,2'-bipirydyna)tris(2-hydroksy-5-metoksybenzoesano)samar(III).

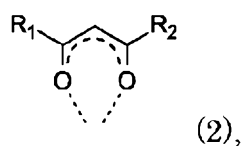
W trakcie badań procesów fotopolimeryzacji z zastosowaniem nowych układów fotoinicjujących według niniejszego wynalazku okazało się, że związki kompleksowe samaru(III) o wzorze ogólnym (1) mogą pełnić, oprócz roli ko-inicjatorów, również rolę luminescencyjnych sensorów molekularnych do badań materiałów powłokowych, zwłaszcza grubości powłok polimerowych.

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest także kompleksowy samaru(III) o wzorze ogólnym (1)



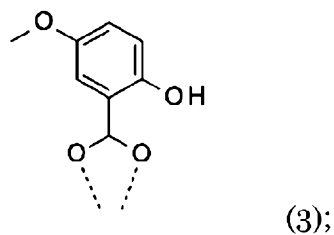
w którym:

– A_1 oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (2),

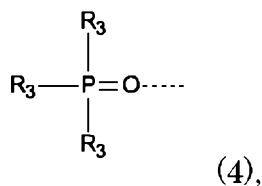


w którym podstawnik R_1 oznacza grupę 2-tienylową lub grupę fenyłową lub grupę 2-naftyłową, a podstawnik R_2 oznacza grupę trifluorometyłową lub grupę fenyłową,

albo A_1 oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (3)

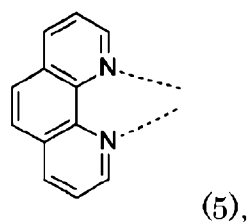


– A_2 oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (4)

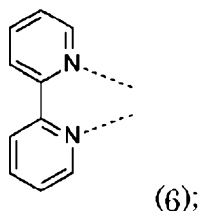


w którym R_3 oznacza grupę butylową lub grupę oktyłową lub grupę fenyłową,

albo A_2 oznacza ugrupowanie o wzorze (5)



albo A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze (6)



– n oznacza 0 lub 1 lub 2,

jako luminescencyjnych sensorów molekularnych do badań powłokowych, zwłaszcza grubości powłok polimerowych.

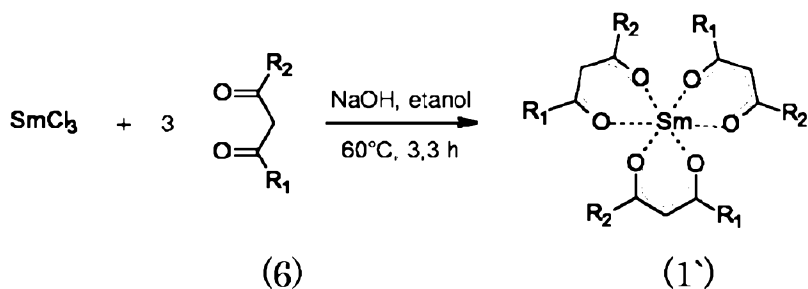
Według korzystnej wersji zastosowania związki kompleksowe wybrane są spośród następujących:

(1,10-fenantrolina)-tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]samar(III),
 tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trifenylofosfiny)samar(III),
 tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylofosfiny)samar(III),
 tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)samar(III),
 tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]samar(III),
 (1,10-fenantrolina)-tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]samar(III),
 tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trifenylofosfiny)samar(III),
 tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylofosfiny)samar(III),
 tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)samar(III),
 tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]samar(III),
 (1,10-fenantrolina)tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)samar(III),
 tris[(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)]bis(tlenek trifenylofosfiny)samar(III),
 tris[(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)]bis(tlenek tributylofosfiny)samar(III),
 tris[(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)]bis(tlenek trioktylofosfiny)samar(III),
 tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)samar(III),
 (1,10-fenantrolina)-tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)samar(III),
 tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)(tlenek trifenylofosfiny)samar(III),
 tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)(tlenek tributylofosfiny)samar(III),
 tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)(tlenek trioktylofosfiny)samar(III),
 tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)samar(III),
 (2,2'-bipirydyna)tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)samar(III),
 (1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksy-5-metoksybenzoesano)]samar(III),
 (2,2'-bipirydyna)tris(2-hydroksy-5-metoksybenzoesano)samar(III).

Wynalazek został bliżej przedstawiony i objaśniony w przykładach wykonania, które mają charakter ilustracyjny i nie ograniczają jego istoty.

PRZYKŁADY

Przykład 1. Synteza związków kompleksowych samaru(III) w reakcji trójkloru samaru(III) z pochodnymi 1,3-diketonów przebiega, według jednej z możliwych opcji, zgodnie z poniższym schematem i dotyczy przypadku, gdy n we wzorze ogólnym (1) związków kompleksowych samaru(III) oznacza 0.



We wzorze ogólnym diketonu (6) i związku kompleksowego samaru(III) (1')

R₁ oznacza grupę 2-tienylową lub grupę fenyłową lub grupę 2-naftyłową;

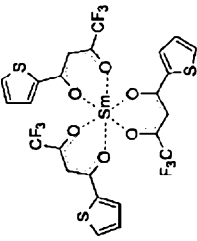
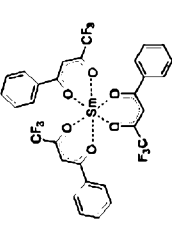
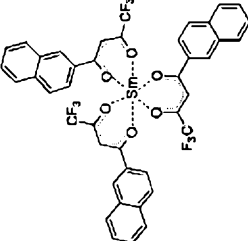
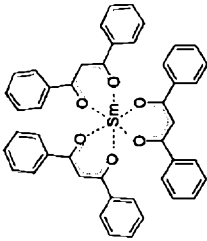
R₂ oznacza grupę trifluorometyłową lub grupę fenyłową.

W fiolce ciśnieniowej umieszczono roztwór handlowo dostępnego diketonu (1.5 mmol) w 5 cm³ etanolu, dodano stały NaOH (60 mg, 1.5 mmol) i mieszano przez 20 minut. Następnie dodano roztwór SmCl₃·6H₂O (182 mg, 0.5 mmol) w 2 cm³ etanolu. Zawartość fiolki ogrzewano w temperaturze 60°C przez trzy godziny. Do ochłodzonej mieszaniny dodano około 3 cm³ wody. Wydzielony osad odsączono, przemyto wodą i etanolem, a następnie wysuszono pod próżnią.

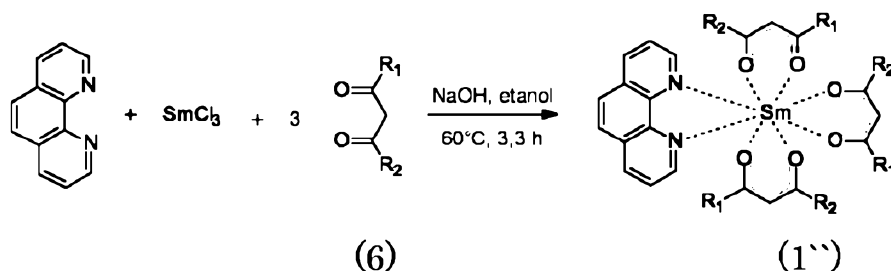
Przykładowe związki kompleksowe samaru(III) wytworzone według powyższego schematu i procedury zestawiono w **Tabeli 3**, zawierającej wyniki badań spektroskopowych i inne dane i informacje o otrzymanych związkach.

Reakcję otrzymywania związków kompleksowych samaru(III) o wzorze ogólnym (1') można alternatywnie prowadzić w acetonitrylu lub metanolu, stosując jako czynnik alkaliczny NH_{3(aq)} lub KOH; jako sól samaru(III) można stosować alternatywnie Sm(NO₃)₃ lub (CH₃COO)₃Sm, w roztworze wodnym.

Tabela 3. Dane spektroskopowe związków kompleksowych samaru(III) otrzymanych w reakcji według Przykładu 1.

Nr zw. (akronim)	Związek	Nazwa związku	Analiza NMR ¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ [ppm]:	Wydajność
K69A Sm(TTA) ₃		tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]samar(III)	¹ H NMR (400 MHz, acetone) δ 8.30 (d, J = 3.1 Hz, 3H), 8.11 (s, 3H), 7.79 (d, J = 4.9 Hz, 3H), 7.27 (dd, J = 4.7, 4.0 Hz, 3H). Literatura: (24)	51%
K50A Sm(BTA) ₃		tris[4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano]samar(III)	¹ H NMR (400 MHz, acetone) δ 8.28 – 8.21 (m, 6H), 8.14 (s, 3H), 7.63 – 7.55 (m, 3H), 7.54 – 7.45 (m, 6H).	58%
K68A Sm(NTA) ₃		tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]samar(III)	¹ H NMR (400 MHz, acetone) δ 8.96 (s, 3H), 8.64 (s, 3H), 8.25 (d, J = 7.7 Hz, 3H), 8.01 – 7.92 (m, 9H), 7.66 – 7.52 (m, 6H). Literatura: (25)	80%
K70A Sm(DBM) ₃		tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)samar(III)	¹ H NMR (400 MHz, acetone) δ 8.91 (s, 3H), 8.48 (d, J = 6.5 Hz, 12H), 7.56 – 7.44 (m, 18H). Literatura: (26)	67%

Przykład 2. Synteza związków kompleksowych samaru(III) w reakcji trójkloru samaru(III) z pochodnymi 1,3-diketonów oraz 1,10-fenantroliną lub 2,2'-bipirydyną przebiega, według jednej z możliwych opcji, zgodnie z poniższym schematem i dotyczy przypadku, gdy n we wzorze ogólnym (1) związków kompleksowych samaru(III) oznacza 1.

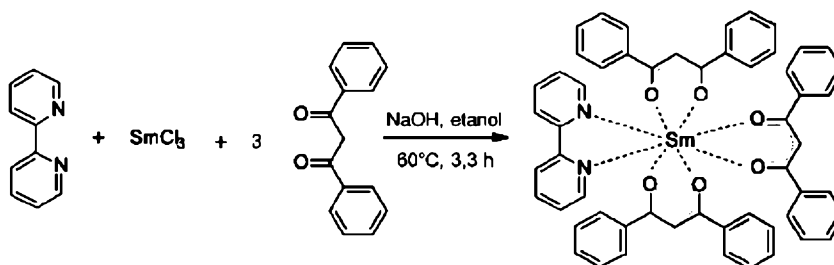


We wzorze ogólnym diketonu (6) i związku kompleksowego samaru(III) (1'')

R₁ oznacza grupę 2-tienylową lub grupę fenyłową lub grupę 2-naftyłową;

R₂ oznacza grupę trifluorometyłową lub grupę fenyłową.

Poniższy schemat reakcji ilustruje reakcję otrzymywania jednego z wielu związków kompleksowych samaru(III), jako pochodną 1,3'-diketonu zastosowano 1,3-difenylopropano-1,3'-dion.



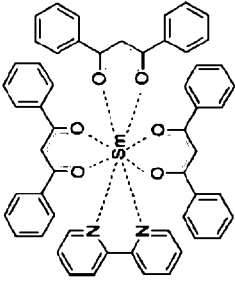
W fiołce ciśnieniowej umieszczono roztwór dostępnego handlowo diketonu (1.5 mmol) w 5 cm³ etanolu dodano stały NaOH (60 mg, 1.5 mmol) i mieszano przez 20 minut. Następnie dodano 1,10-fenantrolinę (90 mg, 0.5 mmol) lub 2,2'-bipirydynę (78 mg, 0.5 mmol) oraz roztwór SmCl₃·6H₂O (182 mg, 0.5 mmol) w 2 cm³ etanolu. Zawartość fiołki ogrzewano w temperaturze 60°C przez trzy godziny. Do ochłodzonej mieszaniny dodano około 3 cm³ wody. Wydzielony osad odsączono, przemyto wodą i etanolem, a następnie wysuszono pod próżnią.

Przykładowe związki kompleksowe samaru(III) wytworzone według powyższego schematu i procedury zestawiono w **Tabeli 4**, zawierającej wyniki badań spektroskopowych i inne dane i informacje o otrzymanych związkach.

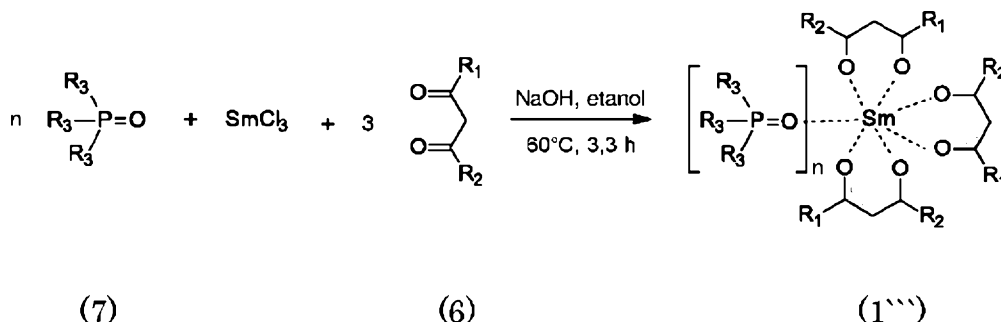
Reakcję otrzymywania związków kompleksowych samaru(III) o wzorze ogólnym (1'') można alternatywnie prowadzić w acetonitrylu lub metanolu, stosując jako czynnik alkaliczny NH₃(aq) lub KOH; jako sól samaru(III) można stosować alternatywnie Sm(NO₃)₃ lub (CH₃COO)₃Sm, w roztworze wodnym.

Tabela 4. Dane spektroskopowe związków kompleksowych samaru(III) otrzymanych w reakcji według Przykładu 2.

Nr zw. (akronim)	Związek	Nazwa związku	Analiza NMR ¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ [ppm]:	Wydajność
K52A Sm(TTA) ₃ (Phen)		(1,10-fenantrolina) tris[4,4'-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]samar(III)	¹ H NMR (400 MHz, acetone) δ 8.74 (d, J = 4.1 Hz, 2H), 8.44 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 8.08 (dd, J = 3.8, 0.8 Hz, 3H), 7.79 (s, 2H), 7.77 – 7.71 (m, 5H), 7.50 (s, 3H), 7.18 (dd, J = 4.9, 3.9 Hz, 3H). Literatura: (27), (28), (29)	69%
K71A Sm(BTA) ₃ (Phen)		(1,10-fenantrolina)tris[4,4'-trifluoro-1-fenyllobutano-1,3-dioniano]samar(III)	¹ H NMR (400 MHz, acetone) δ 8.96 (d, J = 3.9 Hz, 2H), 8.46 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 8.06 – 7.98 (m, 6H), 7.81 (s, 2H), 7.78 (dd, J = 8.2, 4.6 Hz, 2H), 7.60 (s, 3H), 7.57 – 7.51 (m, 3H), 7.46 – 7.39 (m, 6H). Literatura: (30), (31)	92%
K72A Sm(NTA) ₃ (Phen)		(1,10-fenantrolina)tris[4,4'-trifluoro-1-(2-nafylo)butano-1,3-dioniano]samar(III)	¹ H NMR (400 MHz, acetone) δ 9.10 (d, J = 3.8 Hz, 2H), 8.75 (s, 3H), 8.46 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 8.08 (dd, J = 8.6, 1.5 Hz, 3H), 7.94 – 7.87 (m, 9H), 7.84 – 7.79 (m, 5H), 7.76 (s, 2H), 7.61 – 7.56 (m, 3H), 7.55 – 7.49 (m, 3H).	89%
K58A Sm(DBM) ₃ (Phen)		(1,10-fenantrolina)tris[1,3-difenylopropano-1,3-dioniano]samar(III)	¹ H NMR (400 MHz, acetone) δ 9.14 (d, J = 3.5 Hz, 2H), 8.28 – 8.20 (m, 12H), 8.17 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.98 (s, 3H), 7.54 (dd, J = 8.1, 4.5 Hz, 2H), 7.50 – 7.36 (m, 20H). Literatura: (32), (33)	62%

K59A Sm(DBND)₃(Bpy)		(2,2'- bipirydyna)tris(1,3- difenylpropano-1,3- dioniano)samar(III)	¹H NMR (400 MHz, aceton) δ 8.36 (s, 2H), 8.24 (d, <i>J</i> = 7.0 Hz, 12H), 8.12 (s, 2H), 8.07 (s, 3H), 7.75 – 7.67 (m, 2H), 7.50 – 7.37 (m, 18H), 7.19 (s, 2H) Literatura : (33)	53%
---	---	--	---	------------

Przykład 3. Synteza związków kompleksowych samaru(III) w reakcji tróchlorku samaru(III) z pochodnymi 1,3'-diketonów oraz pochodnymi tlenku fosfory przebiega, według jednej z możliwych opcji, zgodnie z poniższym schematem i dotyczy przypadku, gdy n we wzorze ogólnym (I) związków kompleksowych samaru (III) oznacza 1 lub 2.



We wzorze ogólnym diketonu (6) i związku kompleksowego samaru(III) (1''')

R_1 oznacza grupę 2-tienylową lub grupę fenyłową lub grupę 2-naftylową;

R_2 oznacza grupę trifluorometylową lub grupę fenyłową. We wzorze (7) pochodnej tlenku fosfory

R_3 oznacza grupę butylową lub grupę oktylową lub grupę fenyłową.

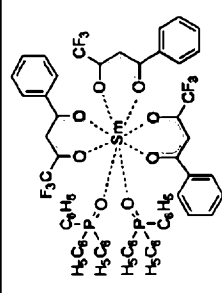
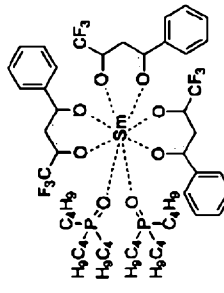
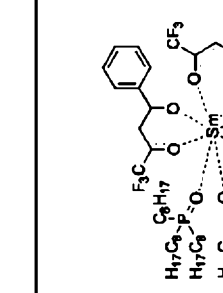
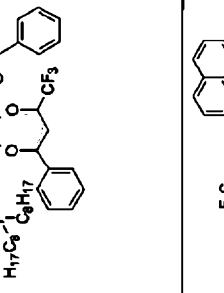
Do roztworu odpowiedniego diketonu (1.5 mmol) w 5 cm³ etanolu dodano stały NaOH (60 mg, 1.5 mmol) i mieszano przez 20 minut. Następnie dodano pochodną tlenku fosfory (1.0 mmol) i roztwór SmCl₃·6H₂O (182 mg, 0.5 mmol) w 2 cm³ etanolu. Zawartość fiołki ogrzewano w temperaturze 60°C przez trzy godziny. Następnie do ochłodzonej mieszaniny dodano około 3 cm³ wody. W przypadku wytrącenia osadu osad odsączono, przemyto wodą i około 1 cm³ etanolu, a następnie wysuszono pod próżnią. W przypadku wydzielenia się oleju mieszaninę reakcyjną zatężono w wyparce, a pozostałość ekstrahowano około 5–10 cm³ heksanu. Warstwę organiczną zatężono otrzymując oleisty produkt.

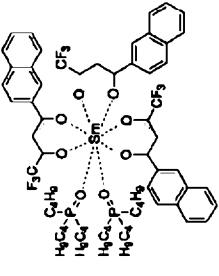
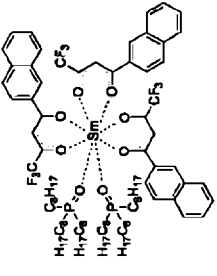
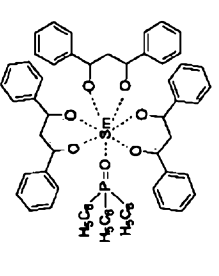
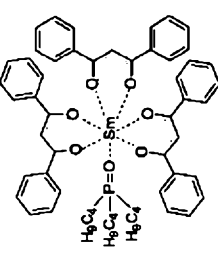
Przykładowe związki kompleksowe samaru(III) wytworzone według powyższego schematu i procedury zestawiono w **Tabeli 5**, zawierającej wyniki badań spektroskopowych i inne dane i informacje o otrzymanych związkach.

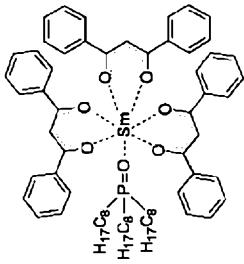
Reakcję otrzymywania związków kompleksowych samaru(III) o wzorze ogólnym (1''') można alternatywnie prowadzić w acetonitrylu lub metanolu, stosując jako czynnik alkaliczny NH_{3(aq)} lub KOH; jako sól samaru(III) można stosować alternatywnie Sm(NO₃)₃ lub (CH₃COO)₃Sm.

