

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 244892 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **422386**

(22) Data zgłoszenia: **2017.07.28**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2019.02.11 BUP 04/2019**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.03.25 WUP 13/2024**

(51) MKP:

C08F 2/50 (2006.01)

C07F 5/00 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

G01N 21/64 (2006.01)

G01N 21/76 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA KRAKOWSKA IM. TADEUSZA
KOŚCIUSZKI, Kraków, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**JOANNA ORTYL, Złotniki, PL
ANNA CHACHAJ-BREKIESZ, Kraków, PL
MAGDA BILUT, Dębica, PL
IWONA KAMIŃSKA-BOREK, Radymno, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Anna Doskoczyńska-Groyecka,
Kraków, PL**

(54) Tytuł:

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

PL 244892 B1

Opis wynalazku

DZIEDZINA TECHNIKI

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

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

STAN TECHNIKI

SYSTEMY FOTOCINICJUJĄCE DO JEDNOCZESNEGO INICJOWANIA WSZYSTKICH TYPÓW FOTOPOLIMERYZACJI

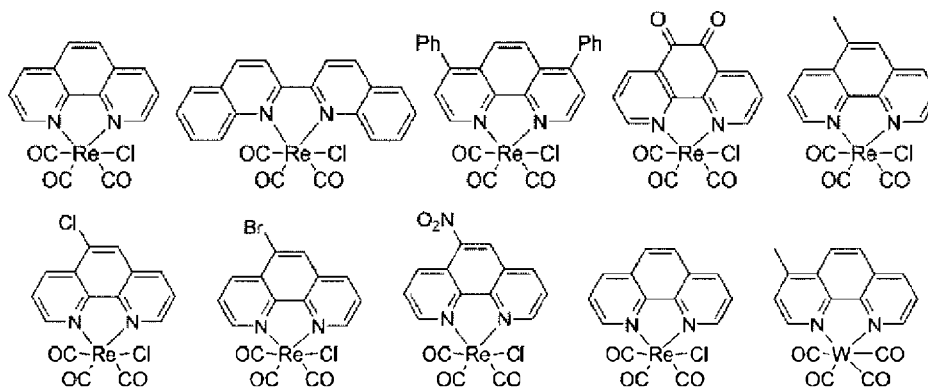
Fotoinicjowana polimeryzacja zdobywa na rynkach światowych coraz większe znaczenie jako łatwa, energooszczędna i nieszkodliwa dla środowiska metoda otrzymywania usieciowanych powłok polimerowych. Wzrastające zainteresowanie fotopolimeryzacją skłania do poszukiwań nowych typów wysokowydajnych fotoinicjatorów, 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 foto polimeryzacji m.in.: do fotopolimeryzacji kationowej, fotopolimeryzacji wolnorodnikowej, fotopolimeryzacji tiol-en 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) Flu 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**, 11: 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) US5955002; (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 *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), stanowiąc nieliczną grupę sond metaloorganicznych opracowanych przez Lees et al. ((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)). 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 trikarbonylo-(4,7-difenyl-1,10-fenantrolino)renu i tetrakarbonylo-(4-metylo-1,10-fenantrolino)wolfram.



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 przykładowo 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 przykładowo skutkować pękaniem, łuszczeniem się powłoki lub wydłużonym czasem schnięcia/utwardzania. Posiadając odpowiednio dobraną metodykę lub technikę do 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 na 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 powłok 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 pomiarów warstw wykonywanych na podłożach 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 stosowana jest do pomiarów grubości do 0,1 μm),
- (2) metody chemiczne obejmujące między innymi metodę całkowitego chemicznego rozpuszczenia powłoki bez naruszenia podłoża z metalu, lub poprzez metodę kroplową polegającą na miejscowym rozpuszczaniu powłoki kolejnymi porcjami kropeł rozpuszczalnika lub poprzez 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, począwszy 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)



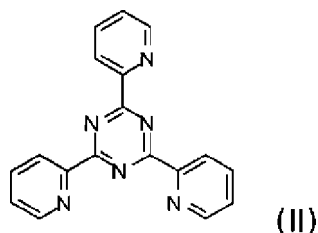
w którym RE oznacza Sm^{3+} lub Eu^{3+} lub Tb^{3+} ,

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

A oznacza resztę aromatycznego kwasu karboksylowego lub jego pochodnej;

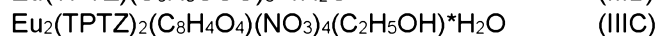
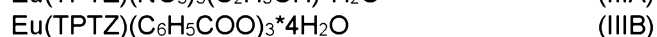
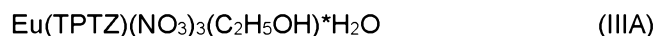
B oznacza jednowartościowy ujemny anion nieorganiczny;

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.

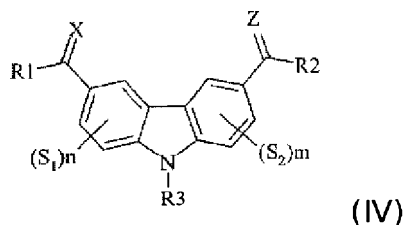
W opisie wynalazku według zgłoszenia CN102584870 omówiono m.in. widma emisji fluorescencji związków kompleksowych europu o wzorach (IIIA), (IIIB) i (IIIC):



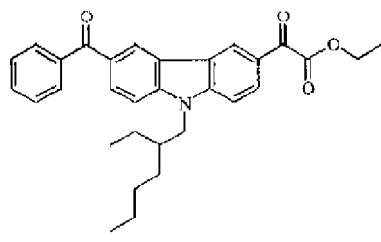
Japoński wynalazek o numerze zgłoszenia (18) JPH04276755 dotyczy światłoczułej kompozycji zawierającej organiczny fotoutleniacz, aminę aromatyczną, prekursor substancji alkalicznej i polimer posiadający grupy hydroksylowe pochodzące od związku z pierścieniem aromatycznym (np. żywica fenolowo-formaldehadowa). Jako organiczne fotoutleniacze preferowane są fotoinicjatory, takie jak sole jodonowe, 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-dietylosulfamoiloanilinę i wiele innych. Jako prekursor 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 bazowy materiał związek z grupami nienasyconymi, związek kompleksowy metalu z arenem jako inicjator fotopolimeryzacji, oraz jako fotosensybilizator związek anilinowy wybrany spośród 2,6-diizopropyl-2,6-dimetyloaniliny i 2,4,6,N,N-pentametyloaniliny. Jako związki kompleksowe metalu z arenem wymieniono związki kompleksowe żelaza, niklu, kobaltu i chromu, w szczególności wskazano (η^5 -2,4-cyklopentadien-1-yl)[1,2,3,4,5- η](1-metyloetylo)benzen]żelazo(1^+)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)



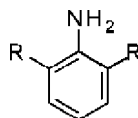
oraz ko-inicjator wybrany z grupy obejmującej alifatyczne aminy trzeciorzędowe, akrylowane lub metakrylowane aminy (np. N-morfolinoetylo-akrylan) i pochodne dialkiloaniliny, w szczególności amino-benzoesy. Jako korzystny fotoinicjator przytoczono m.in. związek o wzorze (V)



(V)

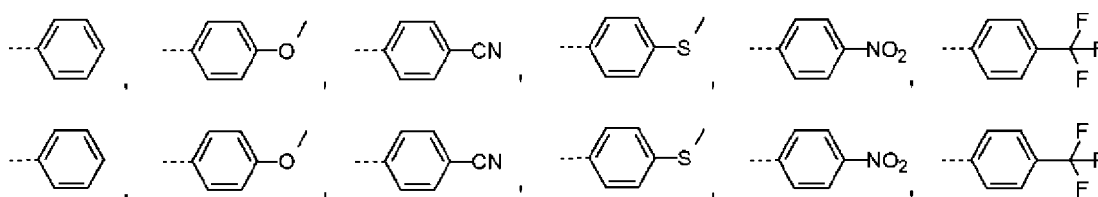
Z polskiego zgłoszenia patentowego (21) P.418196, nie opublikowanego w dacie wniesienia niniejszego zgłoszenia, znane są systemy fotoinicjujące do procesów fotoinicjujanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-en i hybrydowej, które zawierają

- 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 trifenylosulfoniowego
 - oraz
- b) co najmniej jeden ko-inicjator wybrany z grupy pochodnych aniliny o wzorze ogólnym (VI)



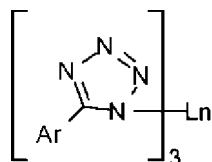
(VI)

w którym R oznacza podstawnik wybrany z grupy obejmującej:



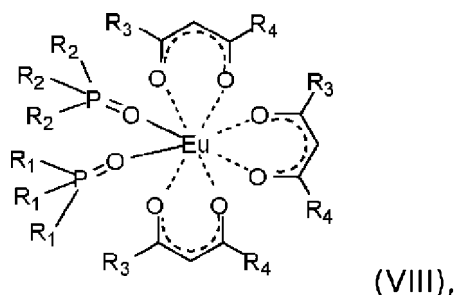
Ze zgłoszenia (21) P.418196 znane są także fluorescencyjne sondy molekularne do monitorowania procesów fotoinicjujanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-en i hybrydowej, które stanowią pochodne aniliny o wyżej wymienionym wzorze ogólnym (VI). Ujawnione w powyższym zgłoszeniu patentowym ko-inicjatory,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



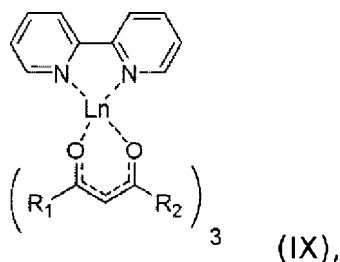
(VII)

Z opisu chińskiego zgłoszenia patentowego (23) CN102898971 związki kompleksowe europu(III) znane są o wzorze ogólnym (VIII)



w którym R_1 oznacza butyl, propyl, pentyl, heksyl, oktyl, fenyl; R_2 oznacza butyl, propyl, pentyl, heksyl, oktyl, fenyl; R_3 oznacza metyl, etyl, propyl, butyl, fenyl, 2-tienyl lub furyl; R_4 oznacza metyl, etyl, propyl, fenyl, trifluorometyl, t-butyl lub naftyl. Ujawnione w zgłoszeniu CN102898971 związki kompleksowe europu(III) używane są w polimerowych powłokach filmowych EVA (etylen-winyloctan), stosowanych w panelach słonecznych.

Z chińskiego zgłoszenia patentowego (24) CN102093628 znane są związki kompleksowe lantanowców: terbu(III) i europu(III), które używane są w polimerowych powłokach filmowych EVA (etylen-winyloctan), stosowanych w panelach słonecznych. Dzięki zawartości związków kompleksowych terbu(III) i europu(III) w powłokach filmowych EVA światło ultrafioletowe, którego szybkość wykorzystania przez baterie słoneczne jest mała, jest konwertowane na światło widzialne, którego szybkość wykorzystania przez baterie słoneczne jest duża. Spośród związków kompleksowych europu(III) ujawniono, między innymi, związki o wzorze ogólnym (IX)



w którym Ln oznacza atom lantanowca: Tb(III) lub Eu(III),

podstawnik R_1 oznacza grupę metylową, grupę fenylową, grupę 2-tienylową lub grupę 2-furylową, a podstawnik R_2 oznacza grupę metylową, grupę fenylową, grupę trifluorometylową lub grupę t-butylową.

Biorąc pod uwagę znaczenie podstawników R_1 i R_2 , wzorem ogólnym (IX) objęte są, między innymi, następujące związki kompleksowe europu(III):

(2,2'-bipirydyna)tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylbutano-1,3-dioniano)europ(III),

(2,2'-bipirydyna)tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ(III),

(2,2'-bipirydyna)tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-furylo)butano-1,3-dioniano]europ(III).

W opisie zgłoszenia patentowego (24) CN102093628 przytoczono przykładowe składy kompozycji tworzących polimerowe powłoki filmowe EVA.

Wspomniany wyżej związek kompleksowy o nazwie (2,2'-bipirydyna)tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylbutano-1,3-dioniano)europ(III) znany jest także z publikacji ((25) Kinetic Study of the Thermal Decomposition of Eu with β -Diketone Ligands and 1,10-Phenanthroline or 2,2-Dipyridine; C.R.S. Morais, A.G. Souza, P.A. Santa-Cruz; Journal of Alloys and Compounds, 2002, 344, 101–104). Związek ten był używany przez autorów publikacji (25) do prowadzenia kinetycznych badań dekompozycji termicznej związków kompleksowych europu(III) zawierających ligandy β -diketonowe a także w postaci 1,10-fenantroliny i 2,2'-bipirydyny.

Wymieniony powyżej związek kompleksowy o nazwie (2,2'-bipirydyna)tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ(III) znany jest również z publikacji ((26) Mechanochemical Synthesis of Mixed-Ligand Europium

β -Diketonates with Nitrogen-Containing Neutral Ligands; I. V. Kalinovskaya, V. E. Karasev, A. V. Romanchenko, and V. G. Kuryavyi; Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2007, 52, 518–523). W publikacji tej opisano sposób otrzymywania związków kompleksowych europu(III) w reakcji chemicznej

przebiegającej w fazie stałej. Reakcję prowadzono bez obecności rozpuszczalnika, umieszczając substraty: sól metalu [sześciowodny chlorek europu(III) lub sześciowodny węglan europu(III)], tienoilotrifluoroaceton, neutralny ligand – 2,2'-bipirydynę i NaOH, wzięte w proporcji molowej 1:3:2:3, załadowano wraz z kulkami ceramicznymi do mieszalnika planetarnego, posiadającego misę wykonaną z korundu. Reagenty poddawano wibracjom (1000 obr./min.) przez 1–6 minut. Produkt przemyto mieszaniną wody i etanolu, po czym suszono w temperaturze 20°C.

Z publikacji ((27) Isomerism in the adduct of tris(4,4,4-trifluoro-1-(2-naphthyl)-1,3-butanedio-nato)europium(III) with dipirydyli; L.C. Thompson, F.W. Atchinson, V.G. Young; Journal of Alloys and Compounds, **1998**, 275–277, 765–768) znany jest związek kompleksowy o nazwie (2,2'-bipirydyna) tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]europ(III). Związek ten wytwarzano rozpuszczając odpowiedni β -diketon i 2,2'-bipirydynę w etanolu, po czym dodawano NaOH i sól europu(III), a otrzymany produkt krystalizowano z mieszaniny rozpuszczalników chloroform/2-propanol, uzyskując dwie różne formy izomerów strukturalnych.

Z publikacji ((28) Organic-Inorganic Hierarchical Self-Assembly into Robust Luminescent Supra-molecular Hydrogel, Z. Li, Z. Hou, H. Fan, H. Li; Advanced Functional Materials, **2016**, DOI: 10.1002/adfm.201604379) znany jest związek kompleksowy o nazwie [4-(p-tolueno)-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ(III).

Autorzy publikacji (28) badali właściwości tego i innych związków kompleksowych europu(III).

Z publikacji ((29) Synthesis and Photoluminescent Properties of Eu(III) Complexes with Fluorinated β -Diketone and Nitrogen Heterocyclic Ligands; D. Wang, Z. Luo, Z. Liu, D. Wang, L. Fan, G. Yin; Dyes and Pigments, **2016**, 132, 398–404) znane są związki kompleksowe europu(III) o nazwach: [4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-metoksyfenylo)butano-1,3-dioniano]europ(III) oraz [4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-fluorofenylo)butano-1,3-dioniano]europ(III). Autorzy publikacji (29) opisali syntezę tych związków z trójtlenkiem europu(III), odpowiedniego β -diketonu i 4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyny. Ponadto w publikacji (29) ujawniono związki kompleksowe europu(III) o nazwach: (2,2'-bipirydyna)tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-metoksyfenylo)butano-1,3-dioniano]europ(III) oraz (2,2'-bipirydyna)tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-fluorofenylo)butano-1,3-dioniano]europ(III). Autorzy publikacji (29) badali właściwości fotoluminescencyjne otrzymanych związków.

Z publikacji ((30) A Comparative Study of the Optical and Electroluminescent Properties of Eu(III) Complexes with TTA and 2-(2'-Pyridyl)azoles: The Crystal Structure of [Eu(TTA)₃(PBO)]; L.H. Gao, M. Guan, K.Z. Wang, L.P. Jin, C.H. Huang; European Journal of Inorganic Chemistry, **2006**, 3731–3737) znany jest związek kompleksowy europu(III) o nazwie [2-(2-pirydylo)-1,3-benzotiazol]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ(III). Autorzy publikacji (30) badali właściwości foto- i elektroluminescencyjne wyżej wymienionego i innych związków kompleksowych europu(III).

Z publikacji ((31) Synthesis and Photoluminescent Properties of Series Ternary Lanthanide (Eu(III), Sm(III), Nd(III), Er(III), Yb(III)) Complexes Containing 4,4,4-Trifluoro-1-(2-naphthyl)-1,3-butanedionate and Carbazole-Functionalized Ligand; J. Wu, H.Y. Li, Q.L. Xu, Y.C. Zhu, Y.M. Tao, H.R. Li, Y.X. Zheng, J.L. Zuo, X.Z. You; Inorganica Chimica Acta, **2010**, 363, 2394–2400) znany jest związek kompleksowy europu(III) o nazwie [2-(2-pirydylo)imidazo[1,2-a]pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]europ(III). Związek ten był związkiem referencyjnym używanym w badaniach związków kompleksowych lantanowców, wymienionych w tytule cytowanej publikacji (31).

Z opisu patentowego (32) 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 (33) 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 europu(III) 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 europu(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.

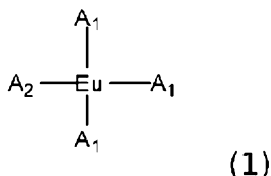
Nieoczekiwanie okazało się, że efektywnymi systemami fotoinicjującymi do procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-en i hybrydowej, są systemy, które zawierają

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

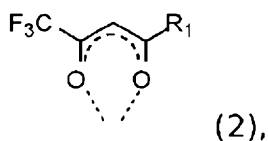
oraz

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



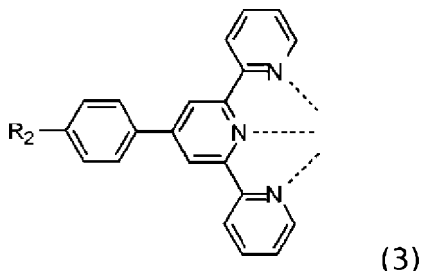
w którym:

– A_1 oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (2)

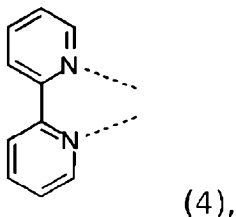


w którym podstawnik R_1 wybrany jest spośród następujących: grupa fenyłowa, grupa 4-fluorofenyłowa, grupa 4-chlorofenyłowa, grupa 4-metylofenyłowa, grupa 4-metoksyfenyłowa, grupa 4-cyjanofenyłowa, grupa 4-nitrofenyłowa, grupa 2-naftyłowa, grupa 2-tienyłowa, grupa 2-furyłowa;

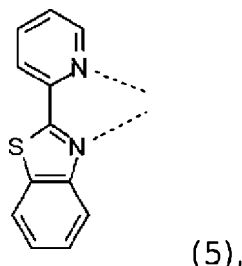
– A_2 oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (3)



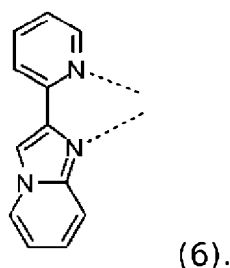
w którym podstawnik R_2 oznacza atom wodoru lub grupę metylową, albo A_2 oznacza ugrupowanie o wzorze (4)



albo A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze (5)



albo A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze (6)



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'-dimetylo-difenylojodoniowego, tetrakis pentafluoro-fenyloboranu 4-metylo-4'-izopropylodifenylojodoniowego, a ko-inicjator wybrany jest spośród następujących związków kompleksowych europu(III):

- [4-(p-tolueno)-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);
- [4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-metoksyfenylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);
- [4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-fluorofenylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);
- [4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);
- [4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);
- [4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano]europ(III);
- [4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-chlorofenylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);
- [4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-metylofenylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);
- [4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-cyjanofenylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);
- [4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-nitrofenylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);
- [4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-furylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);
- (2,2'-bipirydyna)tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)europ(III);
- (2,2'-bipirydyna)tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);
- (2,2'-bipirydyna)tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);
- [2-(2-pirydylo)-1,3-benzotiazol]tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)europ(III);
- [2-(2-pirydylo)-1,3-benzotiazol]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);
- [2-(2-pirydylo)-1,3-benzotiazol]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);
- [2-(2-pirydylo)imidazo[1,2-a]pirydyna]tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)europ(III);

[2-(2-pirydylo)imidazo[1,2-a]pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

[2-(2-pirydylo)imidazo[1,2-a]pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ(III).