Tabela 5. Dane spektroskopowe związków kompleksowych samaru(III) otrzymanych w reakcji według Przykładu 3.

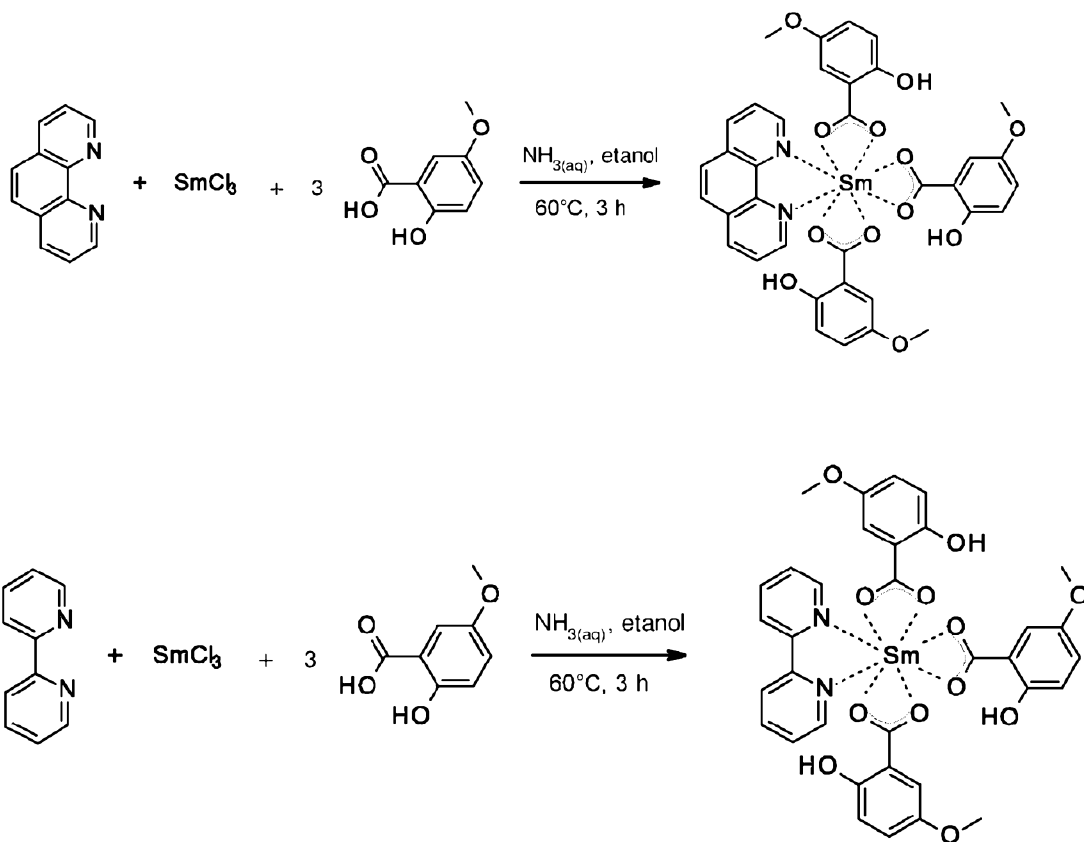
Nr zw. (akronim)	Związek	Nazwa związku	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ [ppm]:	Wydajność
K57A Sm(TTA) ₃ (TPPO) ₂		tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-thienyl)butano-1,3-dionato]bis(ilenek tryfenylofosfiny)samar(III)	¹ H NMR (400 MHz, acetone) δ 7.88 (d, J = 2.6 Hz, 3H), 7.62 (d, J = 4.2 Hz, 3H), 7.43 (t, J = 7.1 Hz, 6H), 7.30 – 7.18 (m, 27H), 7.13 – 7.09 (m, 3H). Literatura: (24)	99%
K64A Sm(TTA) ₃ (TBPO) ₂		tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-thienyl)butano-1,3-dionato]bis(ilenek trybutylofosfiny)samar(III)	¹ H NMR (400 MHz, acetone) δ 8.03 (d, J = 2.1 Hz, 3H), 7.69 (d, J = 4.8 Hz, 3H), 7.33 – 7.07 (m, 6H), 1.64 – 1.43 (m, 12H), 1.24 – 0.98 (m, 24H), 0.79 – 0.61 (m, 18H).	50%
K67A Sm(TTA) ₃ (TOPO) ₂		tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-thienyl)butano-1,3-dionato]bis(ilenek triizobutylofosfiny)samar(III)	¹ H NMR (400 MHz, acetone) δ 7.98 (d, J = 3.0 Hz, 3H), 7.66 (d, J = 4.9 Hz, 3H), 7.17 (dd, J = 4.8, 3.9 Hz, 3H), 7.09 (s, 3H), 1.77 – 1.55 (m, 12H), 1.47 – 1.08 (m, 124H), 0.87 (t, J = 7.0 Hz, 30H). Analiza elementarna dla wzoru 2C ₂₄ H ₅₁ OP ₃ SmF ₉ O ₂ S ₂ C ₁₀ H ₁₄ Sm Obliczono: C 57.34% H 8.13% O 7.27% F 9.72% P 3.52% S 5.47% Sm 8.55% Oznaczono: C 57.09% H 8.31% S 5.73% Otrzymany związek zawiera dwie cząsteczki heksanu. Literatura: (34)	94%

K51A Sm(BTA) ₃ (TPPO) ₂		tris[(4,4-trifluoro-1-fenylbutano-1,3-dioniano)] bis(tlenek trifenylofosfiny)sam ar(III)	¹ H NMR (400 MHz, acetone) δ 8.09 (d, <i>J</i> = 7.3 Hz, 6H), 7.54 – 7.34 (m, 18H), 7.33 – 7.06 (m, 24H).	56%
K62A Sm(BTA) ₃ (TBPO) ₂		tris[(4,4-trifluoro-1-fenyllobutano-1,3-dioniano)] bis(tlenek tributyllofosfiny)sam ar(III)	¹ H NMR (400 MHz, acetone) δ 8.27 – 8.18 (m, 6H), 7.57 – 7.50 (m, 3H), 7.49 – 7.42 (m, 6H), 7.32 – 7.23 (m, 3H), 1.54 – 1.39 (m, 12H), 1.15 – 0.98 (m, 24H), 0.66 (t, <i>J</i> = 6.8 Hz, 18H).	98%
K65A Sm(BTA) ₃ (TOPO) ₂		tris[(4,4-trifluoro-1-fenyllobutano-1,3-dioniano)] bis(tlenek trioktylofosfiny)sam ar(III)	¹ H NMR (400 MHz, acetone) δ 8.23 (d, <i>J</i> = 7.5 Hz, 6H), 7.53 (d, <i>J</i> = 6.9 Hz, 3H), 7.47 (t, <i>J</i> = 7.4 Hz, 6H), 7.23 (s, 3H), 1.70 – 1.49 (m, 12H), 1.36 – 1.05 (m, 124H), 0.88 (t, <i>J</i> = 7.1 Hz, 30H). Analiza elementarna dla wzoru 2C ₂₄ H ₆₁ OP ₃ C ₁₀ H ₆ F ₃ O ₂ ·2C ₆ H ₁₄ ·Sm Obliczono: C 62.07% H 8.57% O 7.35% F 9.82% P 3.56% Sm 8.63% Oznaczono: C 62.13% H 8.31% Analiza elementarna wskazuje na to, że związek kompleksowy zawiera dwie cząsteczki heksanu.	89%
K56A Sm(NTA) ₃ (TPPO) ₂		tris[4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano] bis(tlenek trifenylofosfiny)sam ar(III)	¹ H NMR (400 MHz, acetone) δ 8.81 (s, 3H), 8.15 (dd, <i>J</i> = 8.6, 1.3 Hz, 3H), 7.92 (d, <i>J</i> = 8.1 Hz, 3H), 7.83 (t, <i>J</i> = 8.0 Hz, 6H), 7.67 – 7.60 (m, 3H), 7.60 – 7.54 (m, 3H), 7.53 – 7.45 (m, 3H), 7.40 – 7.33 (m, 6H), 7.33 – 7.21 (m, 12H), 7.21 – 7.07 (m, 12H).	98%

K63A Sm(NTA)₃(TBPO)₂		tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftyl)butano-1,3-dionato]bis(tlenek)tributylofosfiny)sam ar(III)	¹H NMR (400 MHz, acetone) δ 8.94 (s, 3H), 8.32 (dd, <i>J</i> = 8.6, 1.5 Hz, 3H), 7.99 – 7.89 (m, 9H), 7.62 – 7.54 (m, 3H), 7.54 – 7.45 (m, 6H), 1.58 – 1.40 (m, 12H), 1.17 – 0.99 (m, 24H), 0.61 (t, <i>J</i> = 6.8 Hz, 18H).	90%
K66A Sm(NTA)₃(TOPO)₂		tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftyl)butano-1,3-dionato]bis(tlenek)trioktylofosfiny)sam ar(III)	¹H NMR (400 MHz, acetone) δ 8.95 (s, 3H), 8.34 (dd, <i>J</i> = 8.5, 1.4 Hz, 3H), 8.00 – 7.91 (m, 9H), 7.61 – 7.56 (m, 3H), 7.56 – 7.49 (m, 3H), 7.45 (s, 3H), 1.56 (s, 12H), 1.20 – 0.98 (m, 72H), 0.80 (t, <i>J</i> = 7.2 Hz, 18H).	99%
K60A Sm(OBM)₃(TPPO)		tris(1,3-difenylopropano-1,3-dionato)(tlenek)trifenylofosfiny)sam ar(III)	¹H NMR (400 MHz, acetone) δ 8.64 (s, 3H), 8.27 (d, <i>J</i> = 7.2 Hz, 12H), 7.48 – 7.43 (m, 6H), 7.41 – 7.31 (m, 15H), 7.09 – 7.03 (m, 12H).	88%
K73A Sm(OBM)₃(TBPO)		tris(1,3-difenylopropano-1,3-dionato)(tlenek)tributylofosfiny)sam ar(III)	¹H NMR (400 MHz, acetone) δ 8.72 (s, 3H), 8.20 (d, <i>J</i> = 7.3 Hz, 12H), 7.48 – 7.37 (m, 18H), 1.42 – 1.24 (m, 6H), 1.07 – 0.88 (m, 12H), 0.54 (t, <i>J</i> = 6.6 Hz, 9H).	56%

K61A Sm(DBM)₃(TOPO)		tris(1,3-difenylopropano-1,3'-dionato)(tlenek trioktylofosfiny)sam ar(III)	¹H NMR (400 MHz, acetone) δ 8.71 (s, 3H), 8.20 (d, <i>J</i> = 7.1 Hz, 12H), 7.49 – 7.38 (m, 18H), 1.37 – 1.28 (m, 6H), 1.24 – 1.17 (m, 6H), 1.13 – 0.91 (m, 30H), 0.85 (t, <i>J</i> = 7.2 Hz, 9H).	50%
---	--	---	--	----------------

Przykład 4. Synteza związków kompleksowych samaru(III) w reakcji tróchlorku samaru(III) z kwasem 2-hydroksy-5-metoksybenzoesowym oraz 1,10-fenantroliną lub 2,2'-bipirydyną.

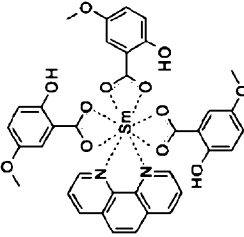
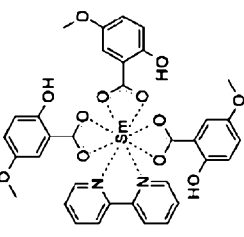


Do roztworu $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (182 mg, 0.5 mmol) w 2 cm^3 etanolu dodano kolejno roztwór 2,2'-bipirydyny (78 mg, 0.5 mmol) lub 1,10-fenantroliny (90 mg, 0.5 mmol) w 1 cm^3 etanolu oraz nasycony roztwór kwasu 2-hydroksy-5-metoksybenzoesowego (252 mg, 1.5 mmol) w etanolu (pH roztworu kwasu ustalono za pomocą $\text{NH}_3(\text{aq})$ na około 6–7). Mieszaninę ogrzewano w temperaturze 60°C przez trzy godziny. Do ochłodzonej mieszaniny dodano około 3 cm^3 wody. Osad odsączono, przemyto wodą i około 1 cm^3 etanolu, a następnie wysuszono pod próżnią.

W przypadku syntezy powyższych związków jako sól samaru(III) można stosować alternatywnie $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ lub $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Sm}$.

Przykładowe związki kompleksowe samaru(III) wytworzone według powyższego schematu i procedury zestawiono w **Tabeli 6**, zawierającej wyniki badań spektroskopowych i inne dane i informacje o otrzymanych związkach.

Tabela 6. Dane spektroskopowe związków kompleksowych samaru(III) otrzymanych w reakcji według Przykładu 4.

Nr zw. (akronim)	Związek	Nazwa związku	Analiza NMR ¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ [ppm]:	Wydajność
K74A Sm(HMBA) ₃ (Phen)		(1,10- fenantrolina)tris(2- hydroksy-5- metoksybenzoesano) samar(III)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ 9.12 (s, 2H), 8.49 (s, 3H), 8.14 – 7.65 (m, 6H), 7.41 (s, 2H), 6.65 (s, 2H), 6.39 (s, 2H), 3.84 (s, 9H).	66%
K54A Sm(HMBA) ₃ (Bpy)		(2,2'- bipirydyna)tris(2- hydroksy-5- metoksybenzoesano) samar(III)	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.69 (d, J = 4.1 Hz, 2H), 8.39 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.95 (d, J = 7.8, 1.6 Hz, 2H), 7.46 (dd, J = 6.9, 5.2 Hz, 2H), 6.87 (br s, 9H), 3.59 (br s, 9H).	63%

P r z y k ł a d 5. Badania charakterystyki absorpcji i fluorescencji pochodnych związków kompleksowych samaru(III) w celu określenia ich przydatności do pełnienia funkcji sensorów luminescencyjnych.

Badania absorpcji

Do pomiarów absorpcji badanych związków kompleksowych samaru(III) zastosowano spektrometr EPP2000C firmy StellarNet Inc. (USA), który posiada zakres widmowy 190–850 nm. Pomiary wykonano w acetonitrylu o czystości spektroskopowej (Sigma Aldrich), przy użyciu kuwety kwarcowej o długości drogi optycznej 1 cm. Źródłem światła była lampa deuterowo-halogenowa. Wszystkie pomiary wykonywano w temperaturze pokojowej.

Badania luminescencji

Aparatura do badań fluorescencji złożona była ze źródła światła wzbudzenia fluorescencji, do którego zastosowano diodę UV-LED (UVTOP315-BL-TO39, Roithner Laser Technik) emitującą światło o długości fali $\lambda_{\text{max}}=320$ nm lub diodę UV-LED o $\lambda_{\text{max}}=365$ nm (UVLAB 365nm o mocy nominalnej na wyjściu 0,4W); spektrometru EPP2000C, oraz odpowiedniej głowicy pomiarowej, takiej jaką opisano w publikacji ((37) I. Kamińska, J. Ortyl, R. Popielarz, *Polym. Test.* **2015**, 42, 99). Światło fluorescencji z komory pomiarowej doprowadzano do spektrometru przy użyciu kabla światłowodowego o średnicy rdzenia 2 mm wykonanego z PMMA (Fibrochem Sp. z o.o.). Dodatkowo do pomiarów widm emisji oraz wzbudzenia związków kompleksowych samaru(III) wykorzystano spektrofluorymetr Quanta MasterTM 40 produkcji PTI.

W pierwszej kolejności zbadano charakterystyki absorpcji i fluorescencji analizowanych związków kompleksowych samaru(III) w acetonitrylu. Analiza widm absorpcyjnych badanych związków kompleksowych samaru(III) potwierdziła, że wszystkie badane związki wykazują silne pasmo absorpcji w długofalowym zakresie światła UV, mieszczącym się nawet do 400 nm, a jego położenie oraz intensywność zależą w głównej mierze od struktury (**Wykresy 1–5**). Najistotniejsze dane spektroskopowe zostały zebrane w **Tabeli 7**. Badane związki kompleksowe samaru(III) wykazywały różnorodność strukturalną, a tym samym zróżnicowane właściwości spektroskopowe. Wszystkie związki kompleksowe samaru(III) wykazały wystarczającą luminescencję (**Wykresy 6–10**), aby ich charakterystyka spektralna mogła być łatwo mierzalna przy stężeniu sondy ok. 0.1%-wag i grubości próbki rzędu 0.1 mm. Jest to bardzo istotne, gdyż w przypadku zastosowania badanych związków w charakterze sond fluorescencyjnych do techniki FPT, ważne jest aby sonda wykazywała możliwie silną fluorescencję, (tj. nie mniejszą niż 1000 [j. wzg.- jednostki względne na dany spektrometr]) przy wzbudzeniu światłem o długości fali co najmniej 320 nm, ponieważ intensywność światła wzbudzenia o krótszych długościach fali jest silnie tłumiona przez szkiełka mikroskopowe stosowane zwykle do przygotowania próbek cienkowarstwowych.

T a b e l a 7. Charakterystyka absorpcji związków kompleksowych samaru(III).

Seria	Akronim	$\epsilon_{\max}$ [dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹]	$\lambda_{\max-ab}$ [nm]	$\lambda_{\max-lum}$ [nm]		$I_{\max lum}$ [j.w.]		
				$\lambda_{ex}=320$ nm Czas integracji 1000 ms	$\lambda_{ex}=365$ nm Czas integracji 5000 ms	$\lambda_{ex}=320$ nm Czas integracji 1000 ms	$\lambda_{ex}=365$ nm Czas integracji 5000 ms	$\lambda_{ex}=365$ nm czas integracji do 1000 ms
Seria I-A	K52A	43429,65	341,8	650,6	651,0	24226,4	50983,7	10196,7
	K57A	51214,44	343,2	648,3	648,3	19488,2	34477,5	6895,5
	K64A	63469,58	340,1	648,3	648,3	25734,6	29714,4	5942,9
	K67A	28200,92	343,6	648,3	648,3	5151,7	15266,8	3053,4
	K69A	44989,71	341,8	648,7	648,7	20008,3	37127,5	7425,5
Seria I-B	K72A	50957,01	334,8	650,6	650,6	24703,1	42966,0	8593,2
	K56A	54891,01	335,7	649,2	649,2	23674,8	28215,6	5643,1
	K63A	57371,49	336,1	648,7	648,3	22471,0	31404,7	6280,9
	K66A	41685,41	337,0	647,8	647,8	25209,3	38088,4	7617,7
	K68A	46343,53	335,7	649,2	649,7	28893,3	39192,9	7838,6
Seria I-C	K71A	39242,39	324,7	650,6	650,6	27914,9	22779,8	4556,0
	K51A	43596,28	326,4	648,7	649,2	22524,9	13258,5	2651,7
	K62A	54231,60	326,0	650,1	648,3	30623,0	12472,3	2494,5
	K65A	36928,50	326,9	647,8	647,8	11424,3	12681,9	2536,4
	K50A	38470,70	326,4	649,2	649,7	24979,7	19502,1	3900,4
Seria I-D	K58A	47677,72	351,1	650,6	650,6	2068,0	4014,2	802,8
	K60A	49976,53	352,4	650,1	649,7	2737,3	1706,4	341,3
	K73A	51116,36	352,4	650,1	650,1	3212,0	3256,2	651,2
	K61A	40855,62	352,9	650,6	650,1	2669,2	5016,3	1003,3
	K70A	49153,66	351,1	649,7	650,1	2278,7	1787,6	357,5
Seria I-E	K59A	50484,44	351,6	650,6	652,0	1415,2	2752,9	550,6
	K54A	5441,10	336,6	646,0	643,6	311,7	968,3	193,7
Seria I-E	K74A	9370,69	335,2	648,7	641,8	547,8	909,7	181,9
$\lambda_{\max-ab}$ – położenie maksimum absorpcji dla pasma długofalowego $\lambda_{\max-lum}$ – położenie maksimum intensywności luminescencji $\epsilon_{\max}$ – molowy współczynnik ekstynkcji mierzony przy $\lambda_{\max-ab}$ $I_{\max lum}$ – intensywność fluorescencji przy $\lambda_{\max-lum}$								

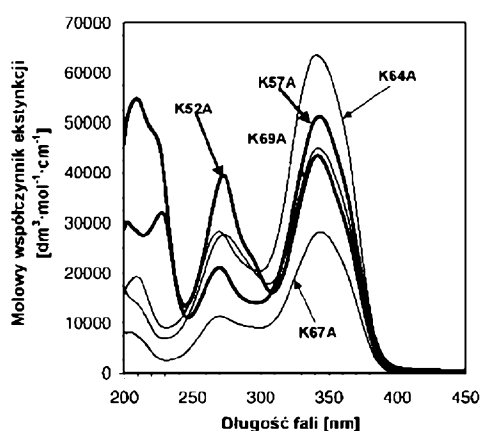
Wszystkie badane związki kompleksowe samaru(III) wykazywały emisję luminescencji przy wzbudzeniu światłem o długości fali 365 nm. W związku z powyższym badane związki kompleksowe samaru(III) mogą być z powodzeniem stosowane przy badaniach spektroskopowych, w których jako długość fali wzbudzenia stosuje się długości większe niż 320 nm. Dla badanych związków kompleksowych ważne jest aby zakres wzbudzenia mieścił się w zakresie do 430 nm dla serii związków kompleksowych 1-D, dla pozostałych serii w zakresie do 400 nm. Wyznaczono także przesunięcie Stokes'a, które jest złożoną funkcją rozkładu gęstości elektronowych zarówno w stanie wzbudzonym jak i stanie podstawowym fluoroforów. Wartość przesunięcia Stokes'a dla badanych związków jest bardzo duża. Dodatkowo, w ramach prac badawczych wyznaczono względną wydajność kwantową luminescencji, którą obliczono w odniesieniu do wzorca rodaminu 101, dla której przyjęto wartość 100%.