Celem łatwiejszej identyfikacji przez czytelnika określonych związków chemicznych oraz łatwego przywoływania w tekście konkretnych związków kompleksowych europu(III), otrzymanych w ramach niniejszego wynalazku i opisanych w przykładach wykonania, nadano im kody literowo-cyfrowe. Wzory, nazwy chemiczne oraz kody ko-inicjatorów – związków kompleksowych europu(III), stosowane w dalszej części niniejszego opisu zestawione są w poniższych **Tabelach 1 i 2**.

Tabela 1

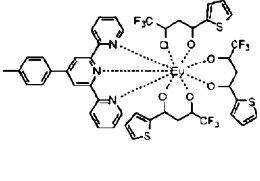
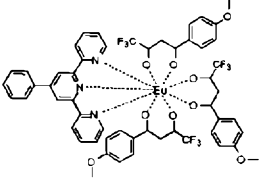
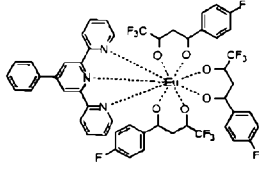
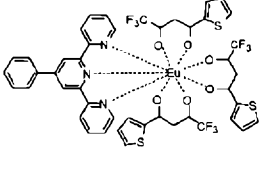
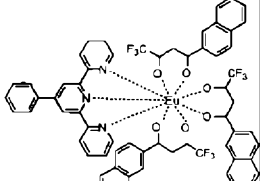
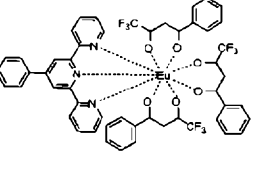
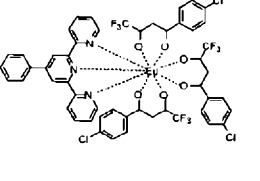
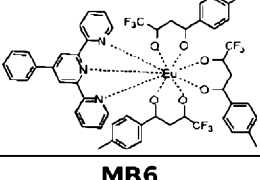
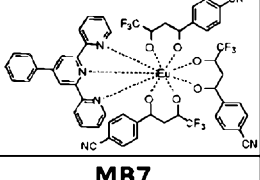
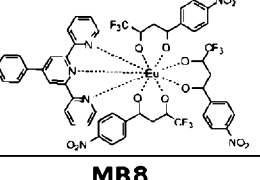
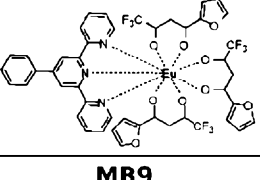
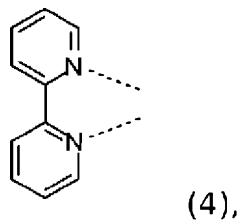
Związki kompleksowe europu(III) skoordynowane z pochodnymi 1,3-diketonów oraz z 4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyną i jej pochodną			
			
K29B Eu(TTA) ₃ (MPPP)	MB3 Eu(MOBTA) ₃ (PPP)	MB4 Eu(FBTA) ₃ (PPP)	
[4-(p-tolueno)-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ(III)	[4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-metoksyfenylo)butano-1,3-dioniano]europ(III)	[4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-fluorofenylo)butano-1,3-dioniano]europ(III)	
			
MB12 Eu(TTA) ₃ (PPP)	MB1 Eu(NTA) ₃ (PPP)	MB2 Eu(BTA) ₃ (PPP)	MB5 Eu(CIBTA) ₃ (PPP)
[4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ(III)	[4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]europ(III)	[4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-fenylobutano-1,3-dioniano)europ(III)	[4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-chlorofenylo)butano-1,3-dioniano]europ(III)
			
MB6 Eu(MBTA) ₃ (PPP)	MB7 Eu(CBTA) ₃ (PPP)	MB8 Eu(NBTA) ₃ (PPP)	MB9 Eu(FTA) ₃ (PPP)
[4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-metylofenylo)butano-1,3-dioniano]europ(III)	[4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-cyjanofenylo)butano-1,3-dioniano]europ(III)	[4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-nitrofenylo)butano-1,3-dioniano]europ(III)	[4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-furylo)butano-1,3-dioniano]europ(III)

Tabela 2

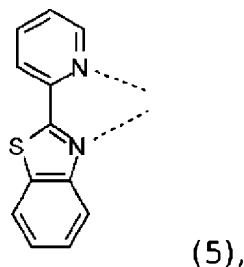
Związki kompleksowe europu(III) skoordynowane z pochodnymi 1,3-diketonów oraz z 2,2'-bipirydyną		
Eu(BTA) ₃ (Bpy) MB13	Eu(NTA) ₃ (Bpy) MB14	Eu(TTA) ₃ (Bpy) K33A
(2,2'-bipirydyna)tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)europ(III)	(2,2'-bipirydyna) tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]europ(III)	(2,2'-bipirydyna) tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ(III)
Związki kompleksowe europu(III) skoordynowane z pochodnymi 1,3-diketonów oraz z 2-(2-pirydylo) -1,3-benzotiazolem		
Eu(BTA) ₃ (PBT) MB16	Eu(NTA) ₃ (PBT) MB17	Eu(TTA) ₃ (PBT) K34A
[2-(2-pirydylo) -1,3-benzotiazol]tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)europ(III)	[2-(2-pirydylo) -1,3-benzotiazol]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]europ(III)	[2-(2-pirydylo) -1,3-benzotiazol]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ(III)
Związki kompleksowe europu(III) skoordynowane z pochodnymi 1,3-diketonów oraz z 2-(2-pirydylo)imidazo[1,2-a]pirydyną		
Eu(BTA) ₃ (PIP) MB19	Eu(NTA) ₃ (PIP) MB20	Eu(TTA) ₃ (PIP) K36A
[2-(2-pirydylo)imidazo[1,2-a]pirydyna]tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)europ(III)	[2-(2-pirydylo)imidazo[1,2-a]pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]europ(III)	[2-(2-pirydylo)imidazo[1,2-a]pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ(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),

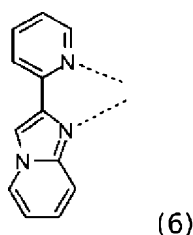
albo A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze (4)



albo A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze (5)



albo A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze (6)



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 pentafluoro-fenyloboranu 4-metylo-4'-izopropylodifenylojodoniowego, sole sulfoniowe wybrane spośród heksafluorofosforanu trifenylosulfoniowego i heksafluoroantymonianu trifenylosulfoniowego.

Według korzystnej wersji zastosowania jako ko-inicjatory w systemach fotoinicjujących stosuje się związki kompleksowe europu(III) wybrane spośród następujących:

[4-(p-tolueno)-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

[4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-metoksyfenylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

[4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-fluorofenylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

[4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

[4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

[4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano]europ(III);

[4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-chlorofenylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

[4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-metylofenylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

[4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-cyjanofenylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

[4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-nitrofenyl)butano-1,3-dioniano]europ(III);

[4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-furylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

(2,2'-bipirydyna)tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylbutano-1,3-dioniano)europ(III);

(2,2'-bipirydyna) tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

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

[2-(2-pirydylo)-1,3-benzotiazol]tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylbutano-1,3-dioniano)europ(III);

[2-(2-pirydylo)-1,3-benzotiazol]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

[2-(2-pirydylo)-1,3-benzotiazol]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ(III)

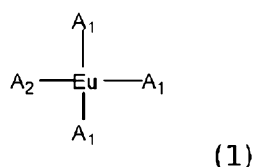
[2-(2-pirydylo)imidazo[1,2-a]pirydyna]tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylbutano-1,3-dioniano)europ(III);

[2-(2-pirydylo)imidazo[1,2-a]pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

[2-(2-pirydylo)imidazo[1,2-a]pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ(III).

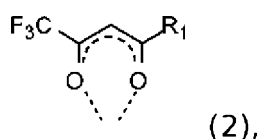
Niektóre związki kompleksowe europu(III) o wzorze ogólnym (1) są znane z doniesień literaturo-
wych, co zostało omówione powyżej w stanie techniki niniejszego wynalazku, natomiast niektóre związki
kompleksowe objęte wzorem ogólnym (1) są nowymi związkami.

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



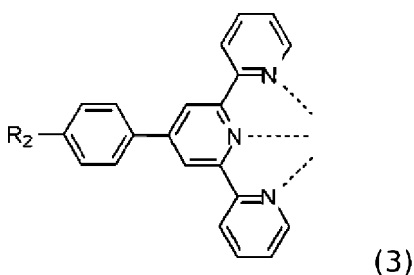
w którym:

– A₁ oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (2)

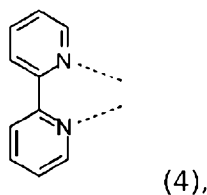


w którym podstawnik R₁ wybrany jest spośród następujących: grupa fenyłowa, grupa 4-fluorofe-
nyłowa, grupa 4-chlorofenyłowa, grupa 4-metylofenyłowa, grupa 4-metoksyfenyłowa, grupa 4-cyjanofe-
nyłowa, grupa 4-nitrofenyłowa, grupa 2-naftyłowa, grupa 2-tienyłowa, grupa 2-furyłowa;

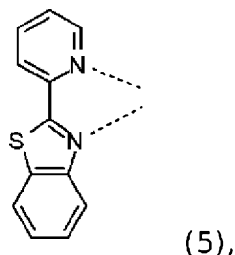
– A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (3)



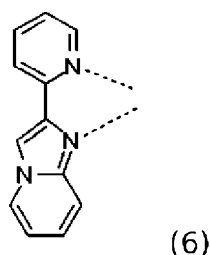
w którym podstawnik R₂ oznacza atom wodoru lub grupę metylową,
albo A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze (4)



albo A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze (5)



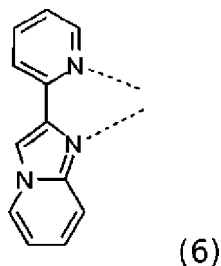
albo A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze (6)



z wyjątkiem następującej grupy związków:

- (2,2'-bipirydyna)tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)europ(III),
 - (2,2'-bipirydyna)tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ(III),
 - (2,2'-bipirydyna)tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-furylo)butano-1,3-dioniano]europ(III),
 - (2,2'-bipirydyna)tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]europ(III),
 - (2,2'-bipirydyna)tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-metoksyfenylo)butano-1,3-dioniano]europ(III),
 - (2,2'-bipirydyna)tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-fluorofenylo)butano-1,3-dioniano]europ(III),
 - [4-(p-tolueno)-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ(III),
 - [4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-metoksyfenylo)-butano-1,3-dioniano]europ(III),
 - [4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-fluorofenylo)butano-1,3-dioniano]europ(III),
 - [2-(2-pirydylo)-1,3-benzotiazol]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ(III),
 - [2-(2-pirydylo)imidazo[1,2-a]pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]europ(III).
- Korzystne nowe związki kompleksowe europu(III) wybrane są spośród następujących:
- [4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);
 - [4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);
 - [4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano]europ(III);
 - [4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-chlorofenylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);
 - [4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-metylofenylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);
 - [4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-cyjanofenylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);
 - [4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-nitrofenylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);
 - [4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-furylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);
 - [2-(2-pirydylo)-1,3-benzotiazol]tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)europ(III);
 - [2-(2-pirydylo)-1,3-benzotiazol]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

albo A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze (6)

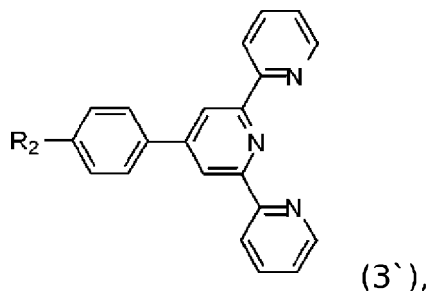


z wyjątkiem następującej grupy związków:

2,2'-bipirydyna)tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)europ(III),
 (2,2'-bipirydyna)tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ(III),
 (2,2'-bipirydyna)tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-furylo)butano-1,3-dioniano]europ(III),
 (2,2'-bipirydyna)tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]europ(III),
 [4-(p-tolueno)-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ(III),
 (2,2'-bipirydyna)tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-metoksyfenylo)butano-1,3-dioniano]europ(III),
 (2,2'-bipirydyna)tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-fluorofenylo)butano-1,3-dioniano]europ(III),
 [4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-metoksyfenylo)-butano-1,3-dioniano]europ(III),
 [4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-fluorofenylo)butano-1,3-dioniano]europ(III),
 [2-(2-pirydylo)-1,3-benzotiazol]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ(III),
 [2-(2-pirydylo)imidazo[1,2-a]pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]europ(III),

który to sposób charakteryzuje się tym, że sól europu(III) poddaje się reakcji

a) z 4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyną lub z jej pochodną, o wzorze ogólnym (3')



w którym podstawnik R₂ ma takie znaczenie jak we wzorze (3),
 i z pochodną 1,3-diketonu o wzorze ogólnym (7)



w którym podstawnik R₁ ma takie znaczenie jak we wzorze ogólnym (2),
 albo

b) z 2,2'-bipirydyną i z pochodną 1,3-diketonu o wzorze ogólnym (7)



w którym podstawnik R₁ ma takie znaczenie jak we wzorze ogólnym (2),
 albo

c) z 2-(2-pirydylo)-1,3-benzotiazolem i z pochodną 1,3-diketonu o wzorze ogólnym (7)



w którym podstawnik R₁ ma takie znaczenie jak we wzorze ogólnym (2),

albo

d) z 2-(2-pirydylo)imidazo[1,2-a]pirydyną i z pochodną 1,3-diketonu o wzorze ogólnym (7)



w którym podstawnik R_1 ma takie znaczenie jak we wzorze ogólnym (2), przy czym reakcję prowadzi się w rozpuszczalniku organicznym, w obecności czynnika alkalicznego, a po zakończeniu reakcji wydziela się produkt.

Korzystnie jako sól europu(III) stosuje się tróchlorkek, trójazotan lub trójoctan.

Korzystnie jako rozpuszczalnik organiczny stosuje się etanol lub acetonitryl.

Korzystnie jako czynnik alkaliczny stosuje się stały NaOH, roztwór NaOH, roztwór KOH, stały KOH lub roztwór amoniaku $\text{NH}_3(\text{aq})$.

Korzystnie reakcję prowadzi się w temperaturze 65°C .

Korzystnie wytwarza się następujące związki kompleksowe europu(III):

[4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

[4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

[4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylbutano-1,3-dioniano)europ(III);

[4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-chlorofenyl)butano-1,3-dioniano]europ(III);

[4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-metylofenyl)butano-1,3-dioniano]europ(III);

[4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-cyjanofenyl)butano-1,3-dioniano]europ(III);

[4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-nitrofenyl)butano-1,3-dioniano]europ(III);

[4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-furylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

[2-(2-pirydylo)-1,3-benzotiazol]tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylbutano-1,3-dioniano)europ(III);

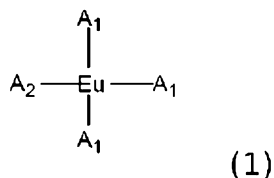
[2-(2-pirydylo)-1,3-benzotiazol]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

[2-(2-pirydylo)imidazo[1,2-a]pirydyna]tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylbutano-1,3-dioniano)europ(III);

[2-(2-pirydylo)imidazo[1,2-a]pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ(III).

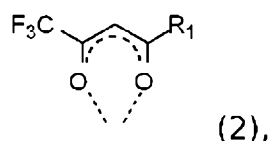
W trakcie badań procesów fotopolimeryzacji z zastosowaniem nowych układów fotoinicjujących według niniejszego wynalazku okazało się, że związki kompleksowe europu(III) o wzorze ogólnym (1) mogą pełnić, oprócz roli ko-inicjatorów, również rolę luminescencyjnych sond molekularnych do monitorowania procesów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

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



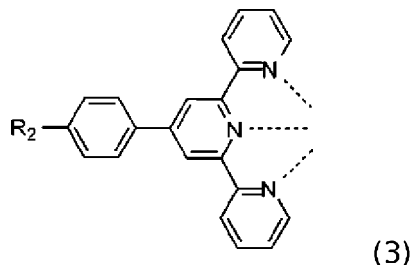
w którym:

– A_1 oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (2)

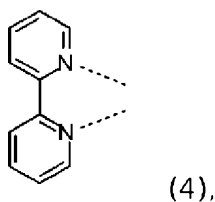


w którym podstawnik R_1 wybrany jest spośród następujących: grupa fenylova, grupa 4-fluorofenylova, grupa 4-chlorofenylova, grupa 4-metylofenylova, grupa 4-metoksyfenylova, grupa 4-cyjanofenylova, grupa 4-nitrofenylova, grupa 2-naftylova, grupa 2-tienylova, grupa 2-furylova;

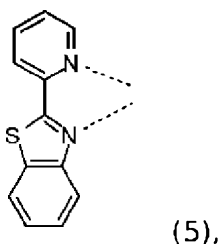
– A_2 oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (3)



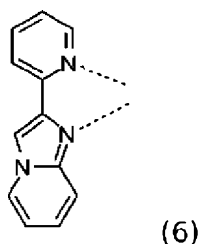
w którym podstawnik R_2 oznacza atom wodoru lub grupę metylową, albo A_2 oznacza ugrupowanie o wzorze (4)



albo A_2 oznacza ugrupowanie o wzorze (5)



albo A_2 oznacza ugrupowanie o wzorze (6)



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

Według korzystnej wersji zastosowania jako luminescencyjne sondy molekularne stosuje się związki kompleksowe europu(III) wybrane spośród następujących:

[4-(p-tolueno)-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

[4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-metoksyfenylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

[4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-fluorofenylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

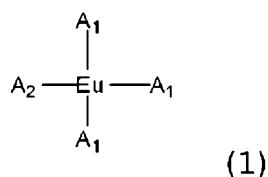
[4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

[4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

[4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylbutano-1,3-dioniano)europ(III);
 [4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-chlorofenyl)butano-1,3-dioniano]europ(III);
 [4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-metylofenyl)butano-1,3-dioniano]europ(III);
 [4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-cyjanofenyl)butano-1,3-dioniano]europ(III);
 [4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-nitrofenyl)butano-1,3-dioniano]europ(III);
 [4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-furylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);
 (2,2'-bipirydyna)tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylbutano-1,3-dioniano)europ(III);
 (2,2'-bipirydyna)tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);
 (2,2'-bipirydyna)tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);
 [2-(2-pirydylo)-1,3-benzotiazol]tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylbutano-1,3-dioniano)europ(III);
 [2-(2-pirydylo)-1,3-benzotiazol]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);
 [2-(2-pirydylo)-1,3-benzotiazol]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);
 [2-(2-pirydylo)imidazo[1,2-a]pirydyna]tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylbutano-1,3-dioniano)europ(III);
 [2-(2-pirydylo)imidazo[1,2-a]pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);
 [2-(2-pirydylo)imidazo[1,2-a]pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ(III).