T a b e l a 8. Charakterystyka luminescencji związków kompleksowych samaru(III).

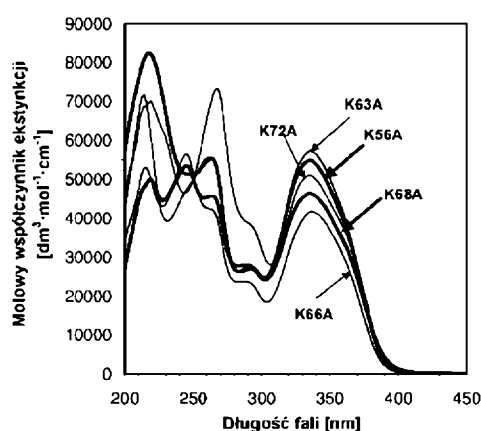
Seria	Akronim	Widmo wzbudzenia		Widmo emisji		Przesunięcie Stokes'a [cm ⁻¹]	Φ_{PL} [%]
		λ_{em} [nm]	λ_{max-ex} [nm]	λ_{ex} [nm]	$\lambda_{max-lam}$ [nm]		
Seria 1-A	K52A-Sm(TTA) ₃ (Phen)	647	338	350	647	32362	8,1
	K57A-Sm(TTA) ₃ (TPPO) ₂	647	336	350	646	32258	9,7
	K64A-Sm(TTA) ₃ (TBPO) ₂	647	336	350	646	32258	6,4
	K67A-Sm(TTA) ₃ (TOPO) ₂	646	335	345	646	32154	2,3
	K69A-Sm(TTA) ₃	647	336	350	646	32258	8,2
Seria 1-B	K72A-Sm(NTA) ₃ (Phen)	648	327	340	648	31153	6,7
	K56A-Sm(NTA) ₃ (TPPO) ₂	647	328	350	647	31348	7,5
	K63A-Sm(NTA) ₃ (TBPO) ₂	647	326	350	647	31153	13,4
	K66A-Sm(NTA) ₃ (TOPO) ₂	647	329	350	646	31546	6,0
	K68A-Sm(NTA) ₃	647	329	340	647	31447	6,8
Seria 1-C	K71A-Sm(BTA) ₃ (Phen)	648	318	340	647	30395	9,9
	K51A-Sm(BTA) ₃ (TPPO) ₂	647	321	340	647	30675	9,1
	K62A-Sm(BTA) ₃ (TBPO) ₂	647	315	340	647	30120	11,3
	K65A-Sm(BTA) ₃ (TOPO) ₂	647	320	330	647	30581	1,5
	K50A-Sm(BTA) ₃	647	317	335	647	30303	7,8

Wydajność kwantową badanych kompleksów samaru obliczono w odniesieniu do wzorca rodaminu 101.

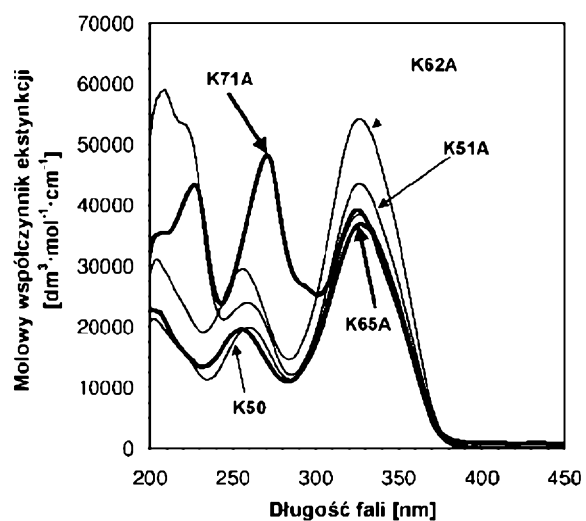
Sondy spektroskopowe do praktycznych zastosowań powinny wykazywać możliwe jak największe przesunięcie Stokes'a, ponieważ wtedy nakładanie się widma światła wzbudzenia odbitego od badanej próbki na widmo fluorescencji sondy jest najmniejsze i nie zaburza kształtu widma luminescencyjnego.



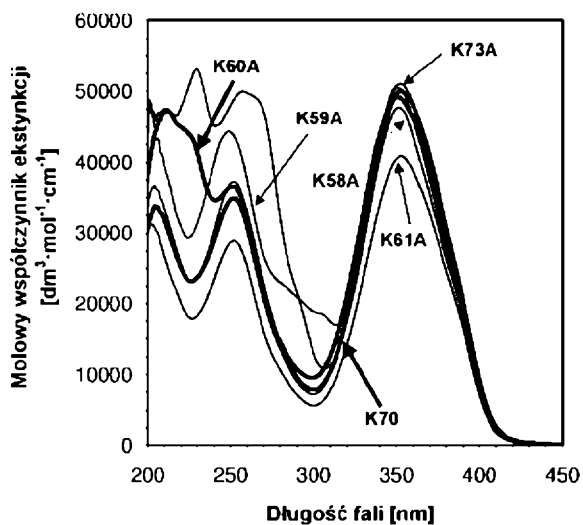
Wykres 1. Widmo absorpcji badanych związków kompleksowych samaru (seria 1-A)



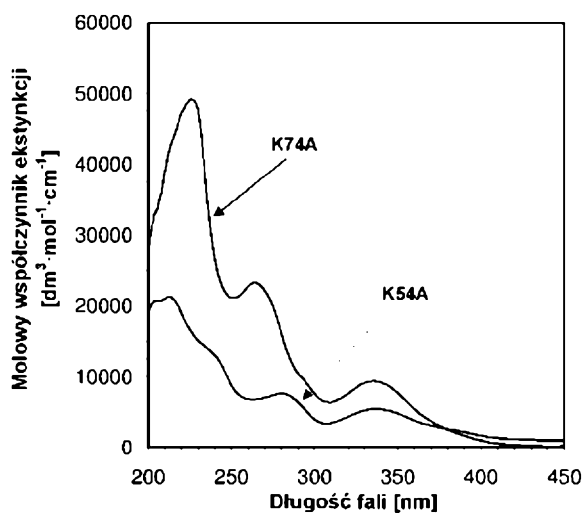
Wykres 2. Widmo absorpcji badanych związków kompleksowych samaru (seria 1-B)



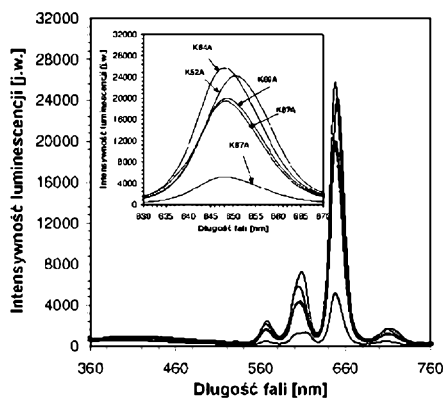
Wykres 3. Widmo absorpcji badanych związków kompleksowych samaru (seria 1-C)



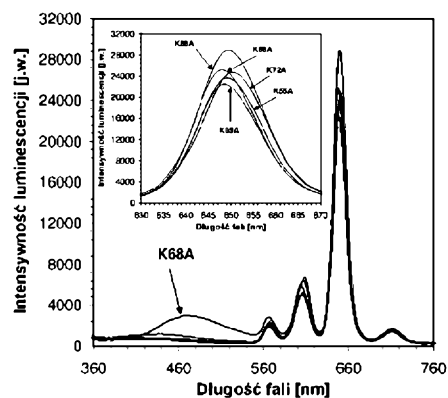
Wykres 4. Widmo absorpcji badanych związków kompleksowych samaru (seria 1-D)



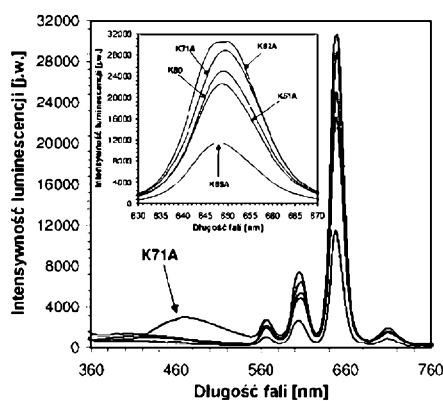
Wykres 5. Widmo absorpcji badanych związków kompleksowych samaru (seria 1-E)



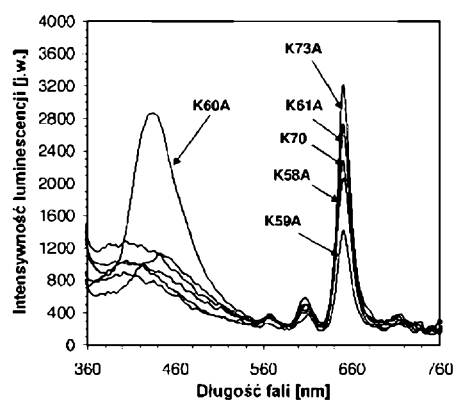
Wykres 6. Luminescencja dla sond w postaci związków kompleksowych samaru w acetonitrylu (seria 1-A) dla wzbudzenia światłem o długości fali 320nm przy czasie integracji 1000ms.



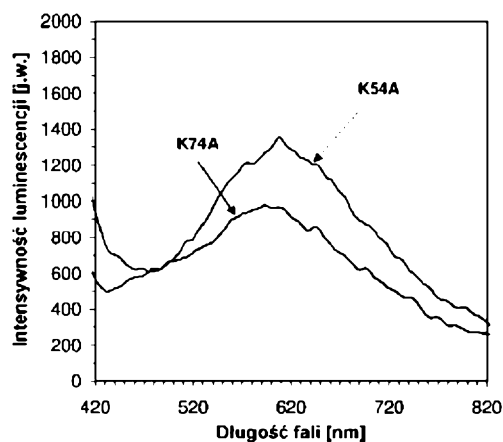
Wykres 7. Luminescencja dla sond w postaci związków kompleksowych samaru w acetonitrylu (seria 1-B) dla wzbudzenia światłem o długości fali 320nm przy czasie integracji 1000ms.



Wykres 8. Luminescencja dla sond w postaci związków kompleksowych samaru w acetonitrylu (seria 1-C) dla wzbudzenia światłem o długości fali 320nm przy czasie integracji 1000ms.



Wykres 9. Luminescencja dla sond w postaci związków kompleksowych samaru w acetonitrylu (seria 1-D) dla wzbudzenia światłem o długości fali 320nm przy czasie integracji 1000ms.



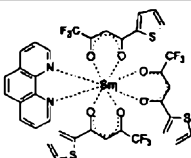
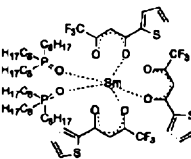
Wykres 10. Luminescencja dla sond w postaci związków kompleksowych samaru w acetonitrylu (seria 1-E) dla wzbudzenia światłem o długości fali 320nm przy czasie integracji 1000ms.

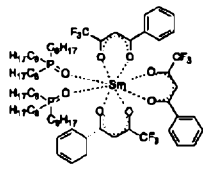
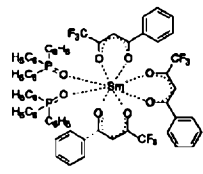
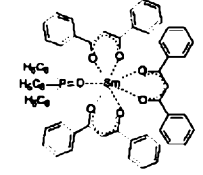
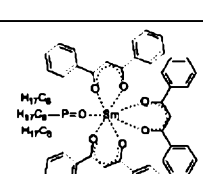
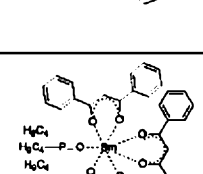
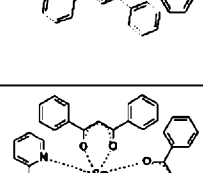
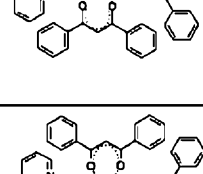
P r z y k ł a d 6. Wyznaczenie właściwości elektrochemicznych i termodynamicznych opracowanych związków kompleksowych samaru(III) w celu określenia ich przydatności do roli ko-inicjatorów w systemach inicjujących procesy fotopolimeryzacji.

W celu określenia przydatności związków kompleksowych samaru(III) do roli ko-inicjatorów w procesach fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej i hybrydowej (w tym tiol-en), przeprowadzono badania elektrochemiczne oraz spektroskopowe.

Ze względu na mechanizm tworzenia centrów aktywnych (kationorodników i/lub rodników) w trakcie procesu fotopolimeryzacji, system fotoinicjujący zawierający w swym składzie ko-inicjator (stanowiący donor elektronu) oraz sól oniową zakwalifikowany może być do systemów fotoinicjujących wykazujących tzw. procesy fotoredox. W przeciwieństwie do inicjatorów jednoskładnikowych, w których zachodzą procesy bezpośredniego foto-rozszczepienia wiązań rozpadających się pod wpływem światła UV, działanie systemów fotoinicjujących polega na foto-indukowanym procesie przeniesienia elektronu pomiędzy ko-inicjatorem pełniącym także rolę absorbera promieniowania (stanowi on donor elektronu – w przypadku niniejszego wynalazku są to wybrane związki kompleksowe samaru (III)) oraz solą oniową, natomiast czynniki inicjujące polimeryzację (rodniki, rodnikokationy, protony lub kationy) powstają w wyniku reakcji następczych po procesie przeniesienia elektronu. W systemie inicjującym wykorzystującym proces fotoredox stosuje się sole oniowe w roli akceptora elektronów (na przykład sole jodoniowe), jednak dobór właściwego absorbera promieniowania (pełniącego rolę ko-inicjatora, stanowiącego donor elektronu), który efektywnie współdziałałby z solą oniową, nadal pozostaje wyzwaniem. W związku z powyższym, nadrzędnym celem badawczym było zaprojektowanie i synteza innowacyjnych absorberów promieniowania, zdolnych do efektywnego uczestnictwa w procesie fotoredox i gwarantujących otrzymanie uniwersalnych systemów inicjujących wszystkie typy fotopolimeryzacji. Metoda fotopolimeryzacji z zastosowaniem procesów fotoredox, w której wzbudzony ko-inicjator jest utleniany przez akceptor elektronu, jest znacznie mniej rozpowszechniona i to pomimo tego, że można ją stosować do inicjowania fotopolimeryzacji rodnikowej i kationowej. Wynika to z niewielkiej liczby związków, które charakteryzują się dostatecznie niskim potencjałem utleniania. Wszechstronność zastosowań procesów fotoredox przejawiająca się poprzez możliwość inicjowania polimeryzacji rodnikowej, kationowej, tiol-en oraz hybrydowej skłania do poszukiwań nowych wysokoefektywnych absorberów promieniowania, które odznaczałyby się szerokim widmem absorpcji dostosowanym do współczesnych źródeł światła UV. Przystąpiono więc do wyznaczenia ich potencjału utleniania. Dodatkowo istotnym parametrem określającym przydatność molekuł w systemie fotoinicjującym działającym według mechanizmu utleniającego jest energia swobodna przeniesienia elektronu (ΔG_{et}) między poszczególnymi składnikami systemu fotoinicjującego. Proces ten musi być termodynamicznie dozwolony, dlatego też wartość (ΔG_{et}) wyznaczona z równania Rehma-Wellera musi posiadać wartość ujemną. W związku z powyższym wyliczono także wartości parametru (ΔG_{et}). W celu wyznaczenia zmiany entalpii Gibbsa towarzyszącej przeniesieniu elektronu w badanych związkach wykonano pomiary potencjałów utleniania tych związków metodą woltamperometrii cyklicznej oraz zbadano widma emisji i wzbudzenia za pomocą spektrofлуorymetru Quanta Master™ 40 produkcji PTI.

T a b e l a 9. Struktura, właściwości elektrochemiczne i termodynamiczne stosowanych ko-inicjatorów.

Numer	Struktura	E_{00} [kJ*mol ⁻¹]	$E_{1/2}$ [V] a)	ΔG_{et} b) [eV] [kJ*mol ⁻¹]
K52A Sm(ITA) ₃ (Phen)	(1,10-fenantrolina)- tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano- 1,3-dioniano]samar(III)		184,894	-0,76 eV
				-73,63 [kJ*mol ⁻¹]
K67A Sm(ITA) ₃ (TOPO) ₂	tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano- 1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)samar(III)		185,180	-0,71 eV
				-68,68 [kJ*mol ⁻¹]

K65A Sm(BTA) ₃ (TOPO) ₂	tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano) bis(tlenek trioktylofosfiny)samar(III)		184,894	1,000	-0,72 eV -69,15 [kJ*mol ⁻¹]
K51A Sm(BTA) ₃ (TPPO) ₂	tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano) bis(tlenek trifenylofosfiny)samar(III)		184,894	1,060	-0,66 eV -63,30 [kJ*mol ⁻¹]
K60A Sm(DBM) ₃ (TPPO)	tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)(tlenek trifenylofosfiny)samar(III)		184,013	1,200	-0,51 eV -48,98 [kJ*mol ⁻¹]
K61A Sm(DBM) ₃ (TOPO)	tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)(tlenek trioktylofosfiny)samar(III)		183,871	1,202	-0,5 eV -48,56 [kJ*mol ⁻¹]
K73A Sm(DBM) ₃ (TBPO)	tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)(tlenek tributylofosfiny)samar(III)		184,013	1,211	-0,5 eV -47,83 [kJ*mol ⁻¹]
K59A Sm(DBM) ₃ (Bpy)	(2,2'-bipirydyna)tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)samar(III)		183,871	1,259	-0,45 eV -43,14 [kJ*mol ⁻¹]
K58A Sm(DBM) ₃ (Phen)	(1,10-fenantrolina)-tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)samar(III)		183,871	1,320	-0,39 eV -37,17 [kJ*mol ⁻¹]

a) potencjały półfali utlenienia dla donora elektronu, - wyznaczone w MeCN (**Wykres 11**).

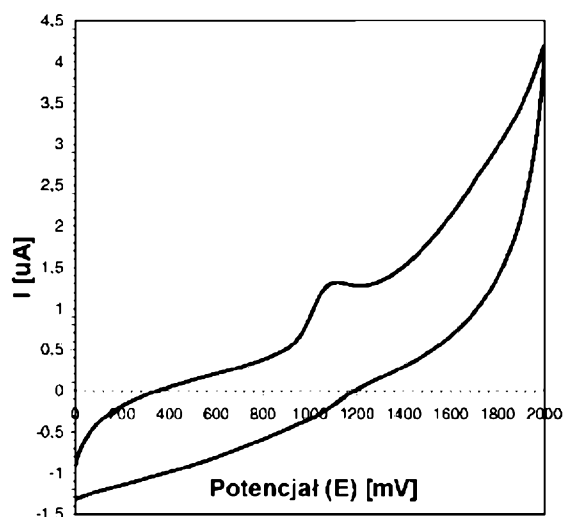
b) obliczone przy użyciu równania Rehma-Wellera: $\Delta G_{et} = F[E_{ox}(D/D^+) - E_{red}(A^-/A)] - Ze2/\epsilon a - E_{00}$

$E_{ox}(D/D^+)$ – potencjał utlenienia donora elektronów

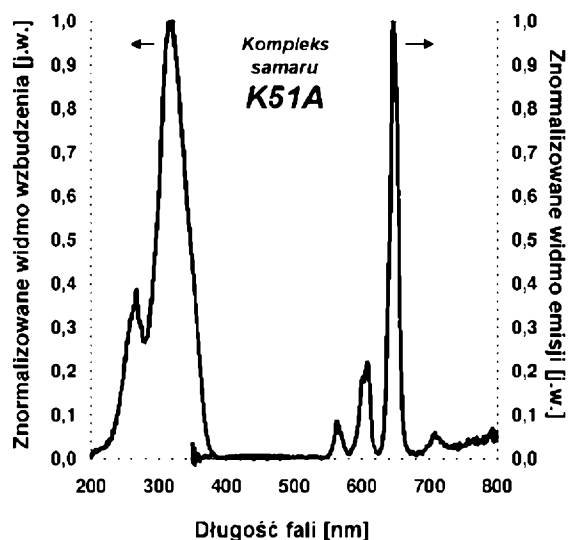
$E_{red}(A^-/A) = -0,2$ V dla soli diarylojodoniowej - potencjał redukcji akceptora elektronów ((38) Bachofner HIE, Beringer FM, Meites L. *J. Am. Chem. Soc.* 1958;80:4269)

E_{00} – energia przejścia 00 wyznaczona na podstawie widm wzbudzenia i emisji luminescencji (**Wykres 12**).

Potencjał utlenienia mierzono metodą cyklicznej voltamperometrii (wykorzystując aparat analizator elektrochemiczny M161E wraz ze statywem elektrodowym M164D zaopatrzoną w puszkę Faraday'a produkcji MTM, Kraków), stosując jako elektrodę pomiarową elektrodę platynową, a jako porównawczą – elektrodę chlorosrebrną.



Wykres 11. Voltamogram (krzywa zależności prądu od napięcia polaryzującego) utleniania związku kompleksowego samaru(III) K51A, na podstawie którego wyznaczano potencjał półfali.



Wykres 12. Widma wzbudzenia i emisji luminescencji dla związku kompleksowego samaru(III) K51A, przy wykorzystaniu których wyznaczano energię przejścia 00.

Elektrolitem podstawowym był heksafluorofosforan tetrabutylamoniowy (0,1 M). Wyniki badań i obliczeń zestawiono w Tabeli 9. Obliczone ujemne wartości ΔG_{et} wskazują, że proces przeniesienia elektronu w badanych układach związków kompleksowych samaru(III) – sól oniową jest termodynamicznie dozwolony.

Przeprowadzono także pomiary fotopolimeryzacji kationowej eteru diwinylowego glikolu trietylenowego (TEGDVE), do roli fotoinicjatora zastosowano handlowo dostępną sól jodoniową w postaci heksafluorofosforanu difenylojodoniowego (HIP w ilości 1% wag.) oraz związki kompleksowe samaru(III) dodane w ilości 0,1% wag. do badanego układu, które pełniły rolę ko-inicjatora przy naświetlaniu światłem o długości fali UV-LED o $\lambda_{max}=365$ nm (źródło światła UVLAB 365 nm o mocy nominalnej na wyjściu 0,4W przy zastosowaniu 20% mocy nominalnej źródła światła). Następnie kroplę kompozycji umieszczano pomiędzy szkiełkami mikroskopowymi (Thermo Scientific) rozdzielonymi przekładkami o grubości rzędu 0,1 mm, utrzymywanymi w stałej odległości za pomocą ściskaczy. W ten sposób uzyskiwano próbki cienkowarstwowe o grubości około 0,1 mm gotowe do pomiaru. Wszystkie próbki naświetlane długością fali 365 nm utworzyły warstwę polimeru. Na uwagę zasługuje fakt, iż stosowany w kompozycji inicjator w postaci soli difenylojodoniowej (HIP) nie absorbuje promieniowania o długości fali 365 nm. Dlatego też kompozycje na bazie soli heksafluorofosforanu difenylojodoniowego (HIP) w monomerze winylowym TEGDVE nie ulegały utwardzeniu z utworzeniem warstwy filmu polimerowego przy zastosowaniu źródła światła UV o długości fali 365 nm. Dopiero dodanie do takiej kompozycji ko-inicjatora w postaci związków kompleksowych samaru(III) gwarantowało powstanie utwardzonego filmu polimerowego przy naświetlaniu źródłem światła długości 365 nm.

P r z y k ł a d 7. Badanie kinetyki fotopolimeryzacji metodą photoDSC w celu określenia przydatności opracowanych związków kompleksowych samaru(III) do roli ko-inicjatorów w systemach inicjujących.

Podstawowym celem podjętych badań było ustalenie przydatności nowo opracowanych systemów fotoinicjujących zawierających opracowane związki kompleksowe samaru(III) oraz sól oniową, do inicjowania procesów fotopolimeryzacji monomerów. Do zbadania efektywności opracowanych układów w porównaniu z jednoskładnikowym fotoinicjatorem handlowym, którym był heksafluorofosforan difenylojodoniowy (Alfa Aesar), przeprowadzono próby fotopolimeryzacji:

– kationowej eteru diwinylowego glikolu trietylenowego (TEGDVE, Sigma Aldrich).

Metodą wykorzystaną do monitorowania stopnia konwersji monomeru była izotermiczna różnicowa kalorymetria skaningowa foto-DSC (PhotoDSC), która umożliwia pomiar strumienia ciepła płynącego z próbki w trakcie reakcji, a więc dostarcza informacji na temat zależności szybkości reakcji od czasu. Stopień konwersji monomeru wyznacza się jako stosunek sumarycznej ilości ciepła wydzielonego w próbce od momentu rozpoczęcia polimeryzacji, skorygowanej o efekty cieplne nie wynikające z procesu polimeryzacji, do całkowitej ilości ciepła polimeryzacji, odpowiadającej 100% konwersji. Pomiary wykonywano na skaningo-

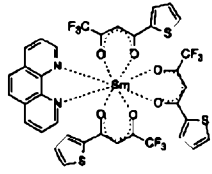
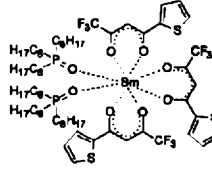
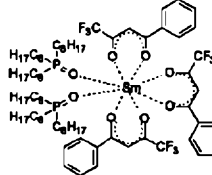
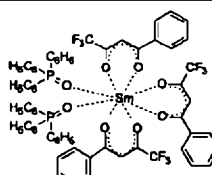
wym kalorymetrze różnicowym (PhotoDSC) – TA Instruments DSC Q100. Pomiary wykonywano w atmosferze azotu, w otwartych naczynkach aluminiowych o średnicy 5 mm. Jako źródło światła stosowana była średniociśnieniowa lampa rtęciowa (TA Instruments PCA – Omni Cure® 1000), zaopatrzona w filtr dzięki czemu dostarczała światło o długości fali 365 nm i natężeniu 50 mW/cm².

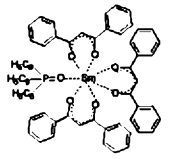
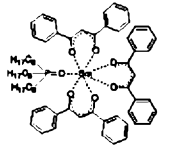
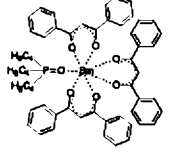
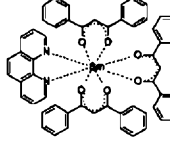
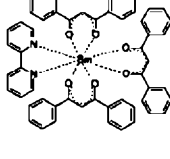
Przygotowanie próbek do fotopolimeryzacji

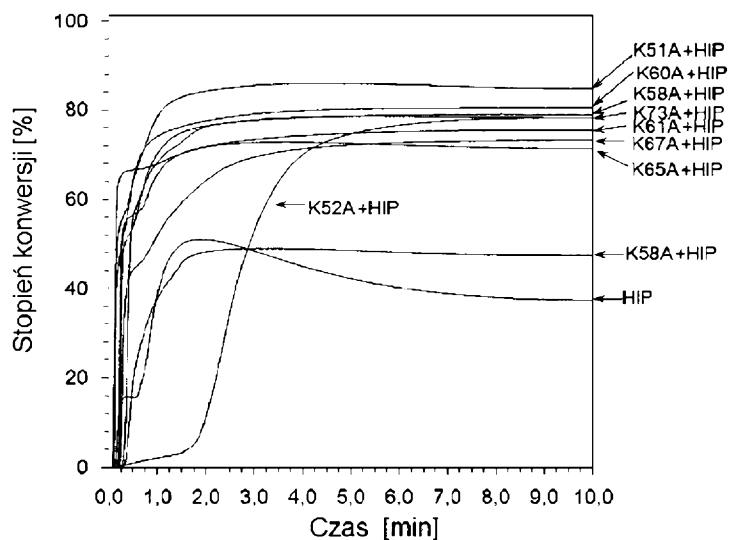
Sporządzano kompozycje złożone ze związku kompleksowego samaru(III) o stężeniu 0,2% wag. oraz soli oniowej, którą w tym przypadku był heksafluorofosforan difenylojodoniowy (Alfa Aesar), o stężeniu 1% wag. w monomerze TEGDVE (Sigma Aldrich). Próbkę wzorcową stanowił roztwór fotoinicjatora jodoniowego w postaci heksafluorofosforanu difenylojodoniowego o stężeniu 1% wag. w monomerze, do którego nie dodawano związku kompleksowego samaru(III) w roli ko-inicjatora.

Wszystkie wybrane do doświadczeń nowe systemy fotoinicjujące opracowane w oparciu o ko-inicjator, którym były odpowiednie związki kompleksowe samaru(III), oraz o sól oniową w postaci heksafluorofosforanu difenylojodoniowego, są zdolne do inicjacji fotopolimeryzacji kationowej pod wpływem światła o długości fali $\lambda = 365$ nm, co obrazują **Wykresy 13 i 14** oraz dane zawarte w **Tabeli 10**. Na podstawie przeprowadzonych badań porównawczych okazało się, że systemy fotoinicjujące złożone z kompleksów samaru(III) i soli oniowej są niezwykle efektywne w inicjowaniu fotopolimeryzacji.

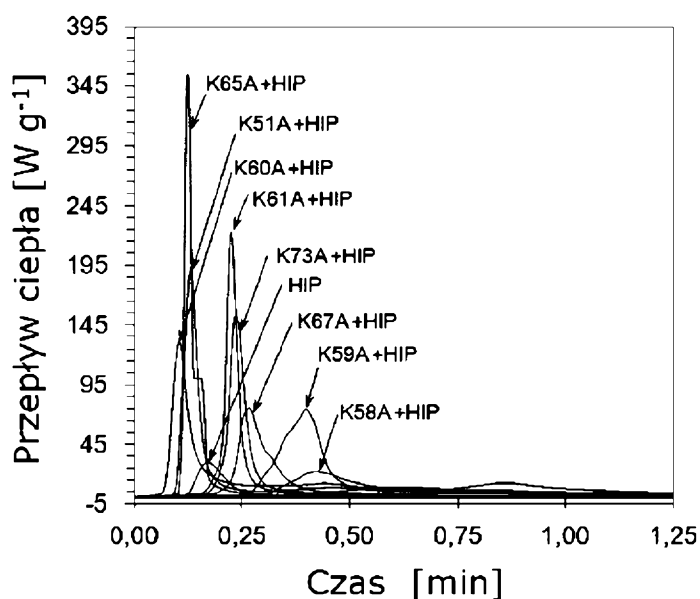
Tabela 10. Porównanie efektywności inicjacji polimeryzacji monomeru winylowego TEGDVE z udziałem inicjatora jodoniowego HIP oraz badanych związków kompleksowych samaru (III) w roli ko-inicjatorów pod wpływem naświetlnia światłem UV o długości fali 365 nm i intensywności 50 mW/cm².

Struktura	Numer związku	Heat flow max. – emisja ciepła max. ΔH_{max} [W/g]	Entalpia całkowita ΔH_{total} [J/g]	Max piku [s]	Czas indukcji [s]	Konwersja [%]
	Próbka wzorcową HIP+TEGDVE	29,96	325,14	10,2	7,2	50,90
	Sm(TTA) ₃ (Phen) (K52A) (1,10-fenantrolina)- tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]samar(III)	9,40	680,57	144,0	9,00	78,28
	Sm(TTA) ₃ (TOPO) ₂ (K67A) tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)samar(III)	75,82	636,85	15,96	0,90	73,23
	Sm(BTA) ₃ (TOPO) ₂ (K65A) tris[(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)] bis(tlenek trioktylofosfiny)samar(III)	354,42	632,86	7,38	1,89	72,78
	Sm(BTA) ₃ (TPPO) ₂ (K51A) tris[(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)] bis(tlenek trifenylofosfiny)samar(III)	190,48	753,95	7,8	0,36	86,71

	Sm(DBM) ₃ (TPPO) (K60A) tris(1,3- difenylopropano-1,3- dioniano)(tlenek trifenylofosforyl)samar(III)	131,95	699,86	6,3	0,30	80,49
	Sm(DBM) ₃ (TOPO) (K61A) tris(1,3- difenylopropano-1,3- dioniano)(tlenek trioktylofosforyl)samar(III)	222,95	656,04	13,5	0,48	75,45
	Sm(DBM) ₃ (TBPO) (K73A) tris(1,3- difenylopropano-1,3- dioniano)(tlenek tributylofosforyl)samar(III)	152,97	599,63	14,1	0,90	78,99
	Sm(DBM) ₃ (Phen) (K58A) (1,10-fenantrolina)- tris(1,3- difenylopropano-1,3- dioniano)samar(III)	22,21	425,80	25,2	0,30	48,97
	Sm(DBM) ₃ (Bpy) (K59A) (2,2'-bipirydyna)tris(1,3- difenylopropano-1,3- dioniano)samar(III)	74,46	683,53	23,88	1,38	78,61



Wykres 13. Stopnie konwersji fotopolimeryzacji monomeru winylowego TEGDVE wyznaczone dla kompozycji złożonych z soli jodoniowej w postaci heksafluorofosforanu difenylojodoniowego (HIP) oraz otrzymanych związków kompleksowych samaru(III) w roli ko-inicjatorów w trakcie fotopolimeryzacji przy naświetlaniu światłem o długości fali 365nm i mocy 50mW/cm².



Wykres 14. Ilość ciepła wydzielonego w trakcie fotopolimeryzacji monomeru winylowego TEGDVE wyznaczone dla kompozycji złożonych z soli jodoniowej w postaci heksafluorofosforanu difenylojodoniowego (HIP) oraz otrzymanych związków kompleksowych samaru(III) w roli ko-inicjatorów w trakcie fotopolimeryzacji przy naświetlaniu światłem o długości fali 365nm i mocy 50mW/cm².

P r z y k ł a d 8. Badania przydatności związków kompleksowych samaru(III) do monitorowania fotopolimeryzacji kationowej.

Podstawowym celem realizowanych badań było ustalenie przydatności związków kompleksowych samaru(III) do monitorowania procesów polimeryzacji. Cel ten został zrealizowany poprzez rejestrację zmian widm luminescencyjnych związków kompleksowych samaru(III) w toku fotochemicznie inicjowanych procesów polimeryzacji.

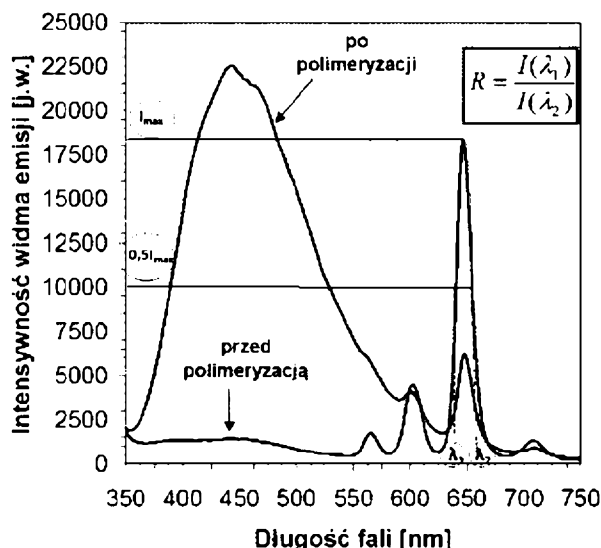
Przygotowanie cienkowarstwowych próbek do badań fotopolimeryzacji metodą FPT

Sporządzano roztwór sondy luminescencyjnej w postaci związku kompleksowego samaru(III) o stężeniu około $1,2 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ w stosunku do całości kompozycji, co stanowiło 0,1% wag. oraz fotoinicjatora o stężeniu 1,0% wag. w monomerze. Następnie kroplę kompozycji umieszczano pomiędzy szkiełkami mikroskopowymi (Thermo Scientific) rozdzielonymi przekładkami o grubości rzędu 0,1 mm, utrzymywanymi w stałej odległości za pomocą ściskaczy. W ten sposób uzyskiwano próbki cienkowarstwowe o jednakowej grubości gotowe do pomiaru.

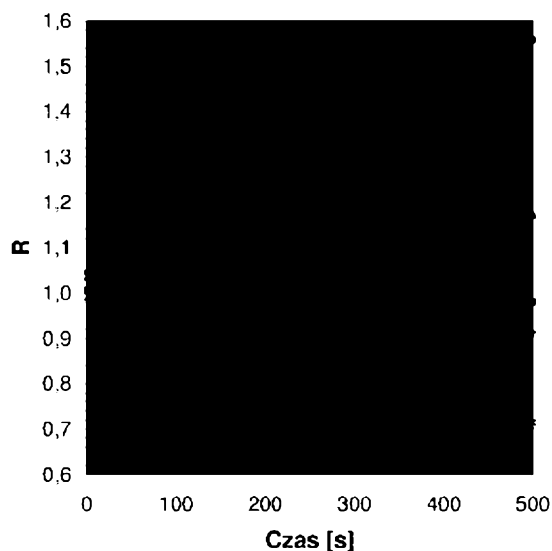
Badania fotopolimeryzacji

Badania fotopolimeryzacji przygotowanych próbek cienkowarstwowych wykonywano w termostатовanej komorze, wyposażonej w odpowiednią głowicę pomiarową, gdzie utrzymywana była stała temperatura 25°C. Budowa komory pomiarowej była analogiczna jak tej przedstawionej w ((37) I. Kamińska, J. Ortyl, R. Popielarz, *Polym. Test.* 2015, 42, 99), z tą różnicą, że pokrywa komory została zastąpiona głowicą termostaticzną wyposażoną w ogniwo Peltiera sterowane elektronicznie. Źródłem wzbudzenia fluorescencji była dioda UV-LED, która emitowała światło o długości fali $\lambda_{\max}=320$ nm (źródło światła w postaci UV-LED UVT0P315-BL-TO39 o $\lambda_{\max}=320$ nm – Roithner Laser Technik) oraz szerokości widmowej w połowie wysokości piksu ok. 10 nm. Dioda była zasilana ze stabilizowanego źródła prądu stałego o natężeniu 20 mA i emitowała światło prostopadle do powierzchni próbki. W celu przeprowadzenia pomiaru włączano zasilanie diody i rozpoczynano zapis charakterystyk światła fluorescencji emitowanego z próbki. Czas pojedynczego pomiaru pojedynczego widma fluorescencyjnego nie przekraczał 1 s. Pomiaru wykonywano automatycznie, przy użyciu odpowiednio przygotowanych makr sterujących spektrometrem i źródłem światła wzbudzenia, które nabywały dane bezpośrednio do arkusza kalkulacyjnych programu Microsoft Excel.