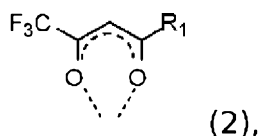
W trakcie badań procesów fotopolimeryzacji z zastosowaniem nowych układów fotoinicjujących według niniejszego wynalazku okazało się, że związki kompleksowe europu(III) o wzorze ogólnym (1) mogą pełnić, oprócz roli ko-inicjatorów, również rolę luminescencyjnych sensorów molekularnych do badań materiałów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

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



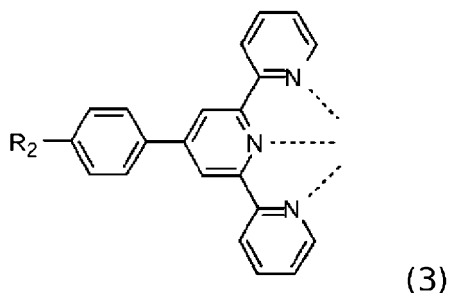
w którym:

– A_1 oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (2)

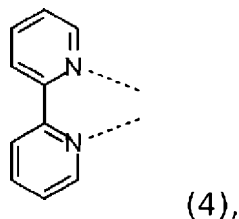


w którym podstawnik R_1 wybrany jest spośród następujących: grupa fenylowa, grupa 4-fluorofenylowa, grupa 4-chlorofenylowa, grupa 4-metylofenylowa, grupa 4-metoksyfenylowa, grupa 4-cyjanofenylowa, grupa 4-nitrofenylowa, grupa 2-naftyłowa, grupa 2-tienylowa, grupa 2-furyłowa;

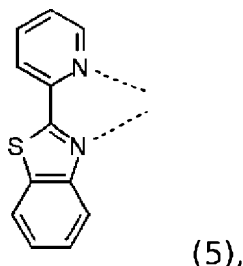
– A_2 oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (3)



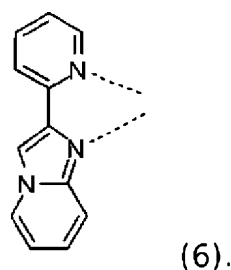
w którym podstawnik R_2 oznacza atom wodoru lub grupę metylową,
albo A_2 oznacza ugrupowanie o wzorze (4)



albo A_2 oznacza ugrupowanie o wzorze (5)



albo A_2 oznacza ugrupowanie o wzorze (6)



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

Według korzystnej wersji zastosowania jako luminescencyjne sensory molekularne stosuje się związki kompleksowe europu(III) wybrane spośród następujących:

[4-(p-tolueno)-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

[4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-metoksyfenylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

[4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-fluorofenylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

[4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

[4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

[4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano]europ(III);

[4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-chlorofenylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

[4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-metylofenylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

[4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-cyjanofenylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

[4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-nitrofenylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

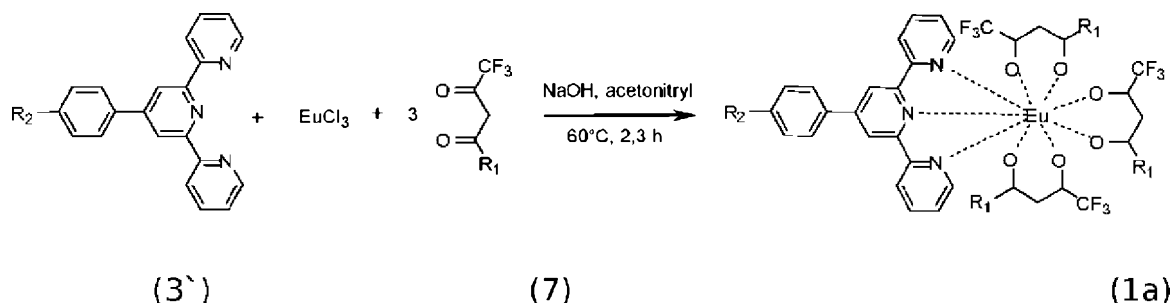
[4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-furylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

(2,2'-bipirydyna)tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylbutano-1,3-dioniano)europ(III);
 (2,2'-bipirydyna)tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);
 (2,2'-bipirydyna)tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);
 [2-(2-pirydylo)-1,3-benzotiazol]tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylbutano-1,3-dioniano)europ(III);
 [2-(2-pirydylo)-1,3-benzotiazol]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);
 [2-(2-pirydylo)-1,3-benzotiazol]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);
 [2-(2-pirydylo)imidazo[1,2-a]pirydyna]tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylbutano-1,3-dioniano)europ(III);
 [2-(2-pirydylo)imidazo[1,2-a]pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);
 [2-(2-pirydylo)imidazo[1,2-a]pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ(III).

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

PRZYKŁADY

Przykład 1. Synteza wybranych związków kompleksowych europu(III) w reakcji trójchorku europu(III) z pochodnymi 1,3-diketonów oraz z 4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyną lub z jej pochodną przebiega, według jednej z możliwych opcji, zgodnie z poniższym schematem:



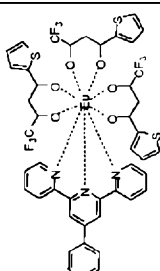
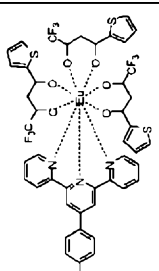
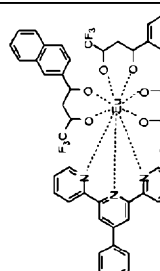
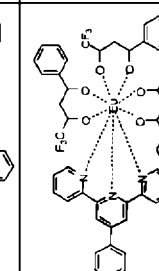
We wzorach ogólnych (7) i (1a) podstawnik R_1 oznacza grupę fenyłową, grupę 4-fluorofenyłową, grupę 4-chlorofenyłową, grupę 4-metylofenyłową, grupę 4-metoksyfenyłową, grupę 4-cyjanofenyłową, grupę 4-nitrofenyłową, grupę 2-naftyłową, 2-tienyłową, grupę 2-furyłową; natomiast we wzorach ogólnych (3') i (1a) podstawnik R_2 oznacza atom wodoru oraz grupę metylową.

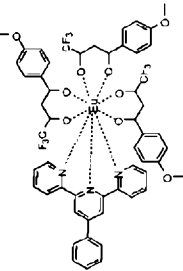
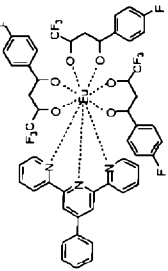
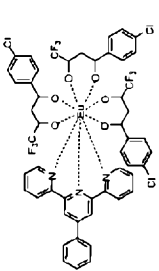
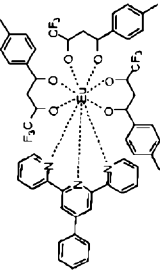
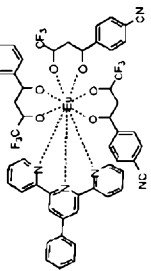
W próbówce ciśnieniowej rozpuszczono handlowo dostępną pochodną 1,3-diketonu (1.5 mmol) i stały NaOH (60 mg, 1.5 mmol) w 10 cm³ acetonitrylu i mieszano przez 20 minut w temperaturze 65°C. Następnie dodano 4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)pirydynę lub jej pochodną, którą była 4-(p-tolueno)-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna (0.5 mmol) i nasycony wodny roztwór EuCl₃·6H₂O (183 mg, 0.5 mmol). Mieszaninę ogrzewano przez dwie godziny w temperaturze 65°C. Następnie zawartość próbówki ochłodzono do temperatury pokojowej. Wydzielony osad odsączono, przemyto wodą i etanolem, wysuszono pod próżnią.

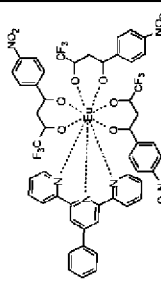
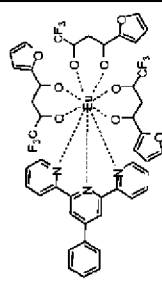
Reakcję otrzymywania związków kompleksowych europu(III) o wzorze ogólnym (1a) można alternatywnie prowadzić stosując jako czynnik alkaliczny stały KOH; jako sól europu(III) można stosować alternatywnie Eu(NO₃)₃ lub Eu(CH₃COO)₃.

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

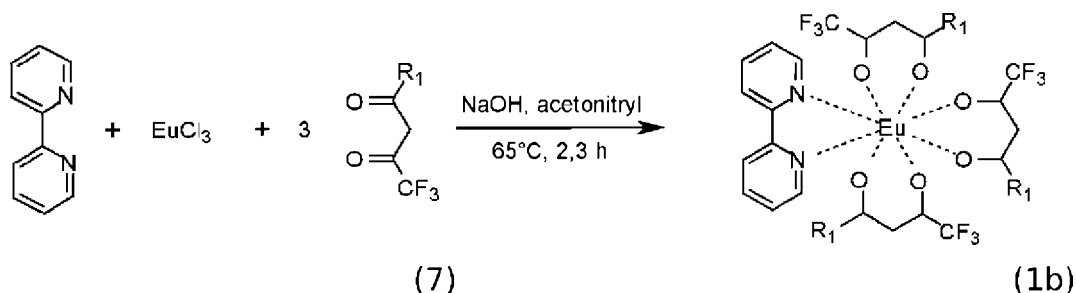
Tabela 3. Dane spektroskopowe związków otrzymanych w reakcji według Przykładu 1.

Nr zw. (akronim)	Związek	Nazwa związku	Analiza NMR	Wydajność
MB12 Eu(TTA) ₃ (PPP)		[4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ(III)	¹ H NMR (400 MHz, acetone) δ 35.18 (br s), 13.07 (d, <i>J</i> = 7.4 Hz, 2H), 11.01 (t, <i>J</i> = 7.6 Hz, 2H), 8.84 (d, <i>J</i> = 7.7 Hz, 2H), 7.76 (d, <i>J</i> = 7.5 Hz, 2H), 7.53 (t, <i>J</i> = 7.7 Hz, 2H), 7.42 - 7.34 (m, 3H), 7.08 (d, <i>J</i> = 5.0 Hz, 3H), 6.18 (s, 3H), 5.50 (s, 3H), 2.91 (s, 3H).	71%
K29B Eu(TTA) ₃ (MPPP)		[4-(p-tolueno)-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ(III)	¹ H NMR (400 MHz, acetone) δ 35.12 (br s), 12.93 (d, <i>J</i> = 7.4 Hz, 2H), 10.92 (t, <i>J</i> = 7.6 Hz, 2H), 8.74 (d, <i>J</i> = 7.8 Hz, 2H), 7.64 (d, <i>J</i> = 8.1 Hz, 2H), 7.38 - 7.19 (m, 4H), 7.07 (d, <i>J</i> = 5.0 Hz, 3H), 6.19 (s, 3H), 5.55 (s, 3H), 2.88 (s, 3H), 2.43 (s, 3H). Literatura: (28)	77%
MB1 Eu(NTA) ₃ (PPP)		[4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]europ(III)	¹ H NMR (400 MHz, acetone) δ 35.08 (br s), 12.08 (d, <i>J</i> = 7.1 Hz, 2H), 10.58 (t, <i>J</i> = 7.5 Hz, 2H), 9.07 (d, <i>J</i> = 7.9 Hz, 2H), 8.20 - 8.10 (m, 5H), 7.75 (d, <i>J</i> = 8.1 Hz, 2H), 7.72 - 7.65 (m, 3H), 7.62 - 1.57 (m, 1H), 7.53 - 7.47 (m, 5H), 7.41 - 7.31 (m, 6H), 6.94 (d, <i>J</i> = 7.2 Hz, 3H), 6.51 (s, 3H), 2.96 (s, 3H).	82%
MB2 Eu(BTA) ₃ (PPP)		[4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano]europ(III)	¹ H NMR (400 MHz, acetone) δ 35.08 (br s), 12.17 (d, <i>J</i> = 7.2 Hz, 2H), 10.61 (t, <i>J</i> = 7.4 Hz, 2H), 9.04 (d, <i>J</i> = 7.6 Hz, 2H), 8.16 - 8.03 (m, 4H), 7.68 (t, <i>J</i> = 7.5 Hz, 2H), 7.51 (t, <i>J</i> = 7.1 Hz, 1H), 7.04 - 6.85 (m, 9H), 6.54 - 6.36 (m, 6H), 2.63 (s, 3H).	75%

MB3 Eu(MOBTA) ₃ (PPP)		[4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-metoksyfenylo)butano-1,3-dioniano]europ(III)	¹ H NMR (400 MHz, acetone) δ 35.10 (br s), 12.18 (d, <i>J</i> = 6.7 Hz, 2H), 10.62 (t, <i>J</i> = 7.1 Hz, 2H), 9.21 (d, <i>J</i> = 7.1 Hz, 2H), 8.38 – 8.29 (m, 2H), 8.21 (d, <i>J</i> = 7.4 Hz, 2H), 7.73 (t, <i>J</i> = 7.4 Hz, 2H), 7.65 – 7.41 (m, 3H), 6.46 (s, 12H), 3.72 (s, 9H), 2.94 (s, 3H). Literatura: (29)	71%
MB4 Eu(FBTA) ₃ (PPP)		[4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-fluorofenylo)butano-1,3-dioniano]europ(III)	¹ H NMR (400 MHz, acetone) δ 35.05 (br s), 12.01 (d, <i>J</i> = 6.9 Hz, 2H), 10.54 (t, <i>J</i> = 7.6 Hz, 2H), 8.97 (d, <i>J</i> = 7.8 Hz, 2H), 8.13 (d, <i>J</i> = 7.7 Hz, 2H), 8.06 (s, 2H), 7.69 (t, <i>J</i> = 7.6 Hz, 2H), 7.53 – 7.48 (m, 1H), 6.81 – 6.67 (m, 6H), 6.66 – 6.49 (m, 6H), 2.73 (s, 3H). Literatura: (29)	76%
MB5 Eu(CIBTA) ₃ (PPP)		[4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-chlorofenylo)butano-1,3-dioniano]europ(III)	¹ H NMR (400 MHz, acetone) δ 35.05 (br s), 12.07 (d, <i>J</i> = 7.3 Hz, 2H), 10.57 (t, <i>J</i> = 7.6 Hz, 2H), 8.90 (d, <i>J</i> = 7.8 Hz, 2H), 8.06 (d, <i>J</i> = 7.6 Hz, 2H), 7.92 (s, 2H), 7.67 (t, <i>J</i> = 7.7 Hz, 2H), 7.49 (t, <i>J</i> = 7.4 Hz, 1H), 7.00 (d, <i>J</i> = 7.9 Hz, 6H), 6.47 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 6H), 2.75 (s, 3H).	77%
MB6 Eu(MBTA) ₃ (PPP)		[4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-metylofenylo)butano-1,3-dioniano]europ(III)	¹ H NMR (400 MHz, acetone) δ 35.06 (br s), 12.07 (d, <i>J</i> = 7.8 Hz, 2H), 10.57 (d, <i>J</i> = 7.6 Hz, 2H), 8.90 (d, <i>J</i> = 7.8 Hz, 2H), 8.05 (d, <i>J</i> = 7.6 Hz, 2H), 7.92 (s, 2H), 7.67 (t, <i>J</i> = 7.7 Hz, 2H), 7.49 (t, <i>J</i> = 7.3 Hz, 1H), 7.00 (d, <i>J</i> = 7.9 Hz, 6H), 6.47 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 6H), 2.75 (s, 3H).	80%
MB7 Eu(CBTA) ₃ (PPP)		[4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-cyjanofenylo)butano-1,3-dioniano]europ(III)	¹ H NMR (400 MHz, acetone) δ 35.03 (br s), 11.91 (d, <i>J</i> = 7.4 Hz, 2H), 10.50 (t, <i>J</i> = 7.6 Hz, 2H), 8.69 (d, <i>J</i> = 7.8 Hz, 2H), 7.99 (d, <i>J</i> = 7.5 Hz, 2H), 7.68 (s, 2H), 7.64 (t, <i>J</i> = 7.8 Hz, 2H), 7.47 (t, <i>J</i> = 7.3 Hz, 1H), 7.40 (d, <i>J</i> = 7.8 Hz, 6H), 6.64 (d, <i>J</i> = 7.9 Hz, 6H), 3.04 (s, 3H).	82%

MB8 Eu(NBTA) ₃ (PPP)		[4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-nitrofenylo)butano-1,3-dioniano]europ(III)	¹ H NMR (400 MHz, acetone) δ 35.04 (br s), 11.99 (d, <i>J</i> = 7.4 Hz, 2H), 10.55 (t, <i>J</i> = 7.6 Hz, 2H), 8.66 (d, <i>J</i> = 7.9 Hz, 2H), 7.94 (d, <i>J</i> = 7.4 Hz, 2H), 7.79 (d, <i>J</i> = 8.1 Hz, 6H), 7.64 – 7.57 (m, 4H), 7.44 (t, <i>J</i> = 7.3 Hz, 1H), 6.62 (d, <i>J</i> = 8.3 Hz, 6H), 3.10 (s, 3H).	73%
MB9 Eu(FTA) ₃ (PPP)		[4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-furylo)butano-1,3-dioniano]europ(III)	¹ H NMR (400 MHz, acetone) δ 35.08 (br s), 12.35 (d, <i>J</i> = 7.2 Hz, 2H), 10.65 (t, <i>J</i> = 7.5 Hz, 2H), 8.79 (d, <i>J</i> = 7.8 Hz, 2H), 7.91 (d, <i>J</i> = 7.6 Hz, 2H), 7.65 (s, 2H), 7.59 (t, <i>J</i> = 7.6 Hz, 2H), 7.43 (t, <i>J</i> = 7.3 Hz, 1H), 6.25 (s, 6H), 6.14 (s, 3H), 2.45 (s, 3H)	77%

Przykład 2. Synteza wybranych związków kompleksowych europu(III) w reakcji tróchlorku europu(III) z pochodnymi 1,3-diketonów oraz 2,2'-bipirydyną przebiega, według jednej z możliwych opcji, zgodnie z poniższym schematem:



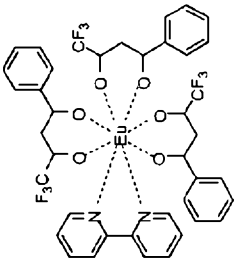
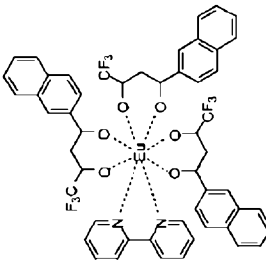
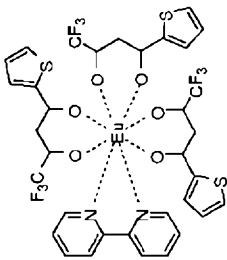
We wzorach ogólnych (7) i (1b) podstawnik R_1 oznacza grupę 2-tienylową, grupę fenyłową oraz grupę 2-naftyłową.

W probówce ciśnieniowej rozpuszczono handlowo dostępną pochodną 1,3-diketonu (1.5 mmol) i stały NaOH (60 mg, 1.5 mmol) w 10 cm³ acetonitrylu i mieszano przez 20 minut w temperaturze 65°C. Następnie dodano dostępną handlowo 2,2'-bipirydynę (78 mg, 0.5 mmol) i nasycony wodny roztwór EuCl₃·6H₂O (183 mg, 0.5 mmol). Mieszaninę ogrzewano przez dwie godziny w temperaturze 65°C. Następnie zawartość probówki ochłodzono, dodano wodę w celu wytrącenia osadu. Wydzielony osad odsączono, przemyto wodą i etanolem, wysuszono pod próżnią.

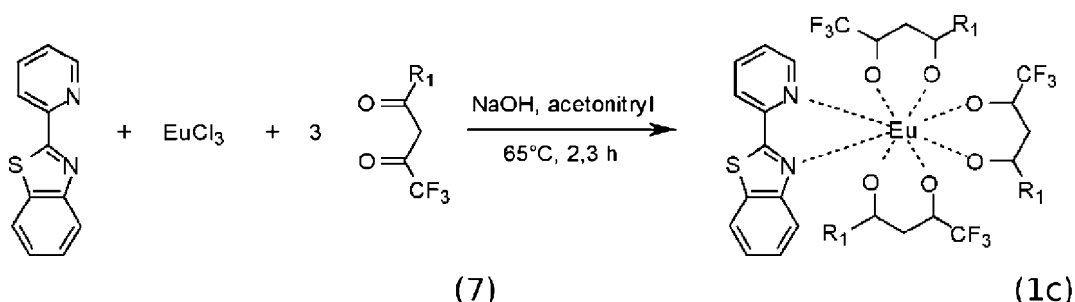
Reakcję otrzymywania związków kompleksowych europu(III) o wzorze ogólnym (1b) można alternatywnie prowadzić w etanolu, stosując alternatywnie jako czynnik alkaliczny roztwór NaOH, roztwór lub stały KOH, roztwór NH_{3(aq)}; jako sól europu(III) można stosować alternatywnie Eu(NO₃)₃ lub Eu(CH₃COO)₃.

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

Tabela 4. Dane spektroskopowe związków otrzymanych w reakcji według Przykładu 2.

Nr zw. (akronim)	Związek	Nazwa związku	Analiza NMR	Wydajność
Eu(BTA) ₃ (Bipy) MB13		(2,2'-bipirydyna)tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylbutano-1,3-dioniano)europ (III)	¹ H NMR (400 MHz, acetone) δ 14.46 (s, 2H), 9.92 (s, 2H), 9.65 (s, 2H), 8.63 (s, 2H), 7.51 – 7.32 (m, 12H), 7.21 (t, <i>j</i> = 7.4 Hz, 3H), 3.48 (s, 3H). Literatura: (24), (25)	68%
Eu(NTA) ₃ (Bipy) MB14		(2,2'-bipirydyna)tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]europ (III)	¹ H NMR (400 MHz, acetone) δ 14.65 (s, 2H), 9.91 (s, 2H), 9.65 (s, 2H), 8.68 (s, 2H), 8.26 – 8.08 (m, 3H), 8.04 – 7.96 (m, 6H), 7.80 – 7.72 (m, 3H), 7.56 (t, <i>j</i> = 7.4 Hz, 3H), 7.49 – 7.28 (m, 6H), 3.72 (s, 3H). Literatura: (27)	66%
Eu(TTA) ₃ (Bipy) K33A		(2,2'-bipirydyna)tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ (III)	¹ H NMR (400 MHz, acetone) δ 15.14 (s, 2H), 9.57 (s, 4H), 8.68 (s, 2H), 7.31 (d, <i>j</i> = 3.9 Hz, 3H), 6.47 (s, 3H), 6.05 (s, 3H), 3.27 (s, 3H). Literatura: (24), (26)	65%

Przykład 3. Synteza wybranych związków kompleksowych europu(III) w reakcji trójskloru europu(III) z pochodnymi 1,3-diketonów oraz z 2-(2-pirydylo)-1,3-benzotiazolem przebiega, według jednej z możliwych opcji, zgodnie z poniższym schematem:



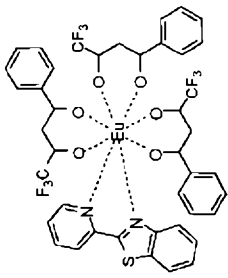
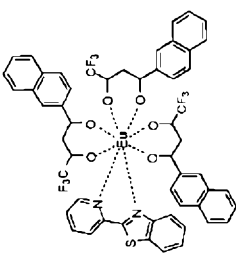
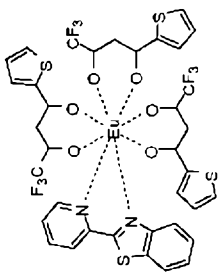
We wzorach ogólnych (7) i (1c) podstawnik R_1 oznacza grupę 2-tienylową, grupę fenyłową oraz grupę 2-naftyłową.

W probówce ciśnieniowej rozpuszczono handlowo dostępną pochodną 1,3-diketonu (1.5 mmol) i stały NaOH (60 mg, 1.5 mmol) w 10 cm³ acetonitrylu i mieszano przez 20 minut w temperaturze 65°C. Następnie dodano 2-(2-pirydylo)-1,3-benzotiazol (106 mg, 0.5 mmol) i nasycony wodny roztwór EuCl₃·6H₂O (183 mg, 0.5 mmol). Mieszaninę ogrzewano przez dwie godziny w temperaturze 65°C. Następnie zawartość probówki ochłodzono, dodano wodę w celu wytrącenia osadu. Wydzielony osad odsączono, przemyto wodą i etanolem, wysuszono pod próżnią.

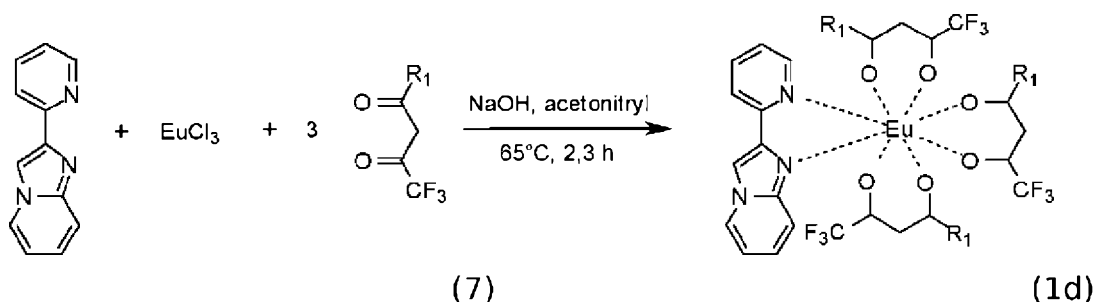
Reakcję otrzymywania związków kompleksowych europu(III) o wzorze ogólnym (1c) można alternatywnie prowadzić stosując jako czynnik alkaliczny stały KOH; jako sól europu(III) można stosować alternatywnie Eu(NO₃)₃ lub Eu(CH₃COO)₃.

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

Tabela 5. Dane spektroskopowe związków otrzymanych w reakcji według Przykładu 3.

Nr zw. (akronim)	Związek	Nazwa związku	Analiza NMR	Wydajność
Eu(BTA) ₃ (PBT) MB16		[2-(2-pirydylo)-1,3-benzotiazol]tris[4,4,4-trifluoro-1-fenylbutano-1,3-dioniano]europ(III)	¹ H NMR (400 MHz, acetone) δ 8.85 (s, 1H), 8.26 (brs, 3H), 7.89 – 7.47 (m, 4H), 7.18 – 6.97 (m, 9H), 6.58 (brs, 6H), 0.82 (s, 3H).	65%
Eu(NTA) ₃ (PBT) MB17		[2-(2-pirydylo)-1,3-benzotiazol]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]europ(III)	¹ H NMR (400 MHz, acetone) δ 8.82 (s, 1H), 8.19 – 7.98 (m, 3H), 7.94 – 7.84 (m, 4H), 7.78 – 7.63 (m, 6H), 7.53 – 7.36 (m, 12H), 6.74 (s, 3H), 1.27 (s, 3H).	68%
Eu(TTA) ₃ (PBT) K34A		[2-(2-pirydylo)-1,3-benzotiazol]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ(III)	¹ H NMR (400 MHz, acetone) δ 9.15-8.26 (m, 4H), 7.92-7.49 (m, 4H), 7.10 (d, J = 4.9 Hz, 3H), 6.20 (s, 3H), 5.31 (s, 3H), 0.36 (s, 3H). Literatura: (30)	60%

Przykład 4. Synteza wybranych związków kompleksowych europu(III) w reakcji trójklorku europu(III) z pochodnymi 1,3-diketonów oraz z 2-(2-pirydylo)imidazo[1,2-a]pirydyną przebiega, według jednej z możliwych opcji, zgodnie z poniższym schematem:



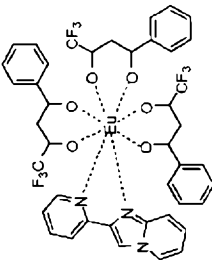
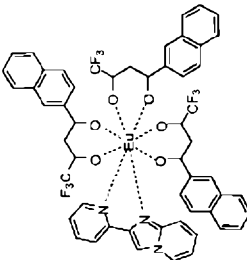
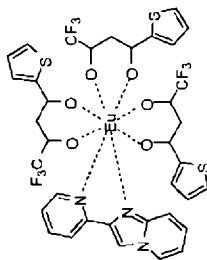
We wzorach ogólnych (7) i (1d) podstawnik R_1 oznacza grupę 2-tienylową, grupę fenyłową oraz grupę 2-naftyłową.

W probówce ciśnieniowej rozpuszczono handlowo dostępną pochodną 1,3-diketonu (1.5 mmol) i stały NaOH (60 mg, 1.5 mmol) w 10 cm³ acetonitrylu i mieszano przez 20 minut w temperaturze 65°C. Następnie dodano 2-(2-pirydylo)imidazo[1,2-a]pirydynę (98 mg, 0.5 mmol) i nasycony wodny roztwór EuCl₃·6H₂O (183 mg, 0.5 mmol). Mieszaninę ogrzewano przez dwie godziny w temperaturze 65°C. Następnie zawartość probówki ochłodzono, dodano wodę w celu wytrącenia osadu. Wydzielony osad odsączono, przemyto wodą i etanolem, wysuszono pod próżnią.

Reakcję otrzymywania związków kompleksowych europu(III) o wzorze ogólnym (1c) można alternatywnie prowadzić stosując jako czynnik alkaliczny stały KOH; jako sól europu(III) można stosować alternatywnie Eu(NO₃)₃ lub Eu(CH₃COO)₃.

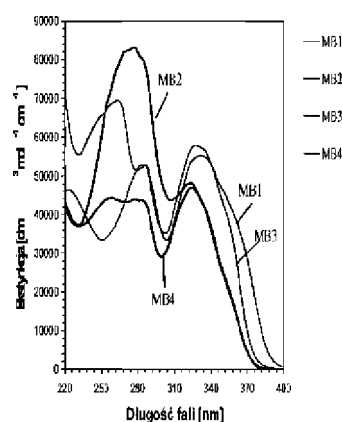
Przykładowe związki kompleksowe europu(III) wytworzone według powyższego schematu i procedury zestawiono w **Tabeli 6**, zawierającej wyniki badań spektroskopowych i inne dane i informacje o otrzymanych związkach.

Tabela 6. Dane spektroskopowe związków otrzymanych w reakcji według Przykładu 4.

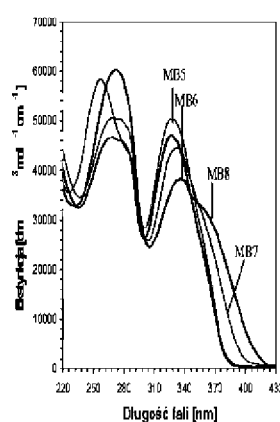
Nr zw. (akronim)	Związek	Nazwa związku	Analiza NMR	Wydajność
Eu(BTA) ₃ (PIP) MB19		[2-(2-pirydylo)imidazol[1,2-a]pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-fenylbutano-1,3-dioniano]europ(III)	¹ H NMR (400 MHz, acetone) δ 15.75 (s, 1H), 11.49 - 11.31 (m, 1H), 11.11 (d, <i>f</i> = 7.5 Hz, 1H), 10.54 (t, <i>f</i> = 7.2 Hz, 1H), 10.45 (s, 1H), 9.72 (d, <i>f</i> = 6.9 Hz, 1H), 8.42 (d, <i>f</i> = 6.4 Hz, 1H), 7.73 - 7.51 (m, 7H), 7.45 - 7.33 (m, 7H), 7.23 (t, <i>f</i> = 7.4 Hz, 3H), 3.38 (s, 3H).	76%
Eu(NTA) ₃ (PIP) MB20		[2-(2-pirydylo)imidazol[1,2-a]pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]europ(III)	¹ H NMR (400 MHz, acetone) δ 15.75 (s, 1H), 11.69 - 11.54 (m, 1H), 11.20 (d, <i>f</i> = 7.1 Hz, 1H), 10.65 (t, <i>f</i> = 7.1 Hz, 1H), 10.45 (s, 1H), 9.89 (d, <i>f</i> = 7.1 Hz, 1H), 8.86 (s, 3H), 8.47 - 8.33 (m, 4H), 8.12 - 8.06 (m, 3H), 7.86 (d, <i>f</i> = 8.1 Hz, 3H), 7.76 - 7.69 (m, 4H), 7.49 (t, <i>f</i> = 7.6 Hz, 3H), 7.40 - 7.33 (m, 1H), 7.12 (s, 3H), 3.55 (s, 3H). Literatura: (31)	79%
Eu(TTA) ₃ (PIP) K36A		[2-(2-pirydylo)imidazol[1,2-a]pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ(III)	¹ H NMR (400 MHz, acetone) δ 15.75 (s, 1H), 12.38 - 12.24 (m, 1H), 10.77 (d, <i>f</i> = 7.9 Hz, 1H), 10.52 (t, <i>f</i> = 7.6 Hz, 1H), 9.98 (s, 1H), 9.93 (d, <i>f</i> = 7.2 Hz, 1H), 8.21 (d, <i>f</i> = 6.5 Hz, 1H), 7.75 (t, <i>f</i> = 6.8 Hz, 1H), 7.42 (d, <i>f</i> = 4.9 Hz, 3H), 7.33 (t, <i>f</i> = 6.5 Hz, 1H), 6.61 - 6.51 (m, 3H), 6.24 (s, 3H), 3.13 (s, 3H).	71%

Przykład 5. Badania charakterystyki absorpcji i fluorescencji związków kompleksowych europu(III) w celu określenia ich przydatności do pełnienia funkcji sensorów luminescencyjnych.

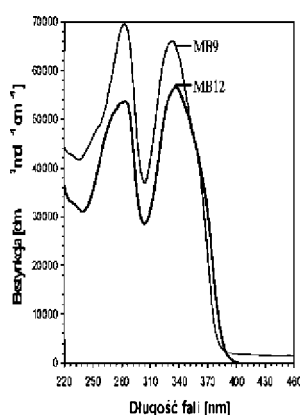
Przeanalizowano podstawowe właściwości spektroskopowe związków kompleksowych zawierających w swojej budowie europ(III). W celu sprawdzenia ich przydatności do roli optycznych sensorów chemicznych wykonano pomiary absorpcji oraz fluorescencji w rozpuszczalniku, którym był acetonitryl (Spectrophotometric Grade – Sigma Aldrich). Rozpuszczalnik ten charakteryzował się czystością spektroskopową. Pomiary widma fluorescencji oraz absorpcji były wykonane w temperaturze pokojowej. Każda z wartości absorpcji została przeliczona na ekstynkcję, wyrażoną w jednostkach $[dm^3 mol^{-1} cm^{-1}]$. Na poniżej załączonych **Wykresach 1, 2, 3, 4, 5 i 6** uwidoczniło, że analizowane w acetonitrylu związki kompleksowe europu(III) wykazują charakterystykę absorpcji mieszczącą się w zakresie UV do 400 nm. Przyczyną występowania zróżnicowanych wartości maksimum absorpcji są różnice w budowie strukturalnej ligandów skoordynowanych z europem(III). Uzyskane dane widmowe zostały zestawione w **Tabeli 7**. Na podstawie zebranych danych zaobserwowano, że opracowane związki kompleksowe europu(III) wykazują dwa pasma absorpcji. Jedno z nich – krótkofalowe mieści się w zakresie 200–300 nm, zaś drugie – długofalowe znajduje się między 300 a 400 nm.



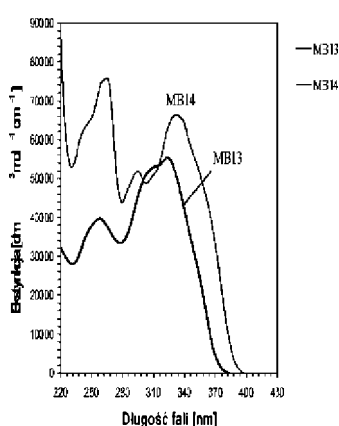
Wykres 1. Zależność ekstynkcji od długości fali dla związków kompleksowych MB1-MB4 sprzężonych z 4-fenilo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyną, w acetonitrylu.



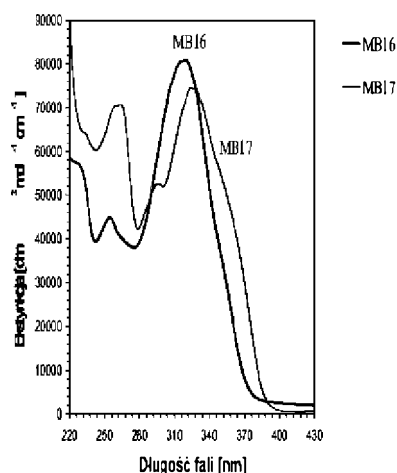
Wykres 2. Zależność ekstynkcji od długości fali dla związków kompleksowych MB5-MB8 sprzężonych z 4-fenilo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyną, w acetonitrylu.