Proces fotopolimeryzacji kationowej prowadzono przy użyciu technologii FPT. Jako modelowy monomer zastosowano eter winylowy, którym był eter diwinyłowy glikolu trietylenowego (TEGDVE), do roli fotoinicjatora zastosowano handlowo dostępną sól jodoniową w postaci heksafluorofosforanu difenylojodoniowego (HIP w ilości 1% wag.) oraz związki kompleksowe samaru(III) dodane w ilości 0,1% wag. do badanego układu, które pełniły rolę molekularnych sond luminescencyjnych w monitorowanym układzie przy naświetlaniu światłem o długości fali 320 nm. Na podstawie przeprowadzonych badań można zaobserwować, iż zmienność intensywności luminescencji pochodzącej od metalu samaru w trakcie prowadzenia procesu fotopolimeryzacji kationowej dla serii związków kompleksowych samaru(III) 1-A, 1-B oraz 1-C jest stosunkowo duża. Wartość ta waha się w przedziale od 15,6% dla związku $\text{Sm}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ (K57A) do aż 81,5% dla związku $\text{Sm}(\text{TTA})_3(\text{Phen})$ (K52A). Tak duża zmienność intensywności pozwala na efektywne monitorowanie zmienności luminescencji metalu w trakcie procesu fotopolimeryzacji, a co za tym idzie można stwierdzić, że te związki kompleksowe są dobrymi potencjalnymi sondami do kontrolowania procesu fotopolimeryzacji kationowej. Zmiany w trakcie fotopolimeryzacji kationowej monitorowano stosując różne parametry. Jednym z nich był parametr R_{lum} , który wyraża się jako stosunek intensywności luminescencji mierzony przy dwóch różnych długościach fali, które znajdują się po obu stronach maksimum widma luminescencji pochodzącego od metalu samaru (**Wykres 15A, 15B**). W tym przypadku stosunek R_{lum} wyznaczono dzieląc intensywność przy mniejszej długości fali I_1 przez intensywność przy większej długości fali I_2 . Podstawową zaletą tej metody, służącej do monitorowania przebiegu procesu fotopolimeryzacji jest możliwość precyzyjnego wyznaczenia stosunku intensywności, gdyż nie zależy on od stężenia sondy ani od wymiarów geometrycznych próbki. Tak wyznaczony parametr R_{lum} (stosunek intensywności luminescencji przy mniejszej długości fali do intensywności przy większej długości fali) wzrasta w miarę zmiany położenia maksimum luminescencji i przesuwania się widma w stronę fal krótszych. Parametr ten do monitorowania fotopolimeryzacji kationowej jest najkorzystniejszy dla związków kompleksowych samaru(III) skoordynowanych z ligandem diketonowym oraz z ligandem stabilizującym w postaci 1,10-fenantroliny (K52A, K72A, K71A). Dla badanych związków zmiana położenia maksimum luminescencji wynosiła zawsze 2,3 nm. Dla związków kompleksowych zawierających w swej strukturze jedynie ligand diketonowy (tj.: K69A, K68A, K50A) obserwuje się zmienności parametru R_{lum} na niższym poziomie niż dla związków K52A, K72A, K71A jednak jest to zmienność wystarczająca do monitorowania kinetyki fotopolimeryzacji kationowej.



Wykres 15A. Sposób wyznaczania parametru R_{lum} pochodzącego od emisji metalu samaru oraz zmiany intensywności luminescencji w trakcie procesu fotopolimeryzacji kationowej monomeru TEGDVE



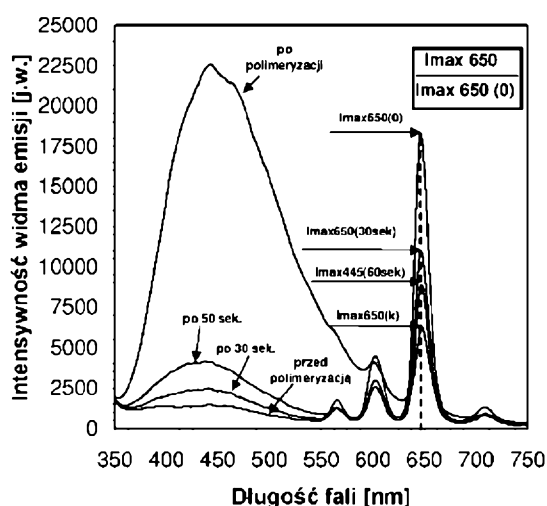
Wykres 15B. Zależność R_{lum} pochodzącego od emisji metalu od czasu dla serii 1-C w monomerze TEGDVE przy naświetlaniu światłem o długości fali 320nm.

Dla pozostałych związków kompleksowych, które były odpowiednio skoordynowane z ligandami diketonowymi i ligandami stabilizującymi w postaci:

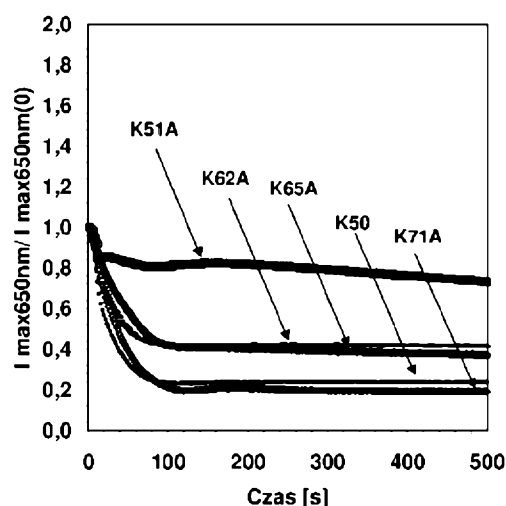
- tlenku trifenylfosfiny (TPPO) (związki kompleksowe K57A, K56A, K51A) lub
- tlenku tributylfosfiny (TBPO) (związki kompleksowe K64A, K63A, K62A) lub

– tlenku trioktylfosfiny (TPPO) (kompleksy K67A, K66A, K65A) można stosować z powodzeniem odwrotność parametru R_{lum} w postaci $1/R_{lum}$. Dla tych związków kompleksowych wykazano, że maksimum luminescencji w trakcie monitorowania fotopolimeryzacji kationowej monomeru winylowego przesunęło się w stronę fal dłuższych; z tego względu do monitorowania można wziąć odwrotność parametru R_{lum} .

Innym przetestowanym wskaźnikiem do monitorowania postępu procesu fotopolimeryzacji w przypadku związków kompleksowych samaru była znormalizowana intensywność luminescencji (I_{650}/I_{650-0}) definiowana jako stosunek maksimum intensywności luminescencji w trakcie procesu fotopolimeryzacji zlokalizowanego przy długości fali równej 650 nm, czyli maksimum emisji luminescencji pochodzącej od metalu do początkowej intensywności pików, zlokalizowanej przy tej samej długości fali (**Wykres 16 A, 16B**). Wprowadzenie pomiaru znormalizowanej intensywności luminescencji (I_{650}/I_{650-0}) zamiast intensywności absolutnej (I) eliminuje wpływ szeregu parametrów zarówno sondy, jak i układu pomiarowego. Należą do nich stężenie sondy w układzie, grubość warstwy badanej próbki kompozycji, odległość głowicy pomiarowej od powierzchni próbki, czułość spektrometru, itp. Zastosowanie tego parametru było możliwe z tego względu, iż w trakcie procesu fotopolimeryzacji obserwuje się zmienność intensywności luminescencji.



Wykres 16A. Sposób wyznaczania parametru $I_{max650}/I_{max650(0)}$ oraz zmiany intensywności luminescencji w trakcie procesu fotopolimeryzacji kationowej monomeru TEGDVE.



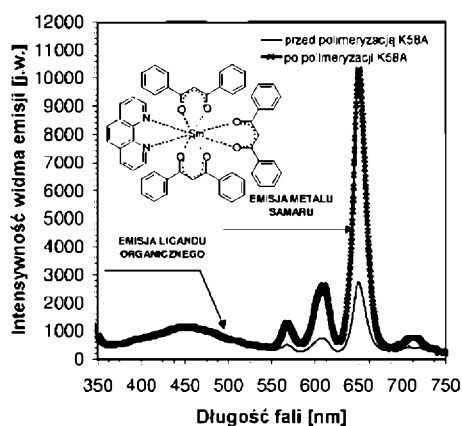
Wykres 16B. Zależność $I_{max650}/I_{max650(0)}$ od czasu dla serii 1-C w trakcie fotopolimeryzacji monomeru TEGDVE przy naświetlaniu światłem o długości fali 320 nm.

Z racji tego, iż badane związki kompleksowe z serii 1-A, 1-B, 1-C wykazują zmienność intensywności luminescencji pochodzącej od metalu, odpowiadającej przejściu $G_{5/2} \Rightarrow H_{9/2}$, to zastosowanie parametru (I_{650}/I_{650-0}) , w przypadku tych grup związków, plasuje je jako dobre sondy do monitorowania przebiegu fotopolimeryzacji z wykorzystaniem tego parametru. Przy czym należy zaznaczyć, że dla związków kompleksowych skoordynowanych z ligandem TPPO tj.: dla związków K57A, K56A oraz K51A zmiany intensywności luminescencji zlokalizowane przy pikie 650 nm są bardzo niewielkie (kolejno: 15,6%, 29,1%, 27,0%), co skutkuje małym zakresem zmienności parametru (I_{650}/I_{650-0}) ; z tego względu jedynie ta podgrupa związków z serii 1-A, 1-B, 1-C nie może być stosowana jako sonda przy parametrze I_{650}/I_{650-0} . Natomiast dla związków kompleksowych z serii 1-D nie jest możliwe zastosowanie parametru I_{650}/I_{650-0} , gdyż nie obserwuje się tam emisji pochodzącej od metalu samaru.

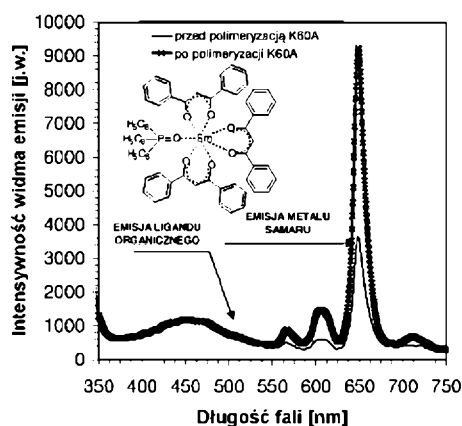
Można zatem zauważyć, że stosując takie parametry jak R_{lum} względnie jego odwrotność w postaci $1/R_{lum}$ lub ewentualnie parametr I_{650}/I_{650-0} , jest się w stanie kontrolować przebieg procesu fotopolimeryzacji na różnych jego etapach przy zastosowaniu różnych parametrów uzyskiwanych ze spektrum emisyjnego rejestrowanego w trakcie procesu fotopolimeryzacji.

Przykład 9. Badania przydatności związków kompleksowych samaru(III) do monitorowania fotopolimeryzacji rodnikowej

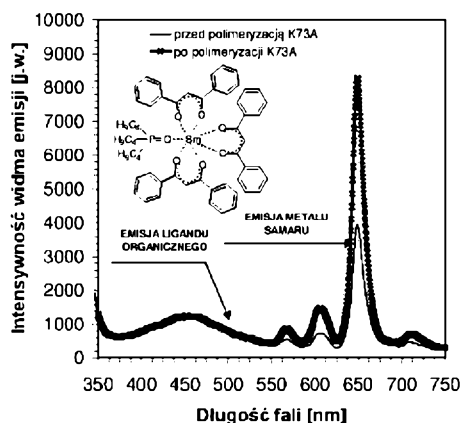
Proces fotopolimeryzacji rodnikowej prowadzono przy wykorzystaniu diody UV-LED emitującej promieniowanie o maksymalnej długości fali równej 320 nm. Pomiar dokonywane były w stałych, stacjonarnych warunkach, w temperaturze 25°C. Na poniższych wykresach zostały przedstawione widma emisji przed i po procesie polimeryzacji rodnikowej monomeru akrylowego dla wybranych związków kompleksowych samaru. Na wykresach został przedstawiony także sposób wyznaczania parametru zmienności intensywności luminescencji na przykładzie zmian maksimum emisji zlokalizowanego przy długości fali światła 650 nm. Przebieg procesu fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru TMPTA monitorowano stosując stosunek (I_{650}/I_{650-0}) maksimum intensywności luminescencji w trakcie procesu fotopolimeryzacji zlokalizowany przy długości fali równej 650 nm, czyli maksimum emisji luminescencji pochodzącej od metalu do początkowej intensywności pików, zlokalizowanym przy tej samej długości fali. Dla serii związków 1-D intensywność widma emisji pochodzącej od metalu znacznie się zmienia w trakcie procesu fotopolimeryzacji rodnikowej. W tym przypadku zawsze obserwowano znaczny wzrost intensywności luminescencji w trakcie procesu fotopolimeryzacji monomeru akrylowego.



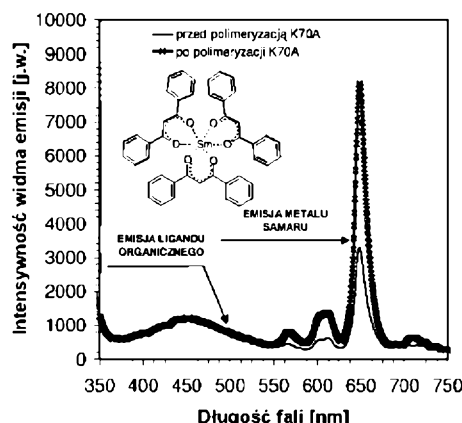
Wykres 17. Zależność intensywności luminescencji przed i po procesie polimeryzacji dla sondy K58A (seria 1-D) w monomerze TMPTA przy naświetlaniu światłem o długości fali 320 nm



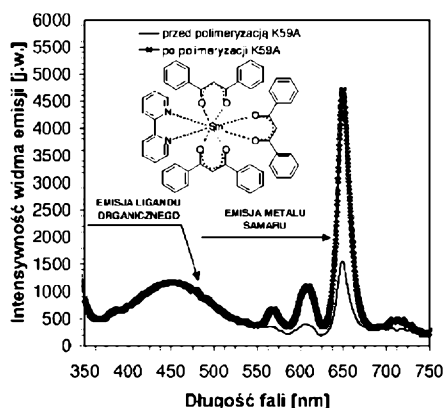
Wykres 18. Zależność intensywności luminescencji przed i po procesie polimeryzacji dla sondy K60A (seria 1-D) w monomerze TMPTA przy naświetlaniu światłem o długości fali 320 nm



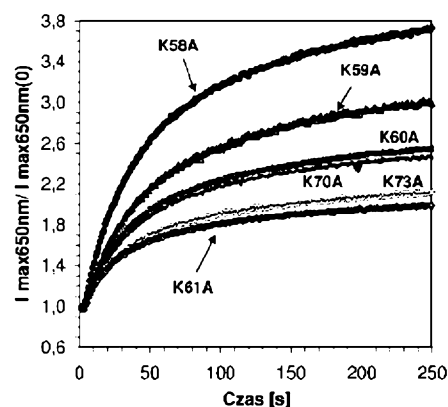
Wykres 19. Zależność intensywności luminescencji przed i po procesie polimeryzacji dla sondy K73A (seria 1-D) w monomerze TMPTA przy naświetlaniu światłem o długości fali 320 nm



Wykres 20. Zależność intensywności luminescencji przed i po procesie polimeryzacji dla sondy K70A (seria 1-D) w monomerze TMPTA przy naświetlaniu światłem o długości fali 320 nm



Wykres 21. Zależność intensywności luminescencji przed i po procesie polimerizacji dla sondy K59A (seria 1-D) w monomerze TMPTA przy naświetlaniu światłem o długości fali 320 nm



Wykres 22. Zależność $I_{\max 650}/I_{\max 650(0)}$ od czasu dla serii 1-D w trakcie fotopolimerizacji rodnikowej monomeru akrylowego TMPTA przy naświetlaniu światłem o długości fali 320 nm

Oznacza to, że związki z serii 1-D, w których jako ligandów użyto 1,3-difenylopropano-1,3-dionu, mogą z powodzeniem zostać zastosowane jako sondy do monitorowania przebiegu polimerizacji rodnikowej monomeru TMPTA, a parametrem służącym do kontrolowania procesu może być stosunek intensywności luminescencji pików przy długości fali równej 650 nm do maksimum intensywności luminescencji przy tej samej długości fali przed procesem fotopolimerizacji. Seria związków 1-D charakteryzuje się bowiem wysoką czułością podczas monitorowania procesów fotopolimerizacji rodnikowej, co obrazuje stosunkowo duży zakres zmienności parametru $I_{\max 650}/I_{\max 650(0)}$.

Tabela 11. Przykładowe struktury związków, u których występuje największa zmienność intensywności luminescencji pochodzącej od metalu samaru podczas polimerizacji rodnikowej.

Sm(DBM) ₃ (TPPO) (K60A)	Sm(DBM) ₃ (TBPO) (K73A)	Sm(DBM) ₃ (TOPO) (K61A)	Sm(DBM) ₃ (Bpy) (K59A)
154,6%	110,4%	99,4%	201,5%

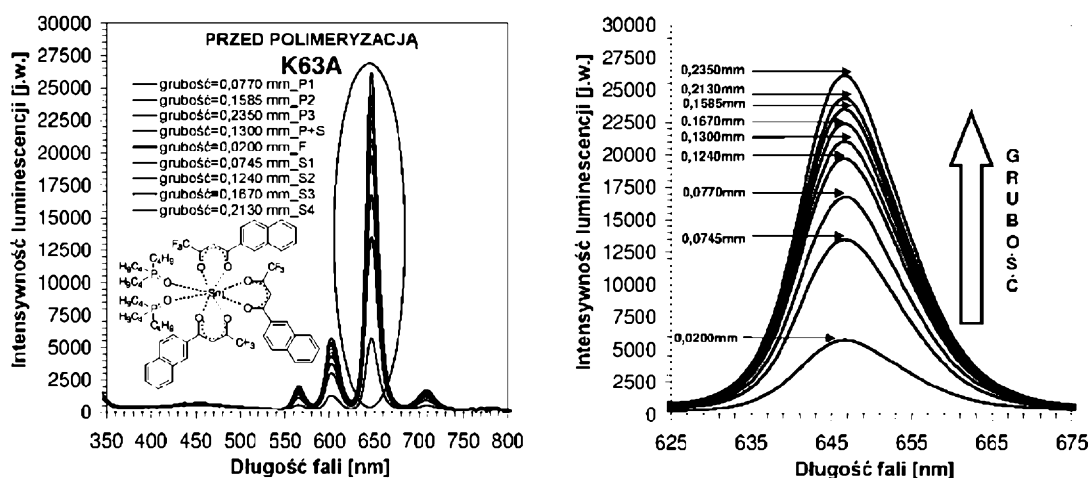
Z kolei serie związków 1-A, 1-B oraz 1-C, z racji tego iż charakteryzują się nieznaczną zmiennością intensywności luminescencji można zastosować jako sensory grubości powłok polimerowych. Szczególnie do tego celu można wykorzystać związki kompleksowe K67A, K63A, K66A, K62A, K50A, w przypadku których zmienność intensywności jest mniejsza lub równa 5%.

Tabela 12. Struktury związków, u których występuje najmniejsza zmienność intensywności luminescencji pochodzącej od metalu samaru podczas polimerizacji rodnikowej.

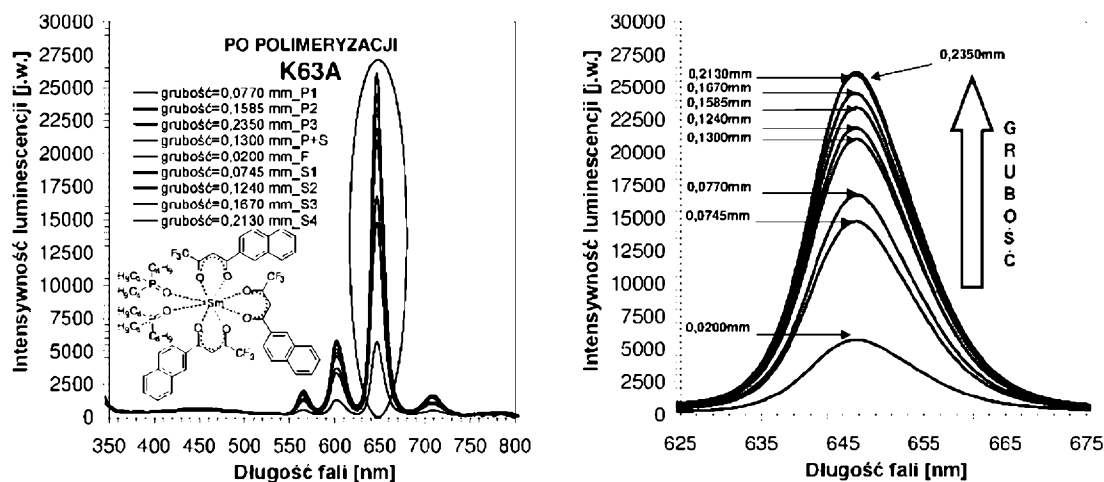
K67A Sm(TTA) ₃ (TOPO) ₂	K63A Sm(NTA) ₃ (TBPO) ₂	K66A Sm(NTA) ₃ (TOPO) ₂	K62A Sm(BTA) ₃ (TBPO) ₂	K50A Sm(BTA) ₃
5,0%	0,1%	0,7%	5,0%	0,9%

Przykład 10. Badania przydatności opracowanych związków kompleksowych do roli sensorów grubości powłok polimerowych

W celu zbadania przydatności opracowanych kompleksów samaru do roli luminescencyjnych sensorów grubości powłok polimerowych wykonano szereg pomiarów przebiegu procesu fotopolimeryzacji rodnikowej z użyciem wybranych czterech związków kompleksowych, które wykazywały najmniej zmienność intensywności podczas polimeryzacji monomeru akrylowego TMPTA. Każdy układ pomiarowy przebadano dziewięć razy stosując różne grubości powłok. Oznaczenia zastosowanych grubości powłok zestawiono w Tabeli 13. Procesy fotopolimeryzacji prowadzono w tych samych warunkach, w temperaturze 25°C, przy naświetlaniu układu diodą UV-LED emitującą promieniowanie o długości fali 320 nm. Grubości danej przekładki mierzono przy użyciu śruby mikrometrycznej. Na Wykreśach 23–30 przedstawiono zależność intensywności luminescencji w miarę zmiany grubości powłoki polimerowej wybranych związków kompleksowych zarówno przed procesem fotopolimeryzacji jak i po procesie fotopolimeryzacji monomeru akrylowego TMPTA a w Tabelach 14–17 przedstawiono szczegółowe dane.