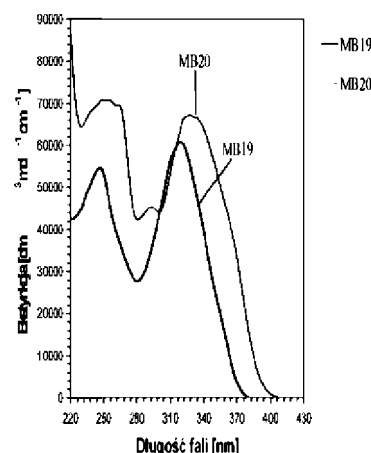
Wykres 3. Zależność ekstynkcji od długości fali dla związków kompleksowych MB9 i MB12 sprzężonych z 4-fenilo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyną, w acetonitrylu.



Wykres 4. Zależność ekstynkcji od długości fali dla związków kompleksowych MB13-MB14 sprzężonych z 2,2'-bipirydyną, w acetonitrylu.



Wykres 5. Zależność ekstynkcji od długości fali dla związków kompleksowych MB16-MB17 sprzężonych z 2-(2-pirydylo)-1,3-benzotiazolem, w acetonitrylu.



Wykres 6. Zależność ekstynkcji od długości fali dla związków kompleksowych MB19-MB20 sprzężonych z 2-(2-pirydylo)imidazo[1,2-a]pirydyną, w acetonitrylu.

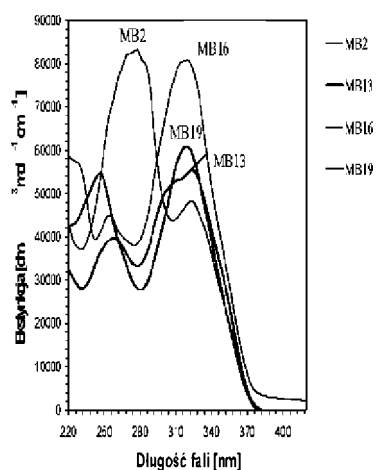
Na wykresach obrazujących zależność ekstynkcji od długości fali dla związków kompleksowych MB1-MB12 zawierających w swej strukturze różnorodne ligandy diketonowe oraz ligand stabilizujący w postaci 4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyny widać wyraźnie, że na charakterystykę absorpcji ma wpływ rodzaj podstawnika zlokalizowanego w ligandzie diketonowym. W porównaniu do związku MB2 stanowiącego najprostszą formę związku kompleksowego europu(III) skoordynowanego z ligandem 4,4,4-trifluoro-1-fenyl-butano-1,3-dion (TFF) oraz ligandem 4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyny wszystkie pozostałe związki kompleksowe europu(III) wykazują przesunięcie batochromowe w stosunku do związku kompleksowego MB2. Na nieznaczne przesunięcie maksimum absorpcji w kierunku większych długości fali ma wpływ rodzaj podstawnika zlokalizowanego w ligandzie diketonowym.

Tabela 7. Właściwości spektroskopowe dla badanych sensorów optycznych w acetonitrylu

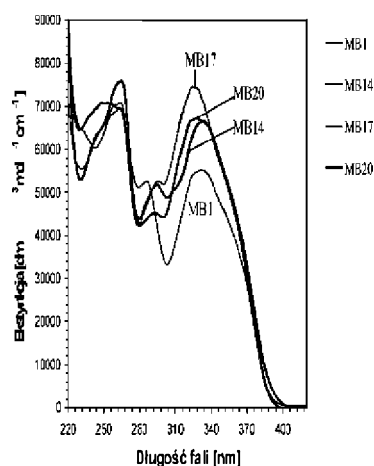
Związek	Ligand stabilizujący	Podstawnik diketonowy	$\lambda_{\max}$ absorpcji [nm]	Ekstynkcja [dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹]
MB1	4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)-pirydyna	4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dion (TFN)	331,6	55163,8
MB2		4,4,4-trifluoro-1-fenyl-butano-1,3-dion (TFF)	323,3	48185,3
MB3		4,4,4-trifluoro-1-(4-metoksyfenyl)butano-1,3-dion (TFFOMe)	327,4	57809,7
MB4		4,4,4-trifluoro-1-(4-fluorofenyl)butano-1,3-dion (TFFF)	324,0	46950,8
MB5		1-(4-chlorofenyl)-4,4,4-trifluoro-butano-1,3-dion (TFFCl)	326,7	50287,8
MB6		4,4,4-trifluoro-1-(p-tolueno)butano-1,3-dion (TFFMe)	326,7	47135,2
MB7		4-(4,4,4-trifluoro-3-oksobutanoilo)-benzonitryl (TFFCN)	333,1	44598,5
MB8		4,4,4-trifluoro-1-(4-nitrofenyl)butano-1,3-dion (TFFNO₂)	336,8	38308,7
MB9		4,4,4-trifluoro-1-(2-furylo)butano-1,3-dion (TFFur)	333,1	66072,1
MB12		4,4,4-trifluoro-1-(2-tienyl)butano-1,3-dion (TTFA)	336,5	56527,3

MB13	2,2'-bipirydyna	4,4,4-trifluoro-1-fenyl-butano-1,3-dion (TFF)	323,6	55451,1
MB14		4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dion (TFN)	332,7	66333,3
MB16	2-(2-pirydylo)-1,3-benzotiazol	4,4,4-trifluoro-1-fenilo-butano-1,3-dion (TFF)	320,2	80839,5
MB17		4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dion (TFN)	324,4	74632,1
MB19	2-(2-pirydylo)imidazo[1,2-a]pirydyna	4,4,4-trifluoro-1-fenilo-butano-1,3-dion (TFF)	318,3	60793,9
MB20		4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dion (TFN)	327,0	67150,4

Z kolei na **Wykresach 7 i 8** można zaobserwować zmianę właściwości absorpcyjności pod wpływem zmiany w strukturze związku kompleksowego liganda stabilizującego, którym odpowiednio były (4-fenilo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna, 2,2'-bipirydyna, 2-(2-pirydylo)-1,3-benzotiazol oraz 2-(2-pirydylo)imidazo[1,2-a]pirydyna). W przypadku **Wykresu 7** każdy z przedstawionych związków kompleksowych zawiera podstawnik w formie diketonu – 4,4,4-trifluoro-1-fenyl-butano-1,3-dionu (TFF), zaś w przypadku **Wykresu 8** każdy ze związków kompleksowych europu(III) posiada podstawnik diketonowy w formie 4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dionu (TFN).



Wykres 7. Zależność ekstynkcji od długości fali dla związków kompleksowych MB2, MB13, MB16, MB19 posiadających w swej strukturze diketon TFF.



Wykres 8. Zależność ekstynkcji od długości fali dla związków kompleksowych MB1, MB14, MB17, MB20 posiadających w swej strukturze diketon TFN.

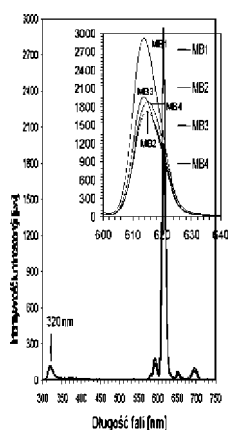
Tabela 8. Właściwości spektroskopowe dla wybranych sensorów optycznych w acetonitrylu

Związek	Ligand stabilizujący	Ligand diketonowy	$\lambda_{\max}$ absorpcji [nm]	Molowy współczynnik ekstynkcji [dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹]
MB1	4-fenilo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna	4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dion (TFN)	331,6	55163,8
MB2		4,4,4-trifluoro-1-fenylbutano-1,3-dion (TFF)	323,3	48185,3
MB13	2,2'-bipirydyna	4,4,4-trifluoro-1-fenylbutano-1,3-dion (TFF)	323,6	55451,1
MB14		4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dion (TFN)	332,7	66333,3
MB16	2-(2-pirydylo)-1,3-benzotiazol	4,4,4-trifluoro-1-fenylbutano-1,3-dion (TFF)	320,2	80839,5
MB17		4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dion (TFN)	324,4	74632,1
MB19	2-(2-pirydylo)imidazo[1,2-a]pirydyna	4,4,4-trifluoro-1-fenylbutano-1,3-dion (TFF)	318,3	60793,9
MB20		4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dion (TFN)	327,0	67150,4

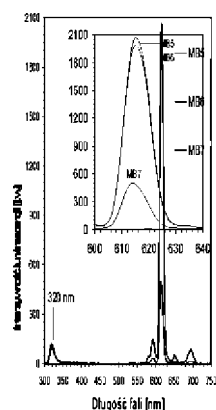
Analizując te dane można zaobserwować efekt batochromowy w przypadku związków kompleksowych skoordynowanych z ligandem 4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dionu (TFN) w porównaniu do diketonu 4,4,4-trifluoro-1-fenyl-butano-1,3-dionu (TFF). Najwyższe wartości absorpcji osiągają związki kompleksowe europu(III) sprzężone z 2-(2-pirydylo)-1,3-benzotiazolem (MB16 oraz MB17) – wynoszą one ok. 80 000 [dm³mol⁻¹cm⁻¹], zaś najniższe wartości absorpcji osiągają związki kompleksowe europu(III) sprzężone z 4-fenilo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyną (MB1 oraz MB2).

Przeanalizowano również charakterystykę luminescencji związków kompleksowych europu(III) przy dwóch różnych długościach fali wzbudzenia $\lambda_{\max} = 320$ nm oraz $\lambda_{\max} = 365$ nm w rozpuszczalniku, którym był acetonitryl. Wykresy 9, 10, 11, 12, 13 i 14, które są zamieszczone poniżej, wskazują na to, iż budowa analizowanych związków kompleksowych europu(III) ma niezmiernie istotny wpływ na intensywność luminescencji. Każdy z otrzymanych związków kompleksowych wykazuje charakterystyczną czerwoną luminescencję dla europu(III) w momencie naświetlania lampą UV przy długości fali 320 nm. Związki kompleksowe europu(III) przedstawione na poniższych wykresach posiadają wąskie piki emisji charakterystyczne dla związków kompleksowych metali ziem rzadkich. Intensywność fluorescencji tych związków kompleksowych silnie zależy zarówno od rodzaju zastosowanego liganda diketonowego, a także wprowadzonego do struktury liganda stabilizującego. Emisja związków kompleksowych europu(III) pochodzi z przejść elektronowych w obrębie powłoki f (4f → 4f). Efektywność emisji jonów Eu(III) w tych układach zależy od wydajności przejść LMCT (ang. ligand-metal charge transfer), jak również od elektrono-donorowo-akceptorowych właściwości podstawników obecnych w strukturze ligandów skoordynowanych z metalem centralnym. Piki emisyjne, które występują przy długościach fali: 580 nm, 592 nm, 612 nm, 652 nm, 703 nm odpowiadają przejściom elektronowym f–f.

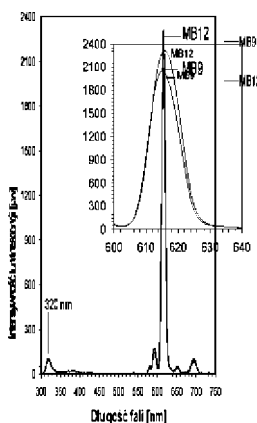
Przejścia te to: $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (zazwyczaj silnie zabronione), $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$. Spośród nich dominująca emisja przypada dla przejścia dipolowego ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) przy długości fali 612 nm. Monochromatycznością (tj. jednobarwnością) nazywany jest tu stosunek intensywności $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (tj. z ang.: monochromaticity factor). Monochromatyczność jest zależna od symetryczności otoczenia, w którym występuje jon europu(III). Istnieje zależność, zgodnie z którą im mniejsza jest symetryczność środowiska, tym większa jest wartość monochromatyczności.



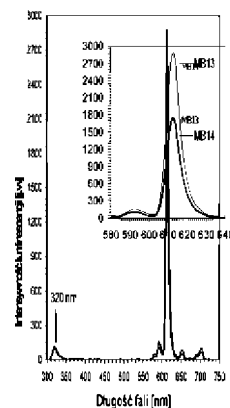
Wykres 9. Zależność intensywności luminescencji od długości fali dla związków kompleksowych europu(III) MB1-MB4, w acetonitrylu, przy wzbudzeniu światłem o długości fali 320 nm, przy czasie integracji 50 ms.



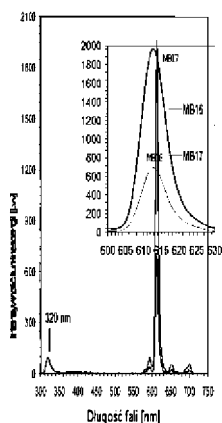
Wykres 10. Zależność intensywności luminescencji od długości fali dla związków kompleksowych europu(III) MB5-MB7, w acetonitrylu, przy wzbudzeniu światłem o długości fali 320 nm, przy czasie integracji 50 ms.



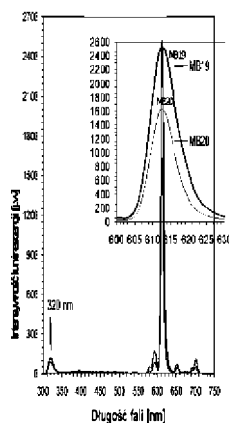
Wykres 11. Zależność intensywności luminescencji od długości fali dla związków kompleksowych europu(III) MB9 i MB12, w acetonitrylu, przy wzbudzeniu światłem o długości fali 320 nm, przy czasie integracji 50 ms.



Wykres 12. Zależność intensywności luminescencji od długości fali dla związków kompleksowych europu(III) MB13-MB14, w acetonitrylu, przy wzbudzeniu światłem o długości fali 320 nm, przy czasie integracji 50 ms.



Wykres 13. Zależność intensywności luminescencji od długości fali dla związków kompleksowych europu(III) MB16-MB17, w acetonitrylu, przy wzbudzeniu światłem o długości fali 320 nm, przy czasie integracji 50 ms.



Wykres 14. Zależność intensywności luminescencji od długości fali dla związków kompleksowych europu(III) MB19-MB20, w acetonitrylu, przy wzbudzeniu światłem o długości fali 320 nm, przy czasie integracji 50 ms.

Tabela 9. Obliczenie monochromatyczności dla związków kompleksowych europu(III)

Związek	$^5D_0-^7F_2$		$^5D_0-^7F_1$		Monochromatycz- ność
	Intensywność fluorescencji	λ_{max} fluorescencji	Intensywność fluorescencji	λ_{max} fluorescencji	
	[j.w]	[nm]	[j.w]	[nm]	
Obliczenie monochromatyczności dla związków kompleksowych europu(III) MB1-MB12, w acetonitrylu, przy wzbudzeniu światłem o długości fali 320 nm przy czasie integracji 50 ms.					
MB1	2924,33	613,92	180,78	592,44	16,18
MB2	1719,67	614,86	127,78	592,75	13,46
MB3	1961,89	613,92	128,78	592,75	15,23
MB4	1884,44	615,17	139,11	592,44	13,55
MB5	2068,22	615,17	145,33	592,75	14,23
MB6	1992,67	615,17	137,22	592,44	14,52
MB7	501,89	614,23	31,56	592,75	15,90
MB9	2054,89	615,17	145,33	592,75	14,14
MB12	2313,33	615,79	173,33	593,07	13,35
MB13	1746,56	612,66	107,89	591,80	16,19
MB14	2883,89	612,66	152,78	592,75	18,88
MB16	97,22	592,75	40,00	592,44	2,43
MB17	1965,11	612,66	97,22	592,75	20,21
MB19	2522,89	612,66	168,33	592,75	14,99
MB20	1630,89	612,66	84,78	592,75	19,24
Obliczenie monochromatyczności dla związków kompleksowych europu(III) MB1-MB20, w acetonitrylu, przy wzbudzeniu światłem o długości fali 365 nm przy czasie integracji 400 ms.					
MB1	685,89	613,99	74,11	593,79	9,25
MB2	980,56	615,79	105,44	593,39	9,30
MB3	1600,44	614,86	144,67	592,12	11,06
MB4	1278,56	616,11	128,56	592,12	9,95
MB5	1638,67	616,42	145,89	593,07	11,23
MB6	1636,44	616,11	141,22	592,75	11,59
MB7	573,67	614,54	67,33	594,35	8,52
MB9	2357,00	615,48	200,22	592,75	11,77
MB12	3736,11	616,11	308,89	593,07	12,10
MB13	1178,56	612,66	101,67	592,12	11,59
MB14	3471,44	612,66	221,00	592,44	15,71
MB16	653,33	612,66	65,78	592,75	9,93
MB17	3497,67	612,66	196,44	593,07	17,80
MB19	1686,11	612,66	137,11	591,80	12,30
MB20	2164,33	612,66	144,00	592,75	15,03

Jeśli chodzi o związki kompleksowe zawierające w swej strukturze ligandy stabilizujące typu: 2,2'-bipirydyna lub 2-(2-pirydylo)-1,3-benzotiazol lub 2-(2-pirydylo)imidazo[1,2-a]pirydyna, to uzyskują one wyższe intensywności luminescencji w przypadku związków kompleksowych europu(III) skoordynowanych z podstawnikiem 4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dionu (TFN), niż z podstawnikiem 4,4,4-trifluoro-1-fenyl-butano-1,3-dionu (TFF), przy wzbudzeniu światłem o długości fali wynoszącej 365 nm.

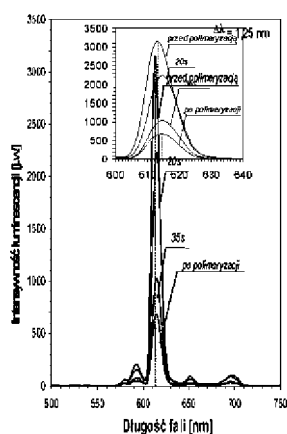
Tabela 10. Porównanie intensywności fluorescencji w związkach kompleksowych europu(III)

Związek	Ligand stabilizujący	Diketon	λ_{max} fluorescencji [nm]		Intensywność fluorescencji [j.w.]	
			$\lambda_{\text{ex}}=320$ nm Czas integracji 50 ms	$\lambda_{\text{ex}}=365$ nm Czas integracji 400 ms	Dla $\lambda_{\text{ex}}=320$ nm Czas integracji 50 ms	Dla $\lambda_{\text{ex}}=365$ nm Czas integracji 400 ms
MB1	4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna	TFN	592	594	180,8	74,1
			614	614	2924,3	685,9
			652	652	73,3	55,1
			695	696	98,1	58,1
MB2	4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna	TFF	592	593	127,8	105,4
			615	616	1719,7	980,6
			653	652	42,8	55,4
			695	695	72,2	74,2
MB3	4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna	TFFOMe	593	592	128,8	144,7
			614	615	1961,9	1600,4
			652	652	53,8	73,0
			696	695	74,8	108,8
MB4	4-fenylo-2,6bis(2-pirydylo)pirydyna	TFFF	592	592	139,1	128,6
			615	616	1884,4	1278,6
			651	652	49,7	68,0
			695	694	80,2	90,7
MB5	4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna	TFFC1	593	593	145,3	145,9
			615	616	2068,2	1638,7
			652	652	53,1	73,7
			695	695	86,3	102,4
MB6	4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna	TFFMe	592	593	137,2	141,2
			615	616	1992,7	1636,4
			652	592	46,6	68,0
			694	695	81,4	104,0
MB7	4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna	TFFCN	593	594	31,6	67,3
			614	614	501,9	573,7
			654	652	12,8	48,3
			698	698	13,8	50,4
MB8	4-fenylo-2,6bis(2-pirydylo)pirydyna	TFFNO ₂	Brak luminescencji			
MB9	4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna	TFFur	593	593	145,3	200,2
			615	615	2054,9	2357,0
			652	652	45,9	87,3
			695	695	88,9	134,3
			614	614	2140,7	2548,0
			652	652	53,9	99,0
			695	695	76,3	133,0

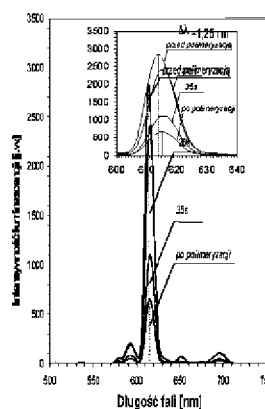
			613	613	418,1	783,8
			650	652	8,89	54,6
			693	689	10,4	57,0
MB12	4-fenylo-2,6bis(2-pirydylo)pirydyna	TTFA	593	593	173,3	308,9
			616	616	2313,3	3736,1
			651	652	49,9	116,9
			695	695	103,1	208,0
MB13	2,2'-bipirydyna	TFF	592	592	107,9	101,7
			613	613	1746,6	1178,6
			652	653	50,9	66,7
			702	702	63,4	72,9
MB14	2,2'-bipirydyna	TFN	593	592	152,8	221,0
			613	613	2883,9	3471,4
			652	652	84,3	132,3
			702	702	100,3	150,2
MB16	2-(2-pirydylo)-1,3-benzotiazol	TFF	592	593	40,0	65,8
			613	613	694,2	653,3
			653	652	19,7	53,3
			700	700	19,8	52,8
MB17	2-(2-pirydylo)-1,3-benzotiazol	TFN	593	593	97,22	196,4
			613	613	1965,1	3497,7
			652	652	52,9	124,6
			701	701	56,2	127,0
MB19	2-(2-pirydylo)imidazo[1,2-a]pirydyna	TFF	593	592	168,33	137,1
			613	613	2522,9	1686,1
			653	652	71,0	78,2
			702	702	110,2	96,1
MB20	2-(2-pirydylo)imidazo[1,2-a]pirydyna	TFN	593	593	84,78	144,0
			613	613	1630,9	2164,3
			653	652	46,7	87,9
			702	702	51,2	96,3

Przykład 6. Badania przydatności związków kompleksowych europu(III) do roli luminescencyjnych sond molekularnych do zastosowań w fotopolimeryzacji kationowej.

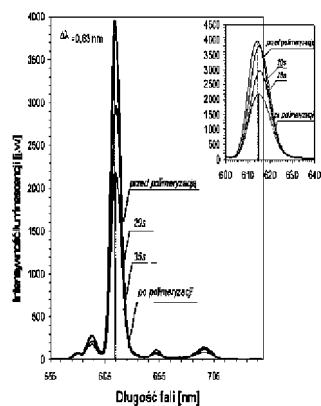
W pierwszej kolejności przeprowadzono badania wpływu każdego związku kompleksowego zawierającego europu(III) na procesy fotopolimeryzacji kationowej monomeru winylowego przy wykorzystaniu technologii FPT (ang. *Fluorescence Probe Technology*). Do tego celu wykorzystano modelowy monomer, którym był eter diwinylowy glikolu trietylenowego (TEGDVE – Sigma Aldrich), zaś fotoinicjatorem polimeryzacji kationowej była handlowo dostępna sól diarylojodoniowa w postaci heksafluorofosforanu difenylojodoniowego (HIP – Alfa Aesar). Wykonano pomiary zmian intensywności widm fluorescencji 15 związków kompleksowych europu(III) w kompozycji podczas trwania procesu fotopolimeryzacji kationowej monomeru winylowego; w tym celu sporządzono roztwory składające się ze związku kompleksowego europu(III), którego stężenie wynosiło 0,1% wagowych w stosunku do całości kompozycji polimeryzującej oraz do fotoinicjatora o stężeniu wagowym równym 1% w monomerze.



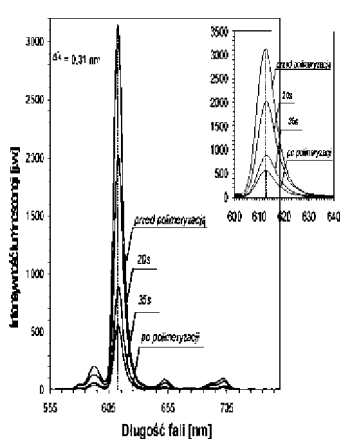
Wykres 15. Zmiany widm luminescencji MB1 w trakcie fotopolimeryzacji kationowej TEGDVE przy naświetlaniu światłem o długości fali 320nm.



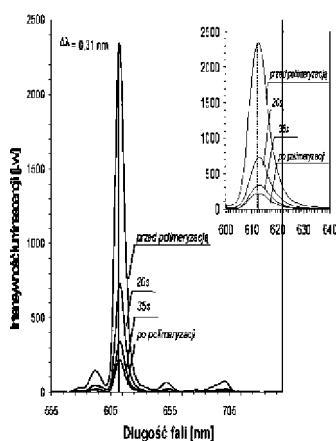
Wykres 16. Zmiany widm luminescencji MB2 w trakcie fotopolimeryzacji TEGDVE przy naświetlaniu światłem o długości fali 320nm.



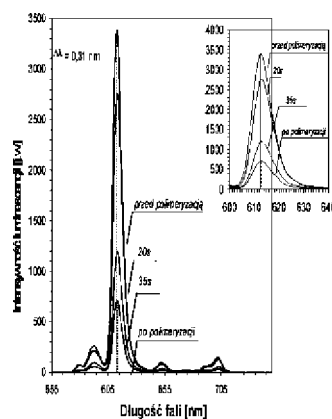
Wykres 17. Zmiany widm luminescencji MB7 w trakcie fotopolimeryzacji TEGDVE przy naświetlaniu światłem o długości fali 320nm.



Wykres 18. Zmiany widm luminescencji MB13 w trakcie fotopolimeryzacji TEGDVE przy naświetlaniu światłem o długości fali 320nm.



Wykres 19. Zmiany widm luminescencji MB16 w trakcie fotopolimeryzacji TEGDVE przy naświetlaniu światłem o długości fali 320nm.



Wykres 20. Zmiany widm luminescencji MB19 w trakcie fotopolimeryzacji TEGDVE przy naświetlaniu światłem o długości fali 320nm.

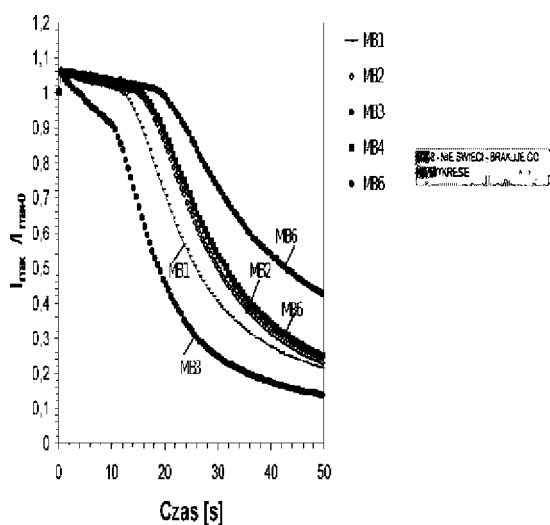
Na podstawie otrzymanych wyników dotyczących monitorowania zmian w intensywności widm luminescencji podczas procesu fotopolimeryzacji kationowej monomeru winylowego (TEGDVE) daje się zaobserwować wspólna tendencja dla wszystkich związków kompleksowych. Mianowicie każdy z badanych związków kompleksowych wykazuje znaczącą zmianę intensywności luminescencji. W każdym przypadku intensywność luminescencji po procesie fotopolimeryzacji była niższa niż przed tym procesem. Jest to wynikiem częściowego rozkładu związku kompleksowego, co jest bezpośrednio powiązane z wydzielaniem się na etapie inicjacji mocnego kwasu protonowego, jakim był w tym przypadku kwas heksafluorofosforanowy (HPF_6). Zmiana pH środowiska na silnie kwaśne, wpływa negatywnie na związki kompleksowe europu(III) znajdujące się w kompozycji polimeryzacyjnej. Generowany mocny kwas protonowy przyczynia się bowiem do rozpadu znacznej części tych związków. W wyniku tego badane związki kompleksowe europu(III) mogą sprawdzić się w roli sensora optycznego służącego do monitorowania pierwszego etapu fotopolimeryzacji kationowej, czyli inicjacji i prawdopodobnie mogą dawać informacje o szybkości generowania kwasu protonowego w trakcie tego procesu, a także mogą dawać informacje o mocy wydzielanych na etapie inicjacji kwasów. W celu potwierdzenia tych hipotez przeprowadzono analizę danych kinetycznych procesu fotopolimeryzacji kationowej.

Podczas monitorowania procesów fotopolimeryzacji monomeru winylowego TEGDVE, stwierdzono znaczący spadek intensywności luminescencji we wszystkich badanych związkach kompleksowych. Największą intensywność fluorescencji po procesie fotopolimeryzacji kationowej monomeru winylowego (TEGDVE) zaobserwowano dla związków MB7 oraz MB12, odpowiednio wynoszące $I(\lambda_{\text{max-After}}) = 2182,87$ [j.w.] co stanowi 55,16% wartości początkowej dla MB7 oraz $I(\lambda_{\text{max-After}}) = 1092,82$ [j.w.] co stanowi 27,48% wartości początkowej dla MB12. Ich struktura charakteryzuje się występowaniem odpowiednio dla MB7 diketonu 4-(4,4,4-trifluoro-3-oksobutanoilo)benzonitrylu (TFFCN) i liganda stabilizującego w postaci 4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyny oraz dla MB12 zawierającego w swej strukturze 4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)-1,3-butanodion (TTFA) oraz ligand 4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)pirydynę. Najmniejszą zmianą intensywności luminescencji charakteryzuje się związek kompleksowy MB7; dla tego ostatniego wartość $I(\lambda_{\text{max-After}}) = 2182,87$ co stanowi około 44,84% wartości początkowej intensywności luminescencji. Oznacza to, że najstabilniejszym związkiem kompleksowym europu(III) jest MB7 zbudowany z diketonu w postaci 4-(4,4,4-trifluoro-3-oksobutanoilo)benzonitrylu (TFFCN) oraz 4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyny.

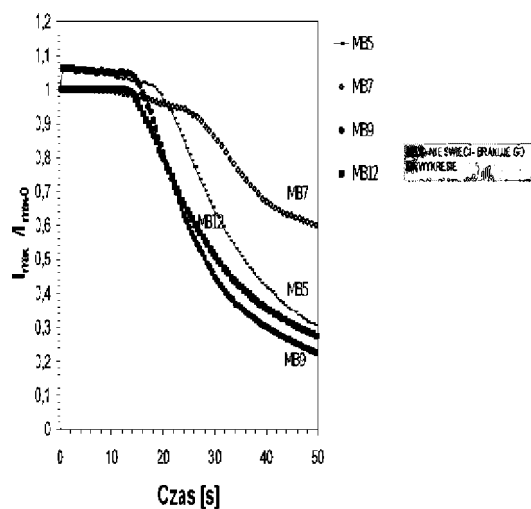
Tabela 11. Informacje dotyczące przebiegu fotopolimeryzacji kationowej monomeru winylowego TEGDVE przy naświetlaniu światłem o długości fali 320 nm.

Związek	$\lambda_{\text{max-B}}$ (before) przed pol.	Intensywność luminescencji dla $\lambda_{\text{max-Before}}$ [j.w.]	$\lambda_{\text{max-A}}$ (after) po pol.	Intensywność luminescencji dla $\lambda_{\text{max-After}}$ [j.w.]	Zmiana intensywności luminescencji $\Delta I =$ $\lambda_{\text{max-Before}} - \lambda_{\text{max-After}}$	Zmiana intensywności lum. wyrażona w [%]
MB1	613,29	3154,11	614,54	679,65	2474,46	78,45
MB2	613,92	2825,78	615,17	654,86	2170,92	76,83
MB3	613,29	2139,11	614,86	294,22	1844,89	86,25
MB4	613,60	2619,22	614,86	655,93	1963,29	74,96
MB5	613,29	2372,56	614,54	725,73	1646,83	69,41
MB6	613,60	2289,11	614,86	976,70	1312,41	57,33
MB7	614,23	3957,66	614,86	2182,87	1774,79	44,84
MB9	614,86	2604,22	615,79	589,63	2014,59	77,36
MB12	612,98	3977,00	612,35	1092,82	2884,18	72,52
MB13	612,35	3136,56	612,66	557,33	2579,23	82,23
MB14	612,35	3451,11	612,66	786,48	2664,63	77,21
MB16	612,04	2343,56	612,35	218,35	2125,21	90,68
MB17	612,35	2914,11	417,98	612,66	2301,45	78,98
MB19	612,66	3383,89	612,98	707,23	2676,66	79,10
MB20	612,66	2510,11	612,98	478,58	2031,53	80,93

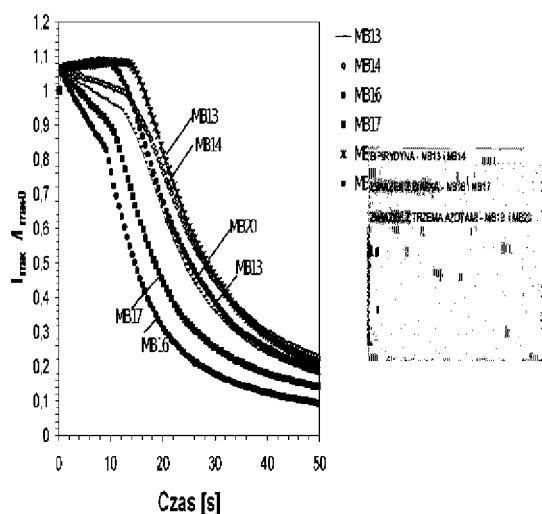
W dalszej kolejności podjęto próbę dopasowania odpowiedniego parametru i tym samym znalezienia sposobu monitorowania procesu fotopolimeryzacji kationowej monomeru winylowego. Do pomiarów wykorzystano diodę UV-LED o długości fali emisji $\lambda_{\max}$ UV-LED = 320 nm. Dioda ta została wybrana jako kompatybilna z charakterystyką absorpcji używanego do badań handlowego fotoinicjatora – heksafluorofosforanu difenyljodoniowego (HIP) oraz badanych związków kompleksowych europu(III). W pierwszej kolejności jako parametr postępu procesu fotopolimeryzacji wykorzystano wskaźnika, którym był znormalizowana intensywność luminescencji ($I_{\max}/I_{\max-0}$) zlokalizowana przy maksimum emisji przy pikie 614 nm. Na podstawie poniższych wykresów można mówić o trwałości badanych związków kompleksowych europu(III) na zmiany środowiska w trakcie fotopolimeryzacji kationowej monomeru TEGDVE. Należy zaznaczyć, że zastosowanie tego parametru nie eliminuje wpływu grubości warstwy pomiarowej na otrzymywane wyniki, dlatego też przy wykorzystaniu tego parametru należy wykonywać wszystkie pomiary w jednym ustawieniu standardowym aparatury pomiarowej.



Wykres 21. Znormalizowana intensywność luminescencji ($I_{\max}/I_{\max-0}$) dla związków kompleksowych europu(III) MB1-MB6 w monomerze TEGDVE, przy naświetlaniu światłem o długości fali 320nm



Wykres 22. Znormalizowana intensywność luminescencji ($I_{\max}/I_{\max-0}$) dla związków kompleksowych europu MB1-MB12 w monomerze TEGDVE, przy naświetlaniu światłem o długości fali 320nm.



Wykres 23. Znormalizowana intensywność luminescencji ($I_{\max}/I_{\max-0}$) dla związków kompleksowych europu(III) MB13-MB20 w monomerze TEGDVE, przy naświetlaniu światłem o długości fali 320nm.

Tabela 12. Parametry uzyskane w trakcie fotopolimeryzacji kationowej w monomerze winylowym (TEGDVE) dla różnych związków kompleksowych europu(III), przy naświetlaniu światłem o długości fali 320 nm.

Związek	Czas indukcji [s]	$I_{\max\text{-before}}$	$I_{\max\text{-after}}$	$ \Delta I_{\max} $	$(dI_0/I_{\max})/dt$
MB1	12,72	3154,11	679,65	2474,4 6	0,116443
MB2	14,67	2825,78	654,86	2170,9 2	0,122151
MB3	10,14	2139,11	294,22	1844,8 9	0,192505
MB4	15,60	2619,22	655,93	1963,2 9	0,114652
MB5	18,15	2372,56	725,73	1646,8 3	0,094860
MB6	20,06	2289,11	976,70	1312,4 1	0,051751
MB7	28,19	3957,66	2182,87	1774,7 9	0,033251
MB8	Brak luminescencji				
MB9	14,08	2604,22	589,63	2014,5 9	0,119175
MB12	13,71	3977,00	1092,82	2884,1 8	0,086602
MB13	12,17	3136,56	557,33	2579,2 3	0,149516
MB14	13,70	3451,11	786,48	2664,6 3	0,113373
MB16	9,11	2343,56	218,35	2125,2 1	0,265545
MB17	10,71	2914,11	612,66	2301,4 5	0,170805
MB19	13,84	3383,89	707,23	2676,6 6	0,139613
MB20	11,60	2510,11	478,58	2031,5 3	0,147828
$ \Delta I_{\max} = I_{\max\text{-before}} - I_{\max\text{-after}}$ – zmiana intensywności luminescencji przy maksimum emisji zlokalizowanym przy 614nm $(dI_0/I_{\max})/dt$ – nachylenie krzywej kinetycznej					

W zależności od rodzaju podstawników, które występują w związkach kompleksowych wykazano, że związki te wykazują zróżnicowaną czułość i stabilność na zmiany jakie zachodzą podczas procesu fotopolimeryzacji kationowej dla monomeru winylowego, co można stwierdzić za pomocą zmienności parametru $(I_{\max}/I_0)$. Aby porównać w sposób ilościowy jaki rodzaj ligandów w związkach kompleksowych wpływa na ich wrażliwość, zdefiniowano względną czułość otrzymanych związków wykorzystując parametr S (ang. *Sensitivity*).

$$S = \frac{\left(\frac{I_{\max}}{I_0}\right)_{\text{koncowe}} - \left(\frac{I_{\max}}{I_0}\right)_{\text{pocz.}}}{\left(\frac{I_{\max}}{I_0}\right)_{\text{pocz.}}} \cdot 100\%$$

$(I_{max}/I_0)_{końcowe}$ – wartość (I_{max}/I_0) dla kompozycji po procesie fotopolimeryzacji, $(I_{max}/I_0)_{pocz.}$ – wartość (I_{max}/I_0) dla świeżej kompozycji przed procesem fotopolimeryzacji.