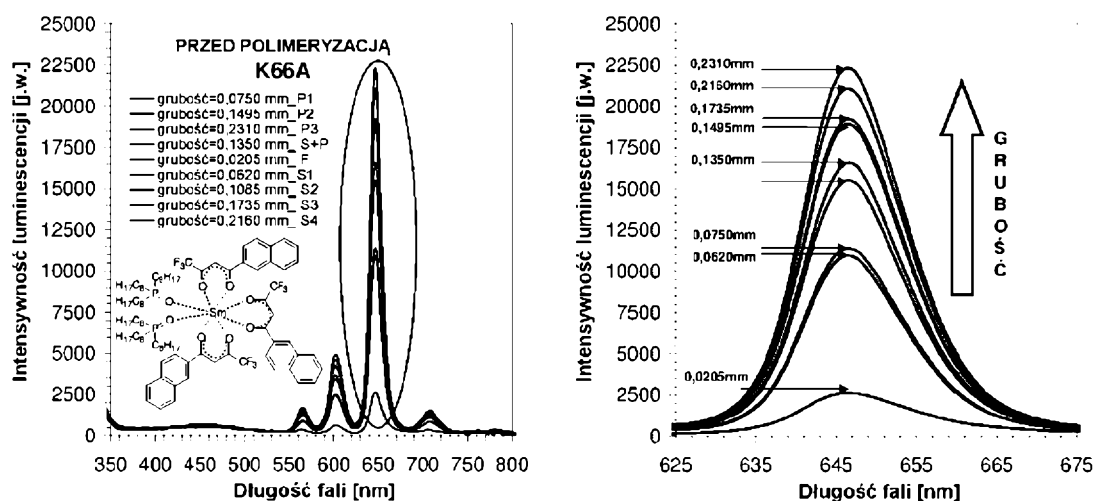
Wykres 23. Zależność intensywności luminescencji od długości fali dla różnych grubości kompozycji wybranego związku kompleksowego samaru K63A przed procesem fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru TMPTA przy naświetlaniu diodą - światłem o długości fali 320 nm



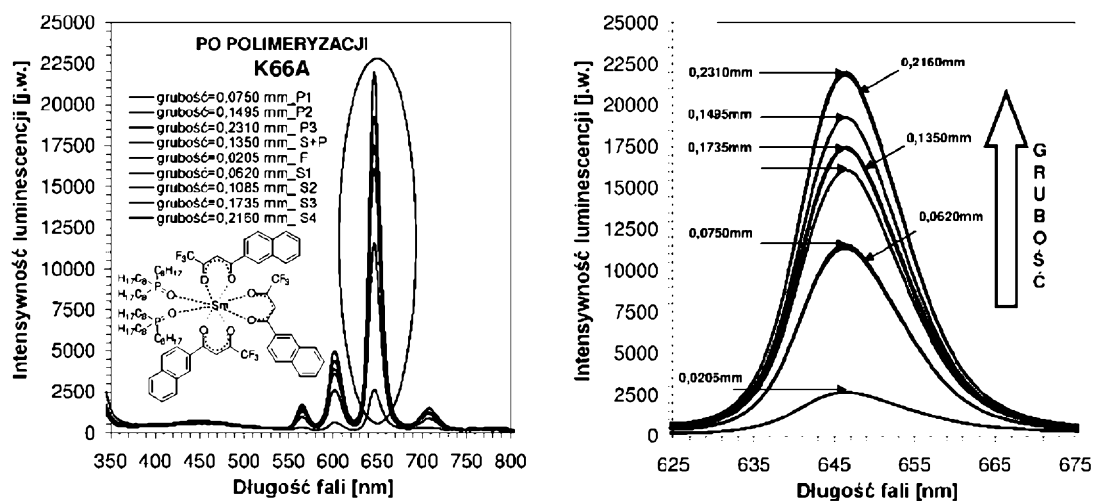
Wykres 24. Zależność intensywności luminescencji od długości fali dla różnych grubości kompozycji wybranego związku kompleksowego samaru K63A po procesie fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru TMPTA przy naświetlaniu diodą - światłem o długości fali 320 nm.

Tabela 14. Najważniejsze dane odczytane podczas polimerizacji rodnikowej dla związku K63A

Nazwa	Grubość	λ_{max} BEFORE przed polim. [nm]	Intensywność luminescencji dla λ_{max} -BEFORE [j.w.]	λ_{max} AFTER po polim. [nm]	Intensywność luminescencji dla λ_{max} -AFTER [j.w.]	$ \Delta I_{\text{max}} $ [j.w.]	Zmiana intensywności luminescencji [%]
K63A-F	0,0200	646,9	5709,125	646,4	6097,198	388,07	6,8
K63A-S1	0,0745	646,9	13483,613	646,4	14765,328	1281,72	9,5
K63A-P1	0,0770	646,9	16756,836	646,4	18019,983	1263,15	7,5
K63A-S2	0,1240	646,4	19707,972	646,4	21899,103	2191,13	11,1
K63A P+S	0,1300	646,9	21013,476	646,4	23175,740	2162,26	10,3
K63A-P2	0,1585	646,4	23453,205	646,4	24875,855	1422,65	6,1
K63A-S3	0,1670	646,4	22389,345	646,4	24527,396	2138,05	9,5
K63A-S4	0,2130	646,4	24347,290	646,4	25949,325	1602,03	6,6
K63A-P3	0,2350	646,4	26110,044	646,4	26853,663	743,62	2,8



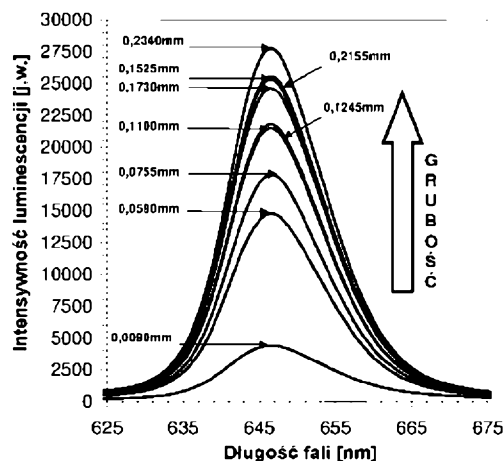
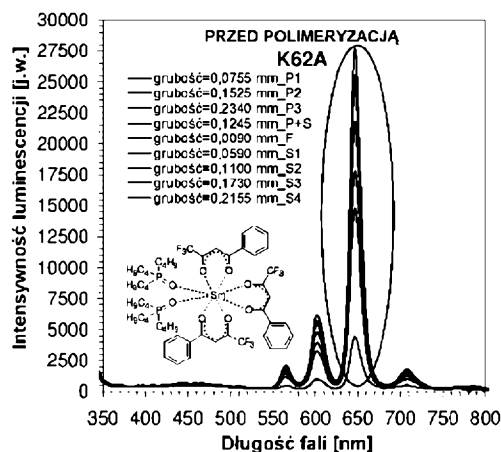
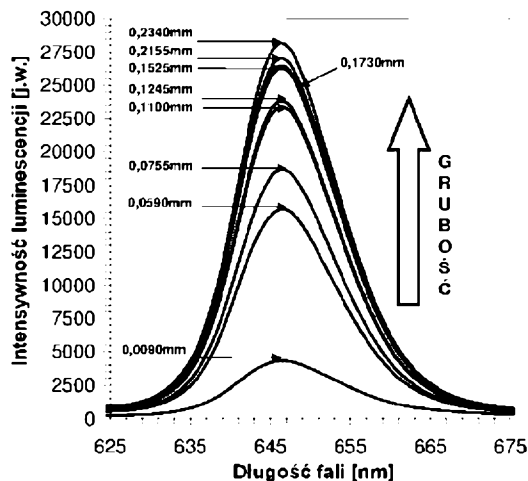
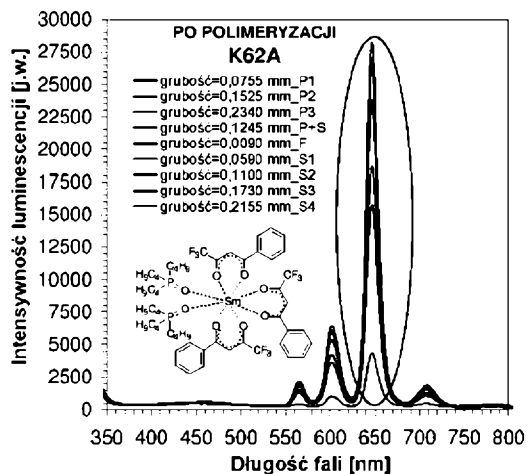
Wykres 25. Zależność intensywności luminescencji od długości fali dla różnych grubości kompozycji wybranego związku kompleksowego samaru K66A przed procesem fotopolimerizacji rodnikowej monomeru TMPTA przy naświetlaniu diodą - światłem o długości fali 320 nm.



Wykres 26. Zależność intensywności luminescencji od długości fali dla różnych grubości kompozycji wybranego związku kompleksowego samaru K66A po procesie fotopolimerizacji rodnikowej monomeru TMPTA przy naświetlaniu diodą - światłem o długości fali 320 nm.

Tabela 15. Najważniejsze dane odczytane podczas polimeryzacji rodnikowej dla związku K66A

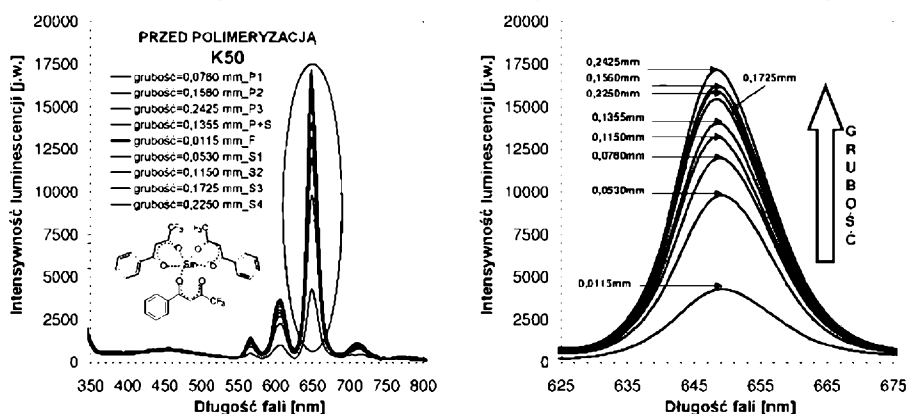
Nazwa	Grubość	$\lambda_{\max}$ -BEFORE przed polim. [nm]	Intensywność luminescencji dla $\lambda_{\max}$ -BEFORE [j.w.]	$\lambda_{\max}$ - AFTER po polim. [nm]	Intensywność luminescencji dla $\lambda_{\max}$ -AFTER [j.w.]	$ \Delta I_{\max} $ [j.w.]	Zmiana intensywności luminescencji [%]
K66A-F	0,0205	646,42	2637,371	646,42	2648,180	10,81	0,5
K66A-S1	0,0620	646,42	10940,542	646,42	11376,594	436,05	4,0
K66A-P1	0,0750	646,42	11384,943	646,42	11563,821	178,88	1,6
K66A-S2	0,1085	646,42	15515,278	646,42	16078,997	563,72	3,6
K63AP+S	0,1350	646,42	16566,956	646,42	17371,269	804,31	4,9
K66A-P2	0,1495	646,42	18925,415	646,42	19243,586	318,17	1,7
K66A-S3	0,1735	646,42	19211,587	646,42	17478,142	1733,44	9,0
K66A-S4	0,2160	646,42	21058,254	646,42	21805,639	747,39	3,5
K66A-P3	0,2310	646,42	22313,358	646,42	21986,225	10,81	0,5

**Wykres 27.** Zależność intensywności luminescencji od długości fali dla różnych grubości kompozycji wybranego związku kompleksowego samaru K62A przed procesem fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru TMPTA przy naświetlaniu diodą - światłem o długości fali 320 nm**Wykres 28.** Zależność intensywności luminescencji od długości fali dla różnych grubości kompozycji wybranego związku kompleksowego samaru K62A po procesie fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru TMPTA przy naświetlaniu diodą - światłem o długości fali 320 nm.

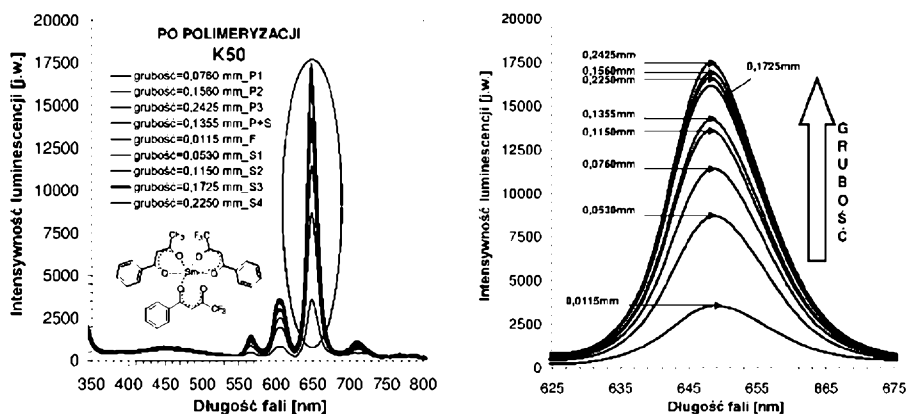
T a b e l a 16. Najważniejsze dane odczytane podczas polimerizacji rodnikowej dla związku K62A

Nazwa	Grubość	$\lambda_{\max}$ BEFORE przed polim. [nm]	Intensywność luminescencji dla $\lambda_{\max}$ BEFORE [j.w.]	$\lambda_{\max}$ AFTER po polim. [nm]	Intensywność luminescencji dla $\lambda_{\max}$ AFTER [j.w.]	$ \Delta I_{\max} $ [j.w.]	Zmiana intensywności luminescencji [%]
K62-F	0.0090	646,4	4401.960	646,4	4318.347	83,61	1,9
K62-S1	0.0590	646,4	14740.065	646,4	15716.017	975,95	6,6
K62-P1	0.0755	646,4	17814.663	646,4	18666.643	851,98	4,8
K62-S2	0.1100	646,4	21776.060	646,4	23364.321	1588,26	7,3
K62-P+S	0.1245	646,4	21468.167	646,4	23794.263	2326,10	10,8
K62-P2	0.1525	646,4	25291.054	646,4	26469.011	1177,96	4,7
K62-S3	0.1730	646,4	24560.508	646,4	26274.953	1714,45	7,0
K62-S4	0.2155	646,4	25513.893	646,4	27023.217	1509,32	5,9
K62-P3	0.2340	646,4	27699.687	646,4	28166.929	467,24	1,7

Na podstawie wykresów oraz danych zawartych w tabelach można stwierdzić, że w trakcie procesu fotopolimeryzacji rodnikowej prowadzonej z udziałem związków kompleksowych: $\text{Sm}(\text{NTA})_3(\text{TBPO})_2$ (K63A), $\text{Sm}(\text{NTA})_3(\text{TOPO})_2$ (K66A), $\text{Sm}(\text{BTA})_3(\text{TBPO})_2$ (K62A) oraz $\text{Sm}(\text{BTA})_3$ (K50A) w miarę zmiany grubości powłoki polimerowej zmienia się intensywność luminescencji. Wraz ze wzrostem grubości powłoki polimerowej obserwuje się wzrost intensywności emisji pochodzącej od metalu samaru zarówno przed jak i po procesie polimerizacji. Zależność intensywności luminescencji poszczególnych kompleksów od grubości powłok polimerowych przedstawiono na Wykresach 31–38.



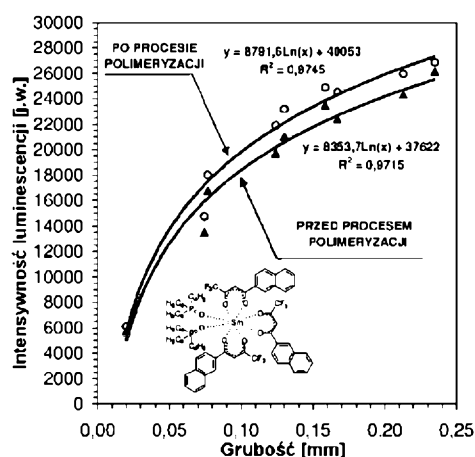
Wykres 29. Zależność intensywności luminescencji od długości fali dla różnych grubości kompozycji wybranego związku kompleksowego samaru K50A przed procesem fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru TMPTA przy naświetlaniu diodą - światłem o długości fali 320 nm



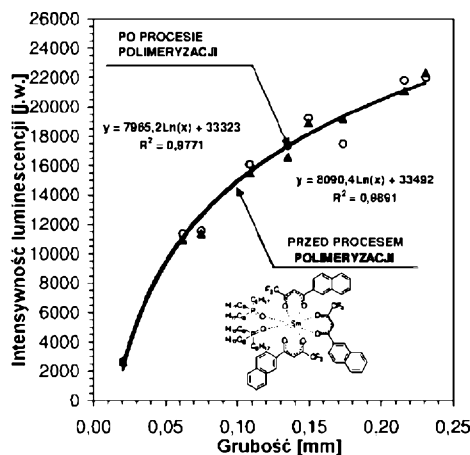
Wykres 30. Zależność intensywności luminescencji od długości fali dla różnych grubości kompozycji wybranego związku kompleksowego samaru K50A po procesie fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru TMPTA przy naświetlaniu diodą - światłem o długości fali 320 nm

Tabela 17. Najważniejsze dane odczytane podczas polimeryzacji rodnikowej dla związku K50A

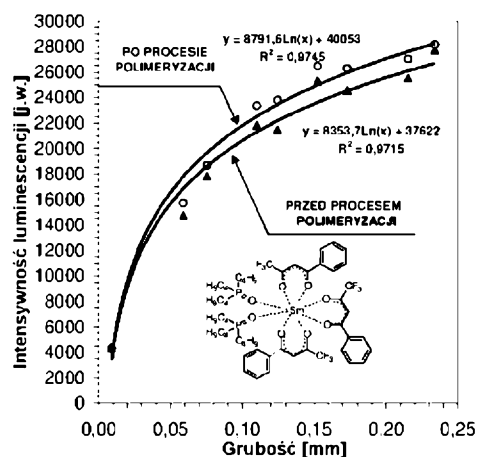
Nazwa	Grubość	$\lambda_{\text{max-BEFORE}}$ przed polim. [nm]	Intensywność luminescencji dla $\lambda_{\text{max-BEFORE}}$ [j.w.]	$\lambda_{\text{max-AFTER}}$ po polim. [nm]	Intensywność luminescencji dla $\lambda_{\text{max-AFTER}}$ [j.w.]	$ \Delta I_{\text{max}} $ [j.w.]	Zmiana intensywności luminescencji [%]
K50A-F	0.0115	649.2	4281.599	648.7	3571.781	709.82	16,6
K50A-S1	0.0530	649.2	9794.801	648.7	8698.752	1096.05	11,2
K50A-P1	0.0760	648.7	11989.132	648.7	11419.425	569.71	4,8
K50A-S2	0.1150	648.3	13212.618	648.3	13614.057	401.44	3,0
K50A P+S	0.1355	648.7	14038.008	648.3	14213.221	175.21	1,2
K50A-P2	0.1560	648.7	16218.678	648.3	16915.659	696.98	4,3
K50A-S3	0.1725	648.3	15432.299	648.3	16152.818	720.52	4,7
K50A-S4	0.2250	648.3	15915.127	648.3	16599.080	683.95	4,3
K50A-P3	0.2425	648.3	17167.366	648.3	17449.285	281.92	1,6



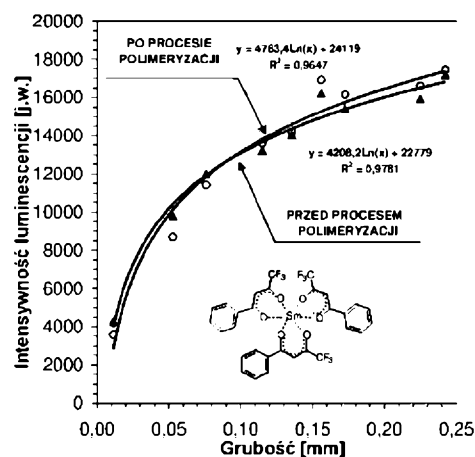
Wykres 31. Zależność intensywności luminescencji od grubości powłoki dla związku kompleksowego samaru K63A przed i po procesie fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru TMPTA przy naświetlaniu diodą - światłem o długości fali 320 nm