Wykonano analizę czułości otrzymanych związków kompleksowych europu(III). Poniżej przedstawione są związki kompleksowe ułożone w kolejności rosnącej, od najmniej do tych najbardziej stabilnych związków. Wprowadzono dodatkowo parametr względnej czułości ($S_{wzgl.}$), który definiowany jest jako stosunek wartości czułości danego związku kompleksowego europu(III) do wartości najbardziej czułego związku. Wszystkie związki podzielono na 3 serie tak, aby móc porównywać między sobą wpływ budowy danego związku kompleksowego na czułość. Zestawienie uzyskanych danych przedstawiono w ujęciu tabelarycznym poniżej. Dodatkowo poniżej zestawiono w tabeli 13 wartości czułości związków kompleksowych europu podzielonych na dwie grupy w zależności od występującego liganda stabilizującego. Dzięki poniższej tabeli obserwuje się wpływ tego liganda na czułość związków. Zaobserwowano analogiczną tendencję iż najbardziej czułe są związki kompleksowe, w których jako ligand stabilizujący została zastosowana 4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna.

Analiza wartości czułości związków kompleksowych europu(III) prowadzi do wniosku, że korzystnie jest wprowadzić do struktury ligandu diketonowego dodatkowe ugrupowania elektronodonorowe, gdyż układy z tego typu pochodnymi diketonu (MB6, MB3) wykazują najwyższą czułość.

Wprowadzenie zaś podstawnika elektrono-akceptorowego obniża czułość, jak to zaobserwowano w przypadku związku kompleksowego MB7.

Tabela 13. Wpływ liganda stabilizującego na czułość związków kompleksowych europu(III).

ZWIĄ-ZEK	LIGAND DIKETONOWY	LIGAND STABILIZUJĄCY	CZUŁOŚĆ [%]	CZUŁOŚĆ WZGLĘDNA
SERIA I				
MB1	4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dion (TFN)	4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna	39,22	0,78
MB2	4,4,4-trifluoro-1-fenylbutano-1,3-dion (TFF)		38,38	0,77
MB3	4,4,4-trifluoro-1-(4-metoksy-fenyl)butano-1,3-dion (TFFOMe)		44,66	0,89
MB4	4,4,4-trifluoro-1-(4-fluorofenyl)butano-1,3-dion (TFFF)		42,00	0,84
MB5	1-(4-chlorofenyl)-4,4,4-trifluorobutano-1,3-dion (TFFCl)		42,16	0,84
MB6	4,4,4-trifluoro-1-(p-tolueno)butano-1,3-dion (TFFMe)		50,00	1,00
MB7	4-(4,4,4-trifluoro-3-oksobutanoilo)-benzonitryl (TFFCN)		32,69	0,65
MB9	4,4,4-trifluoro-1-(2-furylo)butano-1,3-dion (TFFur)		34,62	0,69
MB12	4,4,4-trifluoro-1-(2-tienyl)-1,3-butanodion (TTFA)		2,97	0,06
SERIA II				
MB1	4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dion (TFN)	4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna	39,22	1,00
MB14		2,2'-bipirydyna	12,71	0,32
MB17		2-(2-pirydylo)-1,3-benzotiazol	10,37	0,26
MB20		2-(2-pirydylo)imidazo[1,2-a]pirydyna	18,24	0,47
SERIA III				
MB2	4,4,4-trifluoro-1-fenylbutano-1,3-dion (TFF)	4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna	38,38	1,00
MB13		2,2'-bipirydyna	9,16	0,24
MB16		2-(2-pirydylo)-1,3-benzotiazol	8,82	0,23
MB19		2-(2-pirydylo)imidazo[1,2-a]pirydyna	15,45	0,40

Przykład 7. Badania przydatności związków kompleksowych europu(III) do roli optycznych sensorów chemicznych w procesach fotopolimeryzacji rodnikowej

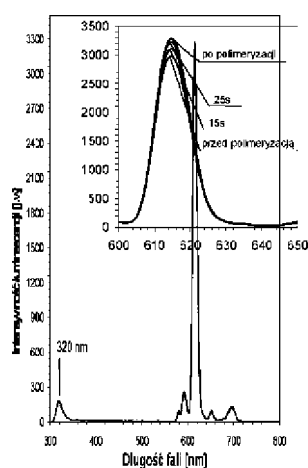
Przeprowadzone zostały również badania związków kompleksowych europu(III) sprawdzające ich przydatność do roli optycznych sensorów chemicznych w procesie fotopolimeryzacji, która zachodzi z mechanizmem rodnikowym. Do roli fotoinicjatora polimeryzacji rodnikowej zastosowano związek, którym był 2,2-dimetoksy-2-fenylacetofenon (OMEGA – Sigma Aldrich). Zachowanie się badanych związków kompleksowych europu(III) sprawdzono w środowisku monomeru akrylowego, którym był TMPTA – triakrylan trimetylopropanu. Monitorowanie procesu fotopolimeryzacji zachodzącej z mechanizmem rodnikowym przeprowadzono wykorzystując światło UV o długości fali 320 nm dla wszystkich związków kompleksowych europu MB1-MB20 w monomerze akrylowym (TMPTA). W tym celu zostały przygotowane roztwory, które składały się ze związków kompleksowych o stężeniach molowych w zakresie $1,06 \cdot 10^{-5}$ – $9,65 \cdot 10^{-6}$ mol/dm³ co stanowiło 0,1% wag. w stosunku do całej mieszaniny oraz z fotoinicjatora, który stanowił związek OMEGA o stężeniu wagowym w monomerze wynoszącym 1%. Wykonano analizę zmian intensywności widm luminescencji dla 15 związków kompleksowych europu (MB1-MB20) w kompozycji podczas prowadzenia procesu fotopolimeryzacji zachodzącej z mechanizmem rodnikowym monomeru akrylowego TMPTA. W trakcie naświetlania związków kompleksowych europu(III) zaobserwowano, że wykazywały one emisję w zakresie 612–616 nm. Na podstawie **Wykresów 24–38** przedstawiających zależność zmiany intensywności luminescencji od długości fali, można stwierdzić, że najwyższą intensywność luminescencji po procesie polimeryzacji w monomerze akrylowym (TMPTA) osiąga związek MB14 (3953,06 [j.w]) oraz MB6 (3600,25 [j.w]). Z kolei związkiem, który cechuje się najniższą wartością intensywności luminescencji po procesie polimeryzacji jest MB2 (328,85 [j.w]), który w swojej strukturze posiada 4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)pirydynę jako ligand stabilizujący oraz diketon 4,4,4-trifluoro-1-fenyl-butano-1,3-dion (TFF). Pośród przebadanych związków kompleksowych europu(III) 7 związków (MB2, MB3, MB4, MB7, MB9, MB11) wykazuje bardzo znikome przesunięcie pasma luminescencji przy 614 nm wynoszące jedynie 0,31 [nm]. Pozostałe związki kompleksowe europu(III) nie wykazują żadnego przesunięcia się widma luminescencji podczas procesu fotopolimeryzacji monomeru akrylowego TMPTA. Z tego względu zrodziła się idea przebadania otrzymanych związków kompleksowych jako znaczników wewnętrznych służących do określania grubości powłok polimerowych. W poniższej **Tabeli 14** zostały zestawione najważniejsze parametry zarejestrowanego pasma luminescencji przy maksimum emisji.

Tabela 14. Najważniejsze parametry odczytane na podstawie zarejestrowanych widm luminescencji w monomerze TMPTA.

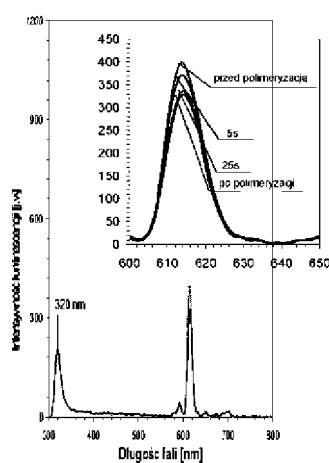
Związek kompleksowy	Intensywność fluorescencji dla $\lambda_{\text{max-Before}}$ [j.w.]	$\lambda_{\text{max-B}}$ (before) przed polim	Intensywność fluorescencji dla $\lambda_{\text{max-After}}$ [j.w.]	$\lambda_{\text{max-A}}$ (after) po polim.	$\Delta\lambda_{\text{max}}$ [nm]	Zmiana intensywności luminescencji $ \Delta I = \lambda_{\text{max-Before}} - \lambda_{\text{max-After}}$	Zmiana intensywności luminescencji wyrażona w [%]
MB1	2978,11	614,54	3271,67	614,5 ₄	0,00	293,56	9,86
MB2	399,33	613,92	328,85	614,2 ₃	0,31	70,48	17,65
MB3	1798,44	613,29	1899,06	613,6 ₀	0,31	100,62	-5,59
MB4	1782,22	614,23	1557,65	614,5 ₄	0,31	224,57	12,60
MB5	1724,33	615,48	1762,35	615,4 ₈	0,00	38,02	2,20
MB6	3300,56	615,79	3600,25	615,7 ₉	0,00	299,69	9,08
MB7	1700,22	616,11	2154,93	615,7 ₉	0,31	-454,71	26,74
MB9	3562,33	614,23	3124,31	614,5 ₄	0,31	438,02	12,30

MB12	1812,44	615,48	1778,32	615,48	0,00	34,12	1,88
MB13	1681,22	612,66	1724,10	612,66	0,00	42,88	2,55
MB14	3703,44	612,66	3953,06	612,66	0,00	249,62	6,74
MB16	3693,89	612,98	3467,74	612,98	0,00	226,15	6,12
MB17	2644,11	612,98	2726,46	612,98	0,00	82,35	3,11
MB19	2765,00	612,66	2797,97	612,66	0,00	32,97	1,19
MB20	2255,22	612,66	2429,14	612,66	0,00	173,92	7,71

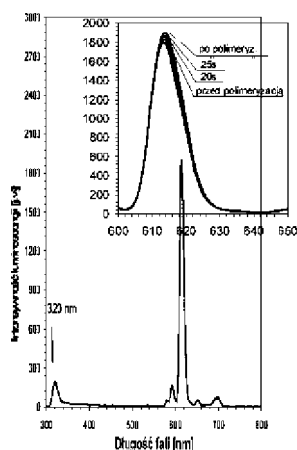
ΔI - Zmiana intensywności luminescencji w maksimum emisji 614nm – wartość ujemna oznacza że nastąpił wzrost intensywności luminescencji po procesie fotopolimeryzacji



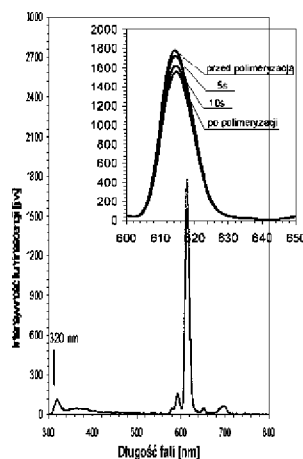
Wykres 24. Zmiany intensywności luminescencji od długości fali dla MB1 w monomerze TMPTA przy naświetlaniu światłem o długości fali 320nm.



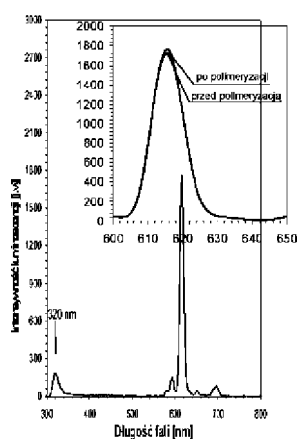
Wykres 25. Zmiany intensywności luminescencji od długości fali dla MB2 w monomerze TMPTA przy naświetlaniu światłem o długości fali 320nm.



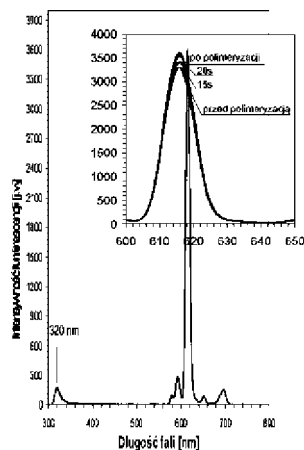
Wykres 26. Zmiany intensywności luminescencji od długości fali dla MB3 w monomerze TMPTA przy naświetlaniu światłem o długości fali 320nm.



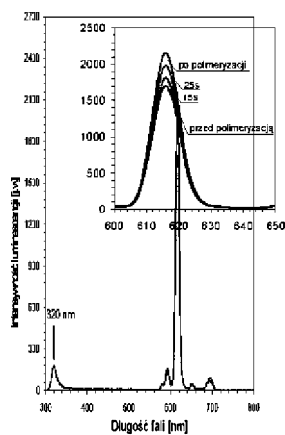
Wykres 27. Zmiany intensywności luminescencji od długości fali dla MB4 w monomerze TMPTA przy naświetlaniu światłem o długości fali 320nm.



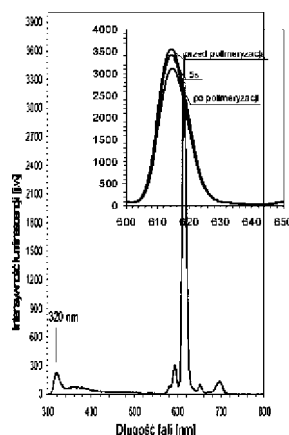
Wykres 28. Zmiany intensywności luminescencji od długości fali dla MB5 w monomerze TMPTA przy naswietlaniu światłem o długości fali 320nm.



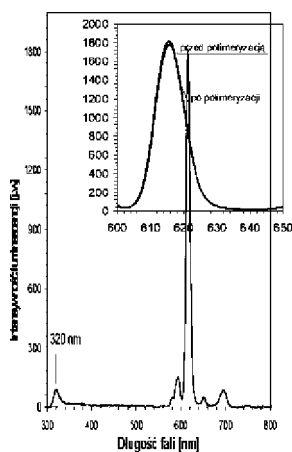
Wykres 29. Zmiany intensywności luminescencji od długości fali dla MB6 w monomerze TMPTA przy naswietlaniu światłem o długości fali 320nm.



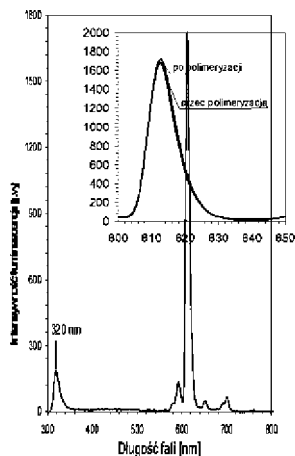
Wykres 30. Zmiany intensywności luminescencji od długości fali dla MB7 w monomerze TMPTA przy naswietlaniu światłem o długości fali 320nm.



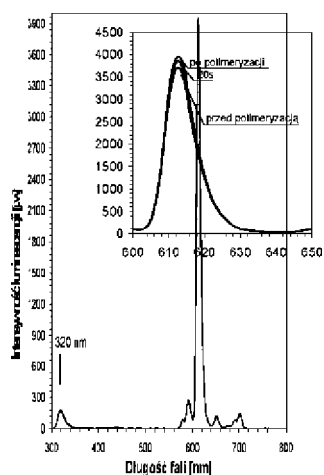
Wykres 31. Zmiany intensywności luminescencji od długości fali dla MB9 w monomerze TMPTA przy naswietlaniu światłem o długości fali 320nm.



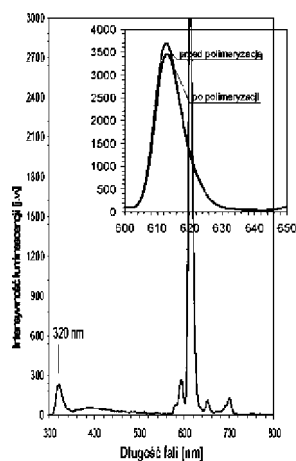
Wykres 32. Zmiany intensywności luminescencji od długości fali dla MB12 w monomerze TMPTA przy naswietlaniu światłem o długości fali 320nm



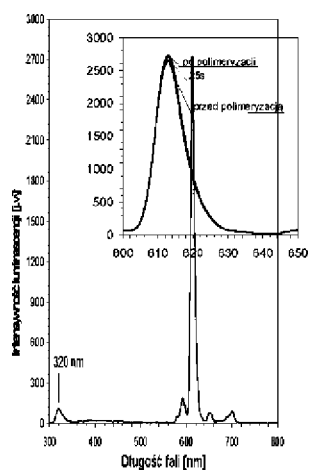
Wykres 33 Zmiany intensywności luminescencji od długości fali dla MB13 w monomerze TMPTA przy naswietlaniu światłem o długości fali 320nm.



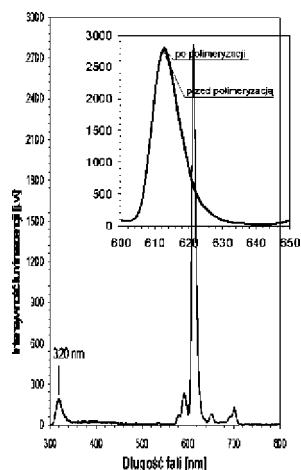
Wykres 34. Zmiany intensywności luminescencji od długości fali dla MB14 w monomerze TMPTA przy naświetlaniu światłem o długości fali 320nm.



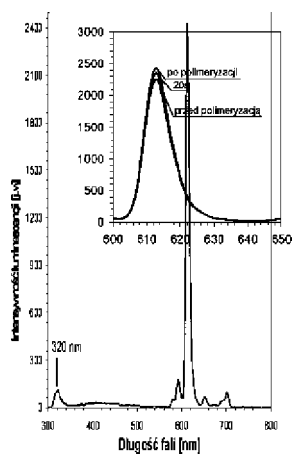
Wykres 35. Zmiany intensywności luminescencji od długości fali dla MB16 w monomerze TMPTA przy naświetlaniu światłem o długości fali 320nm.



Wykres 36. Zmiany intensywności luminescencji od długości fali dla MB17 w monomerze TMPTA przy naświetlaniu światłem o długości fali 320nm.



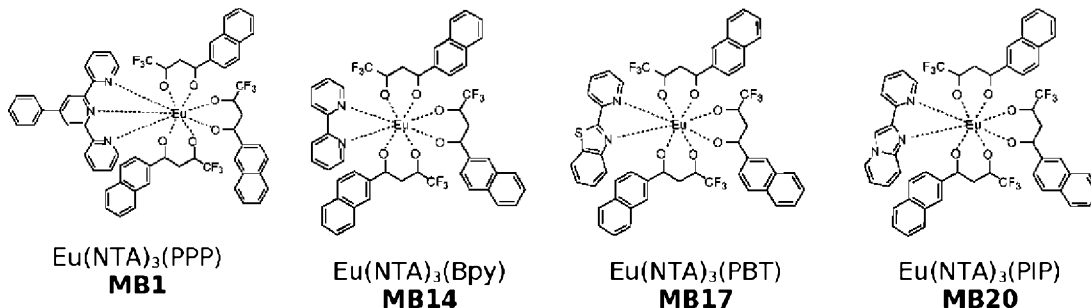
Wykres 37. Zmiany intensywności luminescencji od długości fali dla MB19 w monomerze TMPTA przy naświetlaniu światłem o długości fali 320nm.



Wykres 38. Zmiany intensywności luminescencji od długości fali dla MB20 w monomerze TMPTA przy naświetlaniu światłem o długości fali 320nm.

Wpływ grubości kompozycji polimerowych na proces fotopolimeryzacji rodnikowej.

Przeprowadzono badania, umożliwiające sprawdzenie wpływu grubości kompozycji polimerowych w trakcie fotopolimeryzacji rodnikowej na intensywność luminescencji wybranych związków kompleksowych europu(III). Wytypowano 4 związki kompleksowe europu(III) do badań dotyczących grubości warstwy kompozycji, każdy z wybranych związków reprezentował daną serię związków.



Pierwszym związkiem wykorzystanym do tej analizy był związek kompleksowy MB1, zawierający w swojej budowie 4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)pirydynę. Na poniższych **Wykresach 39–56** przedstawione zostały zależności intensywności luminescencji przed procesem fotopolimeryzacji od długości fali dla różnych grubości kompozycji oraz zależność intensywności luminescencji po procesie fotopolimeryzacji od długości fali dla różnych grubości kompozycji. W celu przygotowywania precyzyjnych warstw o ściśle zdefiniowanej grubości powłoki wykorzystano śrubę mikrometryczną.

Kolejnym związkiem wytypowanym do badań nad grubością warstwy otrzymanych kompozycji był związek kompleksowy MB14. Jego budowa charakteryzuje się zawartością podstawnika diketonowego z ugrupowaniem naftylowym, sprzężonego z ligandem stabilizującym, którym była 2,2'-bipirydyna. Trzecim związkiem wytypowanym do badań nad grubością warstwy otrzymanych kompozycji był związek kompleksowy MB17. Jego budowa charakteryzuje się zawartością podstawnika diketonowego oraz obecnością ligandu stabilizującego, którym był 2-(2-pirydylo)-1,3-benzotiazol. Ostatnim związkiem wytypowanym do badań nad grubością warstwy otrzymanych kompozycji był związek kompleksowy MB20. Jego budowa charakteryzuje się zawartością liganda stabilizującego, którym była 2-(2-pirydylo)imidazo[1,2-a]pirydyna.

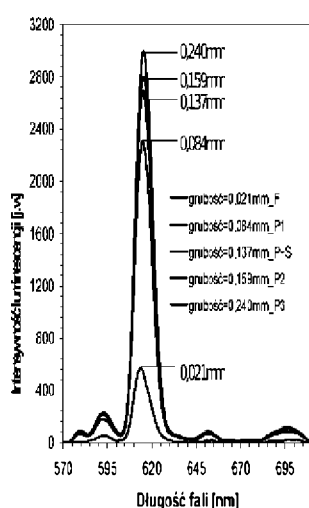
Na podstawie otrzymanych wyników można zaobserwować, że zachowany jest ten sam trend podczas wykonywanych pomiarów. Mianowicie związki kompleksowe europu(III) wykazują stabilność i mogą służyć jako znaczniki wewnętrzne, ponieważ niezależnie od tego czy przedstawione powyżej widma są przed procesem fotopolimeryzacji, czy też po procesie fotopolimeryzacji, trend jest zachowany. Otrzymane związki kompleksowe europu(III) wykazują potencjalne zastosowanie jako sondy wewnętrzne. Mogą być one stosowane jako odnośniki ze względu na stabilność luminescencji w trakcie fotopolimeryzacji rodnikowej oraz brak przesuwu widma luminescencji w trakcie procesu.

Tabela 15. Najważniejsze parametry związane z pomiarami grubości.

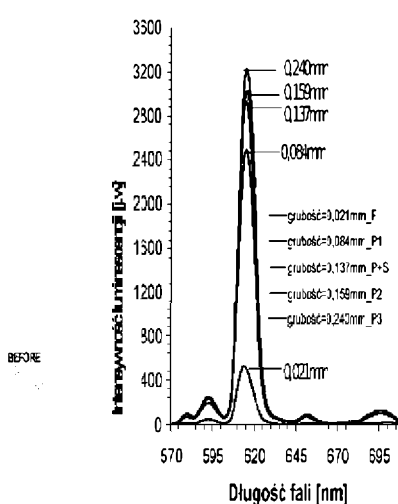
Oznaczenie próbki	Grubość próbki [nm]	λ_{max} BEFORE przed polim. [nm]	I_{lum} dla $\lambda_{\text{max-BEFORE}}$ [j.w.]	λ_{max} AFTER po polim. [nm]	I_{lum} dla $\lambda_{\text{max-AFTER}}$ [j.w.]	$ \Delta\lambda_{\text{max}} $ [nm]	$ \Delta I_{\text{max}} $ [j.w.]	Zmiana intensywności luminescencji [%]
MB1-F	0,021	613,60	569,56	613,92	518,47	0,32	51,09	8,97
MB1-S1	0,063	614,23	1879,78	614,54	2003,57	0,31	123,79	6,59
MB1-P1	0,084	614,86	2312,00	615,17	2489,85	0,31	177,85	7,69
MB1-S2	0,109	614,86	2380,00	615,17	2613,33	0,31	233,33	9,80
MB1-P+S	0,137	614,86	2697,22	615,17	2928,38	0,31	231,16	8,57
MB1-P2	0,159	615,48	2800,22	615,48	3028,81	0	228,59	8,16
MB1-S3	0,173	615,48	2876,33	615,48	3138,09	0	261,76	9,10
MB1-S4	0,224	615,48	2959,22	615,48	3206,20	0	246,98	8,35
MB1-P3	0,240	615,48	2996,33	615,48	3222,52	0	226,19	7,55
MB14-F	0,009	612,98	213,89	613,29	140,56	0,31	73,33	34,28
MB14-P1	0,084	612,98	922,67	612,98	929,36	0	6,69	0,73
MB14-P+S	0,134	612,98	1196,00	612,98	1248,92	0	52,92	4,42

MB14-P2	0,164	612,98	1392,89	612,98	1494,12	0	101,23	7,27
MB14-P3	0,245	612,98	1679,78	612,98	1828,62	0	148,84	8,86
MB14-P4	0,317	613,29	1977,33	612,98	2081,79	0,31	104,46	5,28
MB17-F	0,009	612,35	359,22	612,66	246,58	0,31	112,64	31,36
MB17-S1	0,059	612,35	888,11	612,66	874,07	0,31	14,04	1,58
MB17-P1	0,083	612,66	1300,78	612,98	1387,34	0,32	86,56	6,65
MB17-S2	0,110	612,66	1142,89	612,66	1176,96	0	34,07	2,98
MB17-P2	0,158	612,66	1920,11	612,66	1980,35	0	60,24	3,14
MB17-S4	0,219	612,98	1277,22	612,98	1369,64	0	92,42	7,24
MB17-P3	0,239	612,66	2041,33	612,66	2140,87	0	99,54	4,88
MB17-P4	0,313	612,66	2270,00	612,98	2234,66	0,32	35,34	1,56
MB20-F	0,0080	612,66	340,67	612,98	165,21	0,32	175,46	51,50
MB20-S1	0,0615	612,35	1035,67	612,66	817,54	0,31	218,13	21,06
MB20-P1	0,0835	612,35	1552,44	612,35	1426,75	0	125,69	8,10
MB20-S2	0,1095	612,66	1267,00	612,66	1377,31	0	110,31	8,71
MB20-P+S	0,1380	612,66	1514,56	612,66	1600,18	0	85,620	5,65
MB20-S3	0,1715	612,66	2007,33	612,66	2199,13	0	191,80	9,55
MB20-P3	0,2350	612,66	1760,78	612,66	1944,22	0	183,44	10,42
MB20-P4	0,3175	612,66	2144,56	612,66	2414,79	0	270,23	12,60
$\lambda_{\text{max-BEFORE}}$ - dla widma emisji przed fotopolimeryzacją rodnikowej $\lambda_{\text{max-AFTER}}$ - dla widma emisji po procesie fotopolimeryzacji rodnikowej I_{lum} dla $\lambda_{\text{max-BEFORE}}$ - Intensywność luminescencji przy maksimum widma emisji dla $\lambda_{\text{max-BEFORE}}$ I_{lum} dla $\lambda_{\text{max-AFTER}}$ - Intensywność luminescencji przy maksimum widma emisji dla $\lambda_{\text{max-AFTER}}$ $ \Delta\lambda_{\text{max}} $ - zmiana położenia widma luminescencji w maksimum emisji przed i po procesie fotopolimeryzacji rodnikowej $ \Delta I_{\text{max}} $ - zmiana intensywności widma luminescencji w maksimum emisji przed i po procesie fotopolimeryzacji rodnikowej								

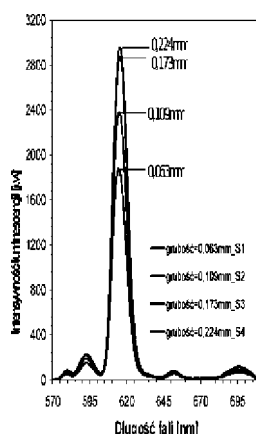
Przedstawione powyżej związki kompleksowe MB1, MB14, MB17 oraz MB20 jak i wszystkie pozostałe, które wykazują małą zmienność parametru intensywności luminescencji w maksimum emisji 614 nm w trakcie procesów fotopolimeryzacji rodnikowej lub innej na przykład tiol-ene (czego dotyczy przykład poniżej), mogą być dodawane do różnych kompozycji, ponieważ po nałożeniu próbki oraz zmierzeniu jej luminescencji zyskuje się informacje o grubości jej powłoki bez wykonywania pomiaru grubości specjalistycznymi urządzeniami. Kolejnym zastosowaniem wyżej przedstawionych związków kompleksowych europu(III) jest ich wykorzystanie jako znaczniki wewnętrzne przeznaczone dla sond organicznych w celu uniezależnienia pomiaru od grubości próbki.



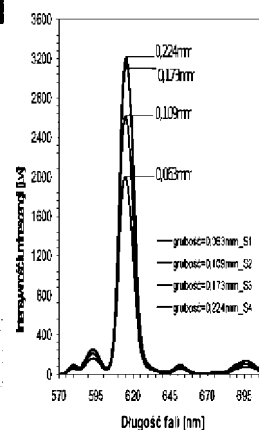
Wykres 39. Zależność intensywności luminescencji od długości fali dla różnych grubości kompozycji z MB1 przed procesem fotopolimeryzacji rodnikowej.



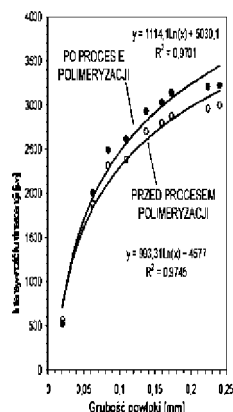
Wykres 40. Zależność intensywności luminescencji od długości fali dla różnych grubości kompozycji z MB1 po procesie fotopolimeryzacji rodnikowej.



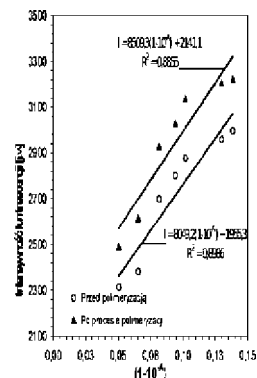
Wykres 41. Zależność intensywności luminescencji od długości fali dla różnych grubości z MB1 przed procesem fotopolimeryzacji rodnikowej przy naswietlaniu światłem o długości fali 320 nm.



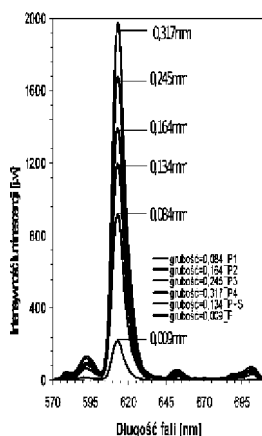
Wykres 42. Zależność intensywności luminescencji od długości fali dla różnych grubości z MB1 po procesie fotopolimeryzacji rodnikowej przy naswietlaniu światłem o długości fali 320 nm.



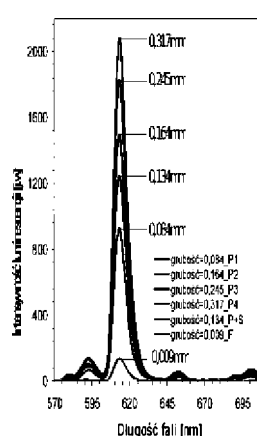
Wykres 43. Zależność intensywności luminescencji od grubości powłoki dla związku kompleksowego europu(III) MB1 sprzężonego z 4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyną przed i po procesie fotopolimeryzacji rodnikowej przy naswietlaniu diodą światłem o długości fali 320 nm.



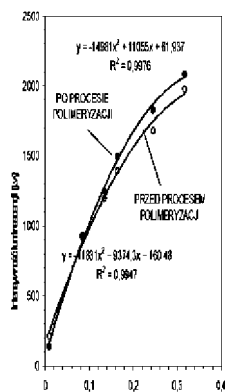
Wykres 44. Zależność intensywności luminescencji od $1 \cdot 10^{-4}$ dla związku kompleksowego europu(III) MB1 przed i po procesie fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru TMPTA przy naswietlaniu diodą światłem o długości fali 320 nm.



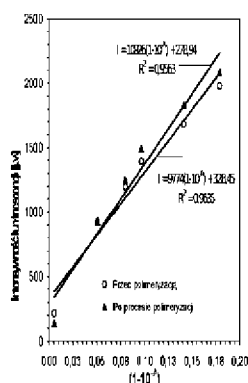
Wykres 45. Zależność intensywności luminescencji od długości fali dla różnych grubości kompozycji z MB14 sprzężonego z 2,2'-bipirydyną przed procesem fotopolimeryzacji rodnikowej.



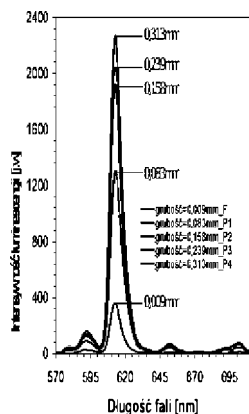
Wykres 46. Zależność intensywności luminescencji od długości fali dla różnych grubości kompozycji z MB14 sprzężonego z 2,2'-bipirydyną po procesie fotopolimeryzacji rodnikowej.



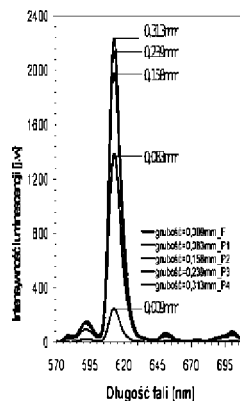
Wykres 47. Zależność intensywności luminescencji od grubości powłoki dla związku kompleksowego europu(III) MB14 sprężonego z 2,2'-bipirydyną przed i po procesie fotopolimeryzacji rodnikowej przy naświetlaniu diodą światłem o długości fali 320nm.



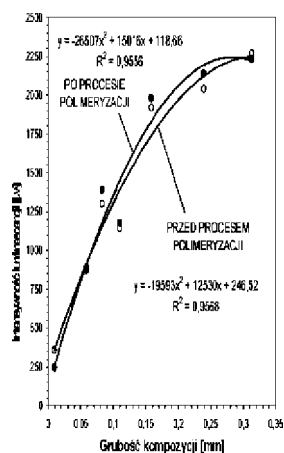
Wykres 48. Zależność intensywności luminescencji od $1-10^{-4}$ dla związku kompleksowego europu(III) MB14 sprężonego z 2,2'-bipirydyną przed i po procesie fotopolimeryzacji rodnikowej przy naświetlaniu diodą światłem o długości fali 320nm.



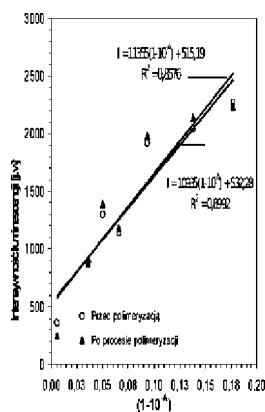
Wykres 49. Zależność intensywności luminescencji od długości fali dla różnych grubości kompozycji z MB17 przed procesem fotopolimeryzacji rodnikowej przy naświetlaniu światłem o długości fali 320 nm.



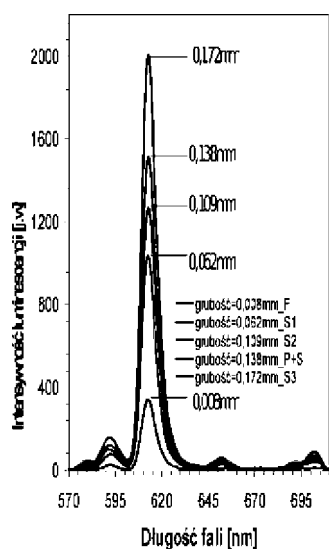
Wykres 50. Zależność intensywności luminescencji od długości fali dla różnych grubości kompozycji z MB17 po procesie fotopolimeryzacji rodnikowej przy naświetlaniu światłem o długości fali 320 nm.



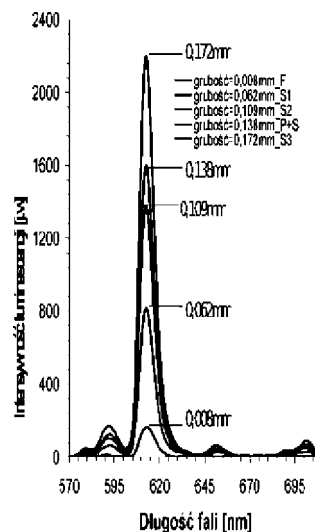
Wykres 51. Zależność intensywności luminescencji od grubości powłoki dla związku kompleksowego europu(III) MB17 sprężonego z 2-(2-pirydylo)-1,3-benzotiazolem przed i po procesie fotopolimeryzacji rodnikowej przy naświetlaniu diodą światłem o długości fali 320 nm.



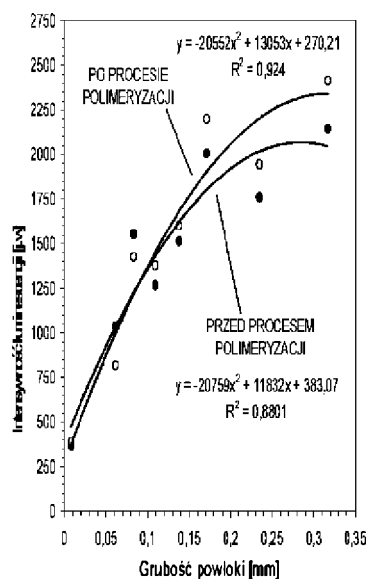
Wykres 52. Zależność intensywności luminescencji od $1-10^{-4}$ dla związku kompleksowego europu(III) MB17 sprężonego z 2-(2-pirydylo)-1,3-benzotiazolem przed i po procesie fotopolimeryzacji rodnikowej przy naświetlaniu diodą światłem o długości fali 320 nm.



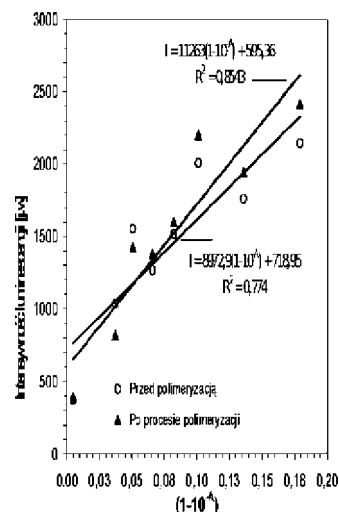
Wykres 53. Zależność intensywności luminescencji od długości fali dla różnych grubości kompozycji z MB20 sprzężonego z 2-(2-pirydylo)imidazo