Wykres 32. Zależność intensywności luminescencji od grubości powłoki dla związku kompleksowego samaru K66A przed i po procesie fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru TMPTA przy naświetlaniu diodą - światłem o długości fali 320 nm



Wykres 33. Zależność intensywności luminescencji od grubości powłoki dla związku kompleksowego samaru K62A przed i po procesie fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru TMPTA przy naświetlaniu diodą - światłem o długości fali 320 nm



Wykres 34. Zależność intensywności luminescencji od grubości powłoki dla związku kompleksowego samaru K50A przed i po procesie fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru TMPTA przy naświetlaniu diodą - światłem o długości fali 320 nm

Przeprowadzono również korelację pomiędzy grubością powłoki polimerowej a luminescencją związków kompleksowych metalu samaru uwzględniając poziom absorpcji w monomerze TMPTA, bowiem absorpcja badanych związków kompleksowych zmienia się wraz ze zmianą grubości powłoki polimerowej. Dodatkowo opierając się na prawie Lamberta-Beera wykreślono krzywą zależności pomiędzy $1-10^{-A}$ a intensywnością emisji samaru:

$$I_{\text{lumin}} = k \cdot \Delta I_{\text{abs}} \cdot \varphi_l$$

I_{lumin} – intensywność luminescencji

k – *constans* – stała określająca straty światła i luminescencji podczas punktowego naświetlania próbki, seria pomiarów wykonywana była w takich samych warunkach, dlatego k ma taką samą wartość

φ_l – *constans* – wydajność kwantowa luminescencji

ΔI_{abs} – zmiana intensywności absorpcji, gdzie:

$$\Delta I_{\text{abs}} = I_0 \cdot (1 \cdot 10^{-A})$$

I_0 – intensywność światła padającego na próbkę

$$I_{\text{abs}} = I_0 \cdot (1 \cdot 10^{-A})$$

$$\Delta I_{\text{abs}} = I_0 - I_{\text{abs}} = I_0 \cdot (1 \cdot 10^{-A})$$

$$I_{\text{lumin}} = k \cdot I_0 \cdot (1 \cdot 10^{-A}) \cdot \varphi_l$$

$$I_{\text{lumin}} = k \cdot I_0 \cdot (1 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot b \cdot c}) \cdot \varphi_l$$

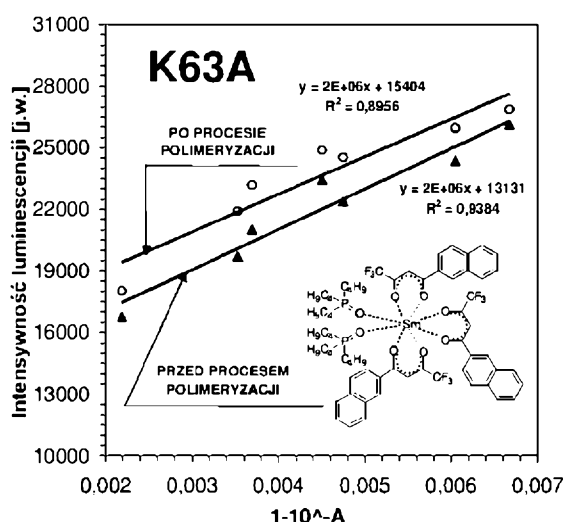
ε – ekstynkcyjność mierzona dla związku kompleksowego samaru w monomerze TMPTA przy długości fali wzbudzenia $\lambda_{\text{max}} = 320 \text{ nm}$; [$\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]

b – grubość warstwy powłoki polimerowej [cm]

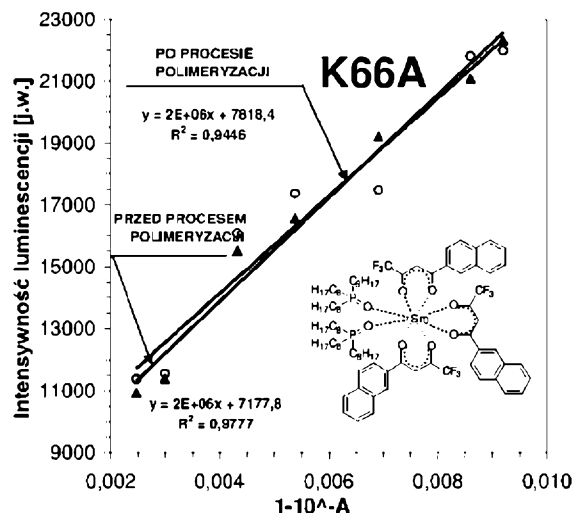
c – stężenie związku kompleksowego samaru(III) w próbce polimeryzującej [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$]

A – absorpcja związku kompleksowego rozpuszczonego w monomerze przy długości fali wzbudzenia $\lambda_{\text{max}} = 320 \text{ nm}$

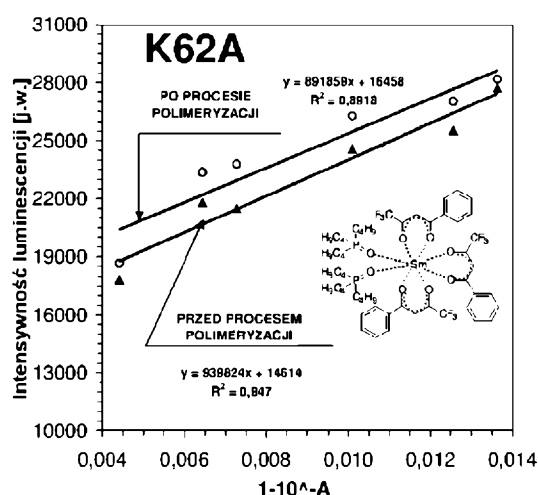
W każdym przypadku – dla wszystkich zbadanych związków kompleksowych samaru(III) otrzymano liniową zależność intensywności luminescencji od $1-10^{-A}$ o dużym współczynniku dopasowania, co jednoznacznie świadczy o tym, iż wszystkie cztery związki kompleksowe mogą z powodzeniem zostać wykorzystane jako sensory grubości powłok polimerowych.



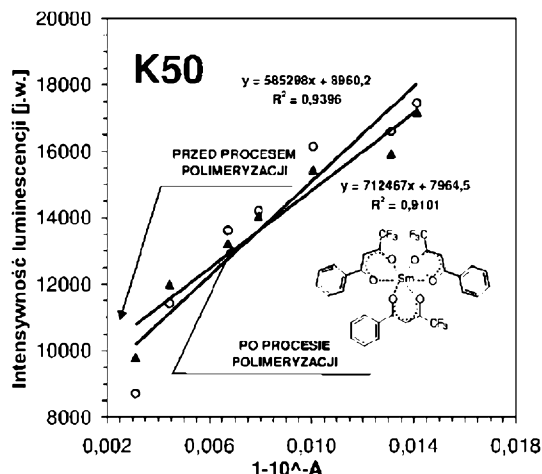
Wykres 35. Zależność intensywności luminescencji od $1-10^{-A}$ dla związku kompleksowego samaru K63A przed i po procesie fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru TMPTA przy naświetlaniu diodą - światłem o długości fali 320 nm



Wykres 36. Zależność intensywności luminescencji od $1-10^{-A}$ dla związku kompleksowego samaru K66A przed i po procesie fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru TMPTA przy naświetlaniu diodą - światłem o długości fali 320 nm



Wykres 37. Zależność intensywności luminescencji od $1 \cdot 10^{-4}$ dla związku kompleksowego samaru K62A przed i po procesie fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru TMPTA przy naświetlaniu diodą - światłem o długości fali 320 nm



Wykres 38. Zależność intensywności luminescencji od $1 \cdot 10^{-4}$ dla związku kompleksowego samaru K50A przed i po procesie fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru TMPTA przy naświetlaniu diodą - światłem o długości fali 320 nm

Przykład 11. Badania przydatności związków kompleksowych samaru(III) do monitorowania fotopolimeryzacji tiol-en.

Kolejnym etapem badań było przeprowadzenie możliwości monitorowania fotopolimeryzacji typu tiol-en, w których użyto dwóch monomerów: triakrylan trimetylopropanu (TMPTA) oraz tris(3-merkaptopropionian)trimetylopropanu (MERCAPTO). Proces fotopolimeryzacji inicjowano przy użyciu fotoinicjatora 2,2-dimetoksy-2-fenylacetofenon (OMEGA), a jako potencjalnych sond użyto związków kompleksowych metalu samaru. Analizując otrzymane dane (**Tabela 18**) można stwierdzić, że widma emisji, w tym także intensywność emisji luminescencji, dla serii związków z serii 1-A, 1-B oraz 1-C są podobne zarówno przed jak i po procesie fotopolimeryzacji tiol-en. Z kolei dla serii związków 1-D, podobnie jak w przypadku polimeryzacji kationowej nie jest widoczna emisja pochodząca od metalu, obserwuje się jedynie fluorescencję pochodzącą od ligandów organicznych, dlatego też danych tych nie umieszczano w **Tabeli 18**.

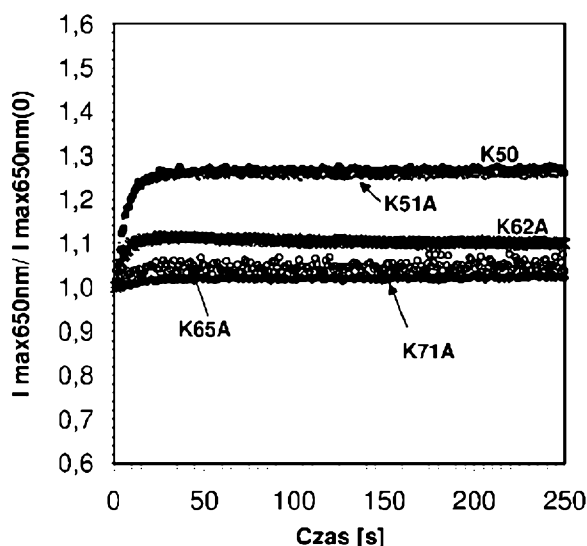
Tabela 18. Najważniejsze dane dotyczące polimeryzacji tiol-en badanych związków kompleksowych

Seria	Akronim	$\lambda_{\max}$ -BEFORE przed polim. [nm]	Intensywność luminescencji dla $\lambda_{\max}$ -BEFORE [j.w.]	$\lambda_{\max}$ - AFTER po polim. [nm]	Intensywność luminescencji dla $\lambda_{\max}$ -AFTER [j.w.]	$ \Delta I_{\max} $ [j.w.]	Zmiana intensywności luminescencji [%]
Seria 1-A	K52A	650,1	10508,798	649,7	8386,991	2121,81	20,2
	K57A	646,9	6246,508	646,9	7163,821	-917,31	14,7
	K64A	646,4	13303,952	646,4	13503,612	199,66	1,5
	K67A	646,4	2353,147	646,4	2177,447	175,70	7,5
	K69A	647,8	5332,573	647,8	6486,598	1154,03	21,6
Seria 1-B	K72A	650,1	12476,793	650,1	13703,737	1226,94	9,8
	K56A	646,9	8419,698	646,9	11775,816	3356,12	39,9
	K63A	646,9	14163,352	646,9	17647,638	3484,29	24,6
	K66A	646,4	8815,658	646,4	9957,419	1141,76	13,0
	K68A	648,3	3233,880	648,3	4622,473	1388,59	42,9
Seria 1-C	K71A	650,1	14426,022	650,1	14770,949	344,93	2,4
	K51A	646,9	9886,714	646,9	12429,943	2543,23	25,7
	K62A	646,9	16811,017	646,9	18523,306	1712,29	10,2
	K65A	646,9	1840,868	646,9	1921,367	80,50	4,4
	K50A	648,7	5184,710	648,3	6604,676	1419,97	27,4

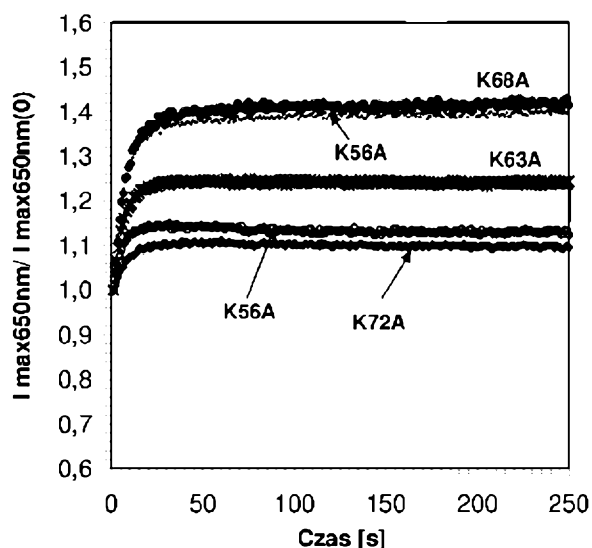
Na podstawie powyższych danych można stwierdzić, że większość przebadanych związków, ze względu na niewielką zmienność intensywności luminescencji nadaje się do wykorzystania jako sensory grubości powłok polimerowych również do procesów polimeryzacji tiol-en. Do tego celu najlepszymi okazały się być związki: K64A, K67A, K72A, K71A, K65A. Przebieg procesu fotopolimeryzacji tiol-en monitorowano stosując parametr $I_{\max 650}/I_{\max 650(0)}$.

Tabela 19. Struktury związków, u których występuje najmniejsza zmienność intensywności luminescencji pochodzącej od metalu samaru podczas polimeryzacji tiol-en.

K64A Sm(TTA) ₃ (TBPO) ₂	K67A Sm(TTA) ₃ (TOPO) ₂	K72A Sm(NTA) ₃ (Phen)	K71A Sm(BTA) ₃ (Phen)	K65A Sm(BTA) ₃ (TOPO) ₂
1,5%	7,5%	9,8%	2,4%	4,4%



Wykres 39. Zależność $I_{\max 650}/I_{\max 650(0)}$ od czasu dla serii 1-C podczas polimeryzacji tiol-en przy naświetlaniu światłem o długości fali 320 nm



Wykres 40. Zależność $I_{\max 650}/I_{\max 650(0)}$ od czasu dla serii 1-B podczas polimeryzacji tiol-en przy naświetlaniu światłem o długości fali 320 nm

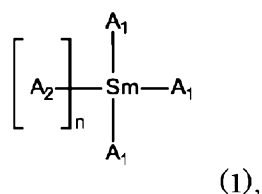
Wskaźnikiem przydatnym do monitorowania postępu i kinetyki procesu fotopolimeryzacji tiol-en w przypadku związków kompleksowych samaru była znormalizowana intensywność luminescencji ($I_{650}/I_{650(0)}$), który to parametr był najodpowiedniejszy dla związków kompleksowych samaru(III):

- skoordynowanych jedynie z ligandem diketonowym (związki kompleksowe z grupy K69A, K68A, K50A)
- oraz dla grupy związków kompleksowych skoordynowanych z ligandem diketonowym i równocześnie z ligandem stabilizującym w postaci TPPO (związki kompleksowe K57A, K56A, K51A).

W powyższych przykładach wykonania wynalazku wykazano, że nadaje się on do przemysłowego stosowania.

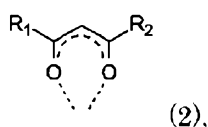
Zastrzeżenia patentowe

1. Nowe systemy fotoinicjujące do procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tioben i hybrydowej, zawierające sole oniowe i kodnicjator, **znamiennie tym**, że zawierają:
 - a) co najmniej jedną sól oniową wybraną spośród następujących:
 - sole jodoniowe wybrane spośród heksafluorofosforanu difenylojodoniowego, heksafluoroantymonianu difenylojodoniowego, heksafluorofosforanu 4-metylo-4'-izopropylodifenylojodoniowego, heksafluorofosforanu 4,4'-dimetylodifenylojodoniowego, tetrakis pentafluorofenylboranu 4-metylo-4'-izopropylodifenylojodoniowego,
 - sole sulfoniowe wybrane spośród heksafluorofosforanu trifenylosulfoniowego i heksafluoroantymonianu trifenylosulfoniowego
 - oraz
 - b) co najmniej jeden ko-inicjator wybrany z grupy związków kompleksowych samaru(III) o wzorze ogólnym (1)

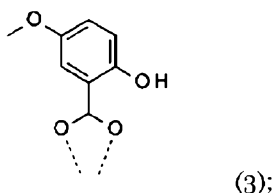


w którym:

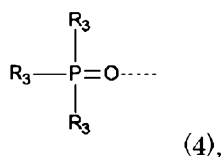
– A₁ oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (2),



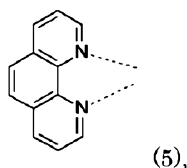
w którym podstawnik R₁ oznacza grupę 2-tienylową lub grupę fenyłową lub grupę 2-naftyłową, a podstawnik R₂ oznacza grupę trifluorometyłową lub grupę fenyłową,
albo A₁ oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (3)



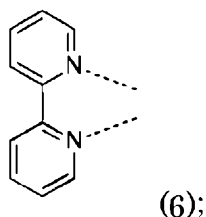
– A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (4)



w którym R₃ oznacza grupę butylową lub grupę oktyłową lub grupę fenyłową,
albo A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze (5)



albo A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze (6)

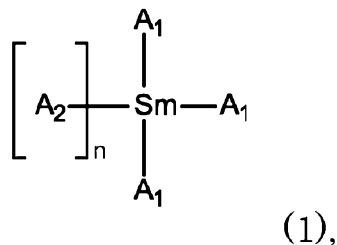


– n oznacza 0 lub 1 lub 2.

2. Systemy fotonicijujące według zastrz. 1, w których sól oniowa wybrana jest z grupy obejmującej sole jodoniowe wybrane spośród heksafluorofosforanu difenylojodoniowego, heksafluoroantymonianu difenylojodoniowego, heksafluorofosforanu 4-metylo-4'-izopropylodifenylojodoniowego, heksafluorofosforanu 4,4'-dimetylo-difenylojodoniowego, tetrakis pentafluorofenyloboranu 4-metylo-4'-izopropylodifenylojodoniowego, a ko-inicjator wybrany jest spośród następujących związków kompleksowych samaru(III):

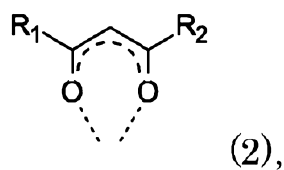
(1,10-fenantrolina)-tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]samar(III),
 tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trifenylofosfiny)samar(III),
 tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylfosfiny)samar(III),
 tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)samar(III),
 tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]samar(III),
 (1,10-fenantrolina)-tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]samar(III),
 tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trifenylofosfiny)samar(III),
 tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylfosfiny)samar(III),
 tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)samar(III),
 tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]samar(III),
 (1,10-fenantrolina)tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)samar(III),
 tris[(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)]bis(tlenek trifenylofosfiny)samar(III),
 tris[(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)]bis(tlenek tributylfosfiny)samar(III),
 tris[(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)]bis(tlenek trioktylofosfiny)samar(III),
 tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)samar(III),
 (1,10-fenantrolina)-tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)samar(III),
 tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)(tlenek trifenylofosfiny)samar(III),
 tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)(tlenek tributylfosfiny)samar(III),
 tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)(tlenek trioktylofosfiny)samar(III),
 tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)samar(III),
 (2,2'-bipirydyna)tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)samar(III),
 (1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksy-5-metoksybenzoesano)samar(III),
 (2,2'-bipirydyna)tris(2-hydroksy-5-metoksybenzoesano)samar(III).

3. Zastosowanie związków kompleksowych samaru(III) o wzorze ogólnym (1)

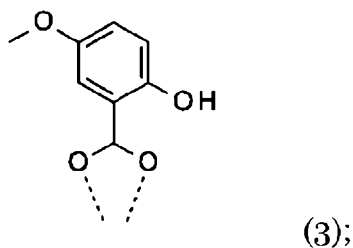


w którym:

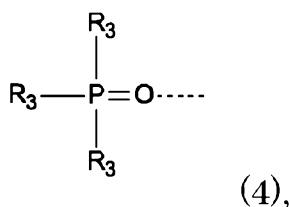
– A₁ oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (2),



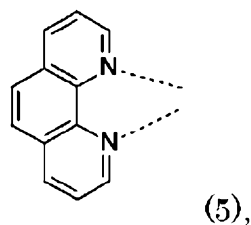
w którym podstawnik R_1 oznacza grupę 2-tienylową lub grupę fenyłową lub grupę 2-naftyłową, a podstawnik R_2 oznacza grupę trifluorometyłową lub grupę fenyłową, albo A_1 oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (3)



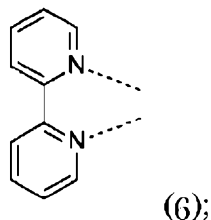
– A_2 oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (4)



w którym R_3 oznacza grupę butylową lub grupę oktyłową lub grupę fenyłową, albo A_2 oznacza ugrupowanie o wzorze (5)



albo A_2 oznacza ugrupowanie o wzorze (6)

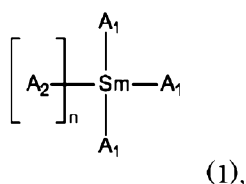


– n oznacza 0 lub 1 lub 2, jako ko-inicjatorów w systemach fotoinicjujących do procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-en i hybrydowej, zawierających sole oniowe wybrane z grupy obejmującej sole jodoniowe wybrane spośród heksafluorofosforanu difenylojodoniowego, heksafluoroantymonianu difenylojodoniowego, heksafluorofosforanu 4-metylo-4'-izopropylodifenylojodoniowego, heksafluorofosforanu 4,4'-dimetylodifenylojodoniowego, tetrakis pentafluorofenyloboranu 4-metylo-4'-izopropylodifenylojodoniowego, sole sulfoniowe wybrane spośród heksafluorofosforanu trifenylosulfoniowego i heksafluoroantymonianu trifenylosulfoniowego.

4. Zastosowanie według zastrz. 3, w którym związki kompleksowe samaru(III) wybrane są spośród następujących:

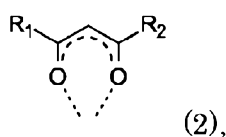
(1,10-fenantrolina)-tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]samar(III),
 tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trifenylofosfiny)samar(III),
 tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylofosfiny)samar(III),
 tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)samar(III),
 tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]samar(III)
 (1,10-fenantrolina)-tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]samar(III),
 tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trifenylofosfiny)samar(III),
 tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylofosfiny)samar(III),
 tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)samar(III),
 tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]samar(III),
 (1,10-fenantrolina)tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)samar(III),
 tris[(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)]bis(tlenek trifenylofosfiny)samar(III),
 tris[(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)]bis(tlenek tributylofosfiny)samar(III),
 tris[(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)]bis(tlenek trioktylofosfiny)samar(III),
 tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)samar(III),
 1,10-fenantrolina)-tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)samar(III),
 tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)(tlenek trifenylofosfiny)samar(III),
 tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)(tlenek tributylofosfiny)samar(III),
 tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)(tlenek trioktylofosfiny)samar(III),
 tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)samar(III),
 (2,2'-bipirydyna)tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)samar(III),
 (1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksy-5-metoksybenzoesano)]samar(III),
 (2,2'-bipirydyna)tris(2-hydroksy-5-metoksybenzoesano)samar(III).

5. Nowe związki kompleksowe samaru(III) o wzorze ogólnym (1)



w którym:

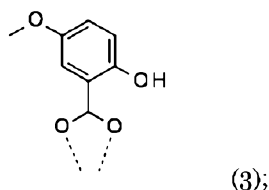
– A₁ oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (2),



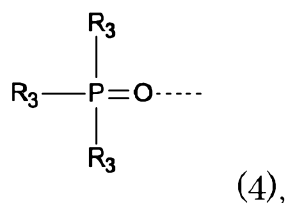
w którym:

podstawnik R₁ oznacza grupę 2-tienylową lub grupę fenylową lub grupę 2-naftyłową, a podstawnik R₂ oznacza grupę trifluorometylową lub grupę fenylową,

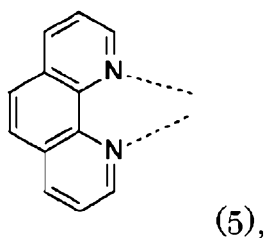
albo A₁ oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (3)



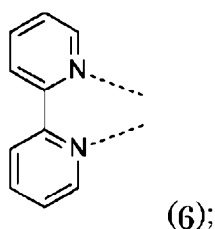
- A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (4)



w którym R₃ oznacza grupę butylową lub grupę oktylową lub grupę fenylową, albo A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze (5)



albo A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze (6)



- oznacza 0 lub 1 lub 2,

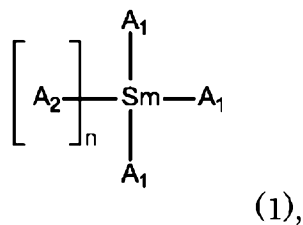
z wyjątkiem następującej grupy związków:

tris [4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]samar(III);
 tris [4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trifenylofosfiny)samar(III);
 tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]samar(III);
 tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)samar(III);
 [tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)]bis(tlenek trifenylofosfiny)samar(III);
 (1,10-fenantrolina)tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]samar(III);
 (1,10-fenantrolina)tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)samar(III);
 (1,10-fenantrolina)tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)samar(III);
 [tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)]bis(tlenek trifenylofosfiny)samar(III);
 [tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)]bis(tlenek trioktylofosfiny)samar(III);
 (2,2'-bipirydyna)tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)samar(III);
 tris [4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)samar (III).

6. Związki kompleksowe samaru (III) wybrane są spośród następujących:

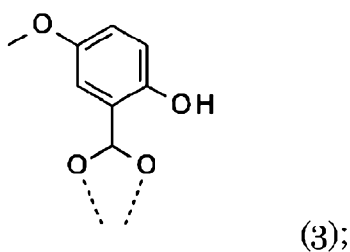
tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylfosfiny)samar(III);
 (1,10-fenantrolina)-tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]samar(III);
 tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trifenylofosfiny)samar(III);
 tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylfosfiny)samar(III);
 tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)samar(III);
 tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)bis(tlenek trifenylofosfiny)samar(III);
 tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)bis(tlenek tributylfosfiny)samar(III);
 tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)bis(tlenek trioktylofosfiny)samar(III);
 tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)samar(III);
 tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)(tlenek trifenylofosfiny)samar(III);
 tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)(tlenek tributylfosfiny)samar(III);

- tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)(tlenek trioktylofosfiny)samar(III);
 (1,10-fenantrolina)-tris(2-hydroksy-5-metoksybenzoesano)]samar(III);
 (2,2'-bipirydyna)tris(2-hydroksy-5-metoksybenzoesano)samar(III).
7. Sposób wytwarzania związków kompleksowych samaru(III) o wzorze ogólnym (1)

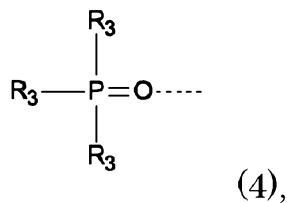


w którym:

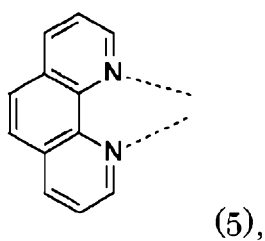
A_1 oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (3)



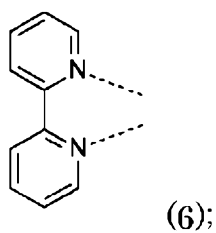
– A_2 oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (4)



w którym R_3 oznacza grupę butylową lub grupę oktylową lub grupę fenyłową,
 albo A_2 oznacza ugrupowanie o wzorze (5)



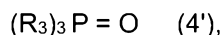
albo A_2 oznacza ugrupowanie o wzorze (6)



– n oznacza 1 lub 2,

znamienny tym, że sól samaru(III) poddaje się reakcji

a) z pochodną tlenku fosforyny o wzorze ogólnym (4')



(w którym podstawnik R_3 ma takie znaczenie jak we wzorze (4))

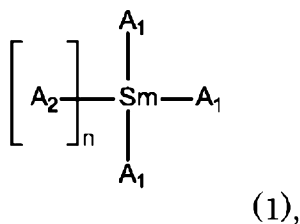
i z kwasem 2-hydroksy-5-metoksybenzoesowym albo

b) z 1,10-fenantroliną i z kwasem 2-hydroksy-5-metoksybenzoesowym albo

c) z 2,2'-bipirydyną i z kwasem 2-hydroksy-5-metoksybenzoesowym,

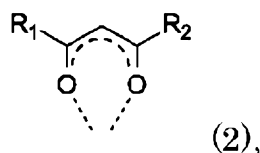
przy czym reakcję prowadzi się w rozpuszczalniku organicznym, w obecności czynnika alkalicznego, a po zakończeniu reakcji wydziela się produkt.

8. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że jako sól samaru(III) stosuje się trójklorek, trójazotan lub trójoctan.
9. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik organiczny stosuje się etanol.
10. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że jako czynnik alkaliczny stosuje się roztwór amoniaku.
11. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze 60°C.
12. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że otrzymuje się (1,10-fenantrolia)tris(2-hydroksy-5-metoksybenzoesano)samar(III).
13. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że otrzymuje się (2,2'-bipirydyna)tris(2-hydroksy-5-metoksybenzoesano)samar(III).
14. Zastosowanie związków kompleksowych samaru(III) o wzorze ogólnym (1)

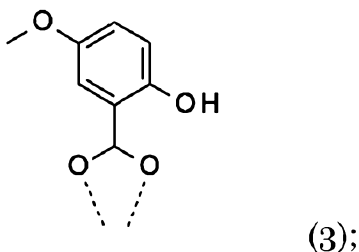


w którym:

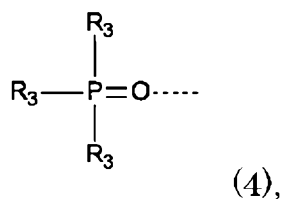
– A_1 oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (2)



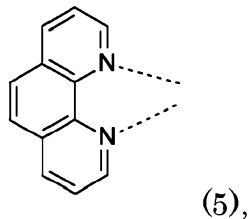
w którym podstawnik R_1 oznacza grupę 2-tienylową lub grupę fenyłową lub grupę 2-naftylową, a podstawnik R_2 oznacza grupę trifluorometylową lub grupę fenyłową, albo A_1 oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (3)



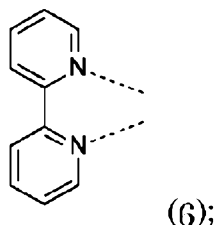
– A_2 oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (4)



w którym R₃ oznacza grupę butylową lub grupę oktylową lub grupę fenyłową, albo A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze (5)



albo A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze (6)

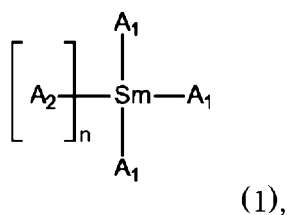


– n oznacza 0 lub 1 lub 2,
jako luminescencyjnych sond molekularnych do monitorowania procesów fotoinicjowanej polimerizacji kationowej, rodnikowej, tiol-en i hybrydowej.

15. Zastosowanie według zastrz. 14, w którym związki kompleksowe samaru(III) wybrane są spośród następujących:

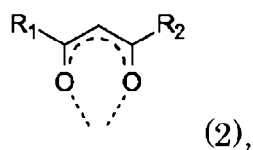
- (1,10-fenantrolina)tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]samar(III);
- tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trifenylofosfiny)samar(III),
- tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylofosfiny)samar(III),
- tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)samar(III),
- tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]samar(III),
- (1,10-fenantrolina)-tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]samar(III),
- tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trifenylofosfiny)samar(III),
- tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylofosfiny)samar(III),
- tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)samar(III),
- tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]samar(III),
- (1,10-fenantrolina)tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)samar(III),
- tris[(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)]bis(tlenek trifenylofosfiny)samar(III),
- tris[(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)]bis(tlenek tributylofosfiny)samar(III),
- tris[(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)]bis(tlenek trioktylofosfiny)samar(III),
- tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)samar(III),
- (1,10-fenantrolina)-tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)samar(III),
- tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)(tlenek trifenylofosfiny)samar(III),
- tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)(tlenek tributylofosfiny)samar(III),
- tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)(tlenek trioktylofosfiny)samar(III),
- tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)samar(III),
- (2,2'-bipirydyna)tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)samar(III),
- (1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksy-5-metoksybenzoesano)]samar(III),
- (2,2'-bipirydyna)tris(2-hydroksy-5-metoksybenzoesano)samar(III).

16. Zastosowanie związków kompleksowych samaru(III) o wzorze ogólnym (1)



w którym:

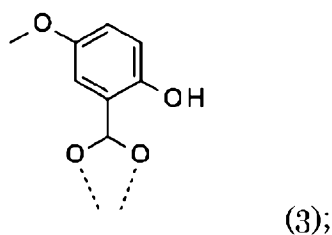
– A_1 oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (2),



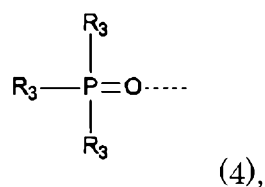
w którym:

podstawnik R_1 oznacza grupę 2-tienylową lub grupę fenyłową lub grupę 2-naftyłową, a podstawnik R_2 oznacza grupę trifluorometyłową lub grupę fenyłową,

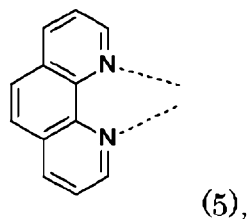
albo A_1 oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (3)



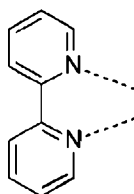
– A_2 oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (4)



w którym R_3 oznacza grupę butylową lub grupę oktyłową lub grupę fenyłową, albo A_2 oznacza ugrupowanie o wzorze (5)



albo A_2 oznacza ugrupowanie o wzorze (6)



(6);

– n oznacza 0 lub 1 lub 2,

jako luminescencyjnych sond molekularnych do monitorowania procesów fotoinicjowanej polimerizacji kationowej, rodnikowej, tiol-en i hybrydowej.

17. Zastosowanie według zastrz. 16, w którym związki kompleksowe samaru(III) wybrane są spośród następujących:

- (1,10-fenantrolina)-tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]samar(III),
 tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trifenylofosfiny)samar(III),
 tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylofosfiny)samar(III),
 tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)samar(III),
 tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]samar(III)
 (1,10-fenantrolina)-tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]samar(III),
 tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trifenylofosfiny)samar(III),
 tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylofosfiny)samar(III),
 tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)samar(III),
 tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]samar(III),
 (1,10-fenantrolina)tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)samar(III),
 tris[(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)]bis(tlenek trifenylofosfiny)samar(III),
 tris[(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)]bis(tlenek tributylofosfiny)samar(III),
 tris[(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)]bis(tlenek trioktylofosfiny)samar(III),
 tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)samar(III),
 (1,10-fenantrolina)-tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)samar(III),
 tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)(tlenek trifenylofosfiny)samar(III),
 tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)(tlenek tributylofosfiny)samar(III),
 tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)(tlenek trioktylofosfiny)samar(III),
 tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)samar(III),
 (2,2'-bipirydyna)tris(1,3-difenylopropano-1,3-dioniano)samar(III),
 (1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksy-5-metoksybenzoesano)]samar(III),
 (2,2'-bipirydyna)tris(2-hydroksy-5-metoksybenzoesano)samar(III).

Wykaz literatury patentowej i niepatentowej cytowanej w opisie wynalazku pt.

„Nowe systemy fotoinicjujące do procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-en i hybrydowej, nowe związki kompleksowe samaru(III), sposób ich wytwarzania i zastosowania związków kompleksowych samaru(II)”

1. Pączkowski J. *Fotochemia polimerów teoria i zastosowanie* Toruń **2003**;
2. Popielarz R., Neckers D.C., *Proceedings Rad Tech.* **1996**, 27 V,
3. Hu S., Popielarz R., Neckers D.C. *Macromolecules* **1998**, 31, 4107;
4. Itagaki H., Horie K., Mitra I., *Progress in Polymer Science* **1990**, 15: 361–424;
5. Bosch P., Catalina F., Corrales T., Peinado C., *Chemistry European Journal* **2005**, 11 4314–4325;
6. US 5955002;
7. WO9530890;
8. Pączkowski J., *Polimery* **2005**; 50: 520–529;
9. Strehmel B., Malpert J.H., Sarker A.M., Neckers D.C., *Macromolecules* 1999, 32: 7476–7482;
10. Ortyl J., Sawicz-Kryniger K., Popielarz R., Galek M., *Przemysł Chemiczny*, **2010**, 12;
11. Ortyl J., Sawicz K., Popielarz R., *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2010**, 48, 4522–4528;
12. K.A. Rawlins, A.J. Lees, S.J. Fuerniss, K.I. Papathomas. *Chem. Mater.*, 8, 1540, **1996**;
13. A.J. Lees, *Coord. Chem. Rev.*, 177, 3, **1998**;
14. W. Wrighton, D.L. Morse. *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 998, **1974**;
15. P.J. Giordano, S.M. Fredericks, M.S. Wrighton, D.L. Morse. *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 2257; **1978**;
16. T.G. Kotch, A.J. Lees, S.J. Fuerniss, K.I. Papathomas. *Chem. Mater.*, 3, 24, **1991**;
17. CN102584870;
18. JPH04276755;
19. US6025112;
20. WO2011/069943;
21. P.418196;
22. CN103242354;
23. CN105732677;
24. Luminescence investigation of the Sm(III)- β -diketonates with sulfoxides, phosphine oxides and amides ligands; H.F. Brito, O.L. Malta, M.C.F.C. Felinto, E.E.S. Teotonio, J.F.S. Menezes, C.F.B. Silva, C.S. Tomiyama, C.A.A. Carvalho; *Journal of Alloys and Compounds*, **2002**, 344, 293–297;
25. Lanthanide-Containing Polymer Nanoparticles for Biological Tagging Applications: Nonspecific Endocytosis and Cell Adhesion; C. Vancaeyzeele, O. Ornatsky, V. Baranov, L. Shen, A. Abdelrahman, M.A. Winnik; *Journal of the American Chemical Society*, **2007**, 129, 13653–13660;
26. Radiative properties of Sm(DBM)₃(TPPO)₂ doped poly(methyl methacrylate) (PMMA); F. Xie, Z. Zheng; *Physica B: Condensed Matter*, **2004**, 349, 415–419;
27. An investigation of the effect of ligands on thermal stability of luminescent samarium complexes; Y. Ni, J. Tao, J. Jin, C. Lu, Z. Xu, F. Xu, J. Chen, Z. Kang; *Journal of Alloys and Compounds*, **2014**, 612, 349–354;
28. Mutual protection against UV aging of EVA composites using highly active optical conversion additives; J. Tao, Y. Ni, C. Lu, J. Chen, Y. Yuan, C. Yaqiong; J. Chen, Z. Xu; *RSC Advances*, **2014**, 4, 39316–39321;
29. Photoluminescence and electroluminescence properties of a samarium complex Sm(TTA)₃phen; R. Deng, J. Yu, H. Zhang, L. Zhou, Z. Peng, Z. Li, Z. Guo; *Chemical Physics Letters*, **2007**, 443, 258–263;
30. Fabrication of luminescent polymeric nanoparticles doped with a lanthanide complex by self-organization process; K. Tamaki, H. Yabu, T. Isoshima, M. Hara, M. Shimomura; *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 284–285 (**2006**) 355–358;

31. Electroluminescence by a Sm³⁺-diketonate-phenanthroline complex; Elias Stathatos, Panagiotis Lianos, Evgenios Evgeniou, Anastasios D. Keramidas; *Synthetic Metals* 139 (2003) 433–437;
32. Optical investigation of Sm(III)-diketonate complexes with different neutral ligands; H. Liang, F. Xie; *Spectrochimica Acta – Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2009, 73, 309–312;
33. Effect of second ligand on the luminescence of Samarium (III) dibenzoylmethane complexes: Syntheses, crystal structures, thermal analysis and luminescence study; MUHAMMAD IDIRIS SALEH, MIN YEE CHOO, TAI WEI CHAN and MOHD R RAZALL J. *Chem. Sci.* Vol. 127, No. 12, December 2015, pp. 2241–2249;
34. Measurements of Interfacial Complexation of Samarium(III) and its Fluorescence Lifetime by Micro-two-phase Sheath Flow/Fluorescence Microscopy; T. Tokimoto, S. Tsukahara, H. Watarai; *Chemistry Letters*, 2003, 32, 940–941;
35. US5717217;
36. US5955002;
37. Kamińska, J. Ortyl, R. Popielarz, *Polym. Test.* 2015, 42, 99;
38. Bachofner HE, Beringer FM, Meites L. *J. Am. Chem. Soc.* 1958; 80:4269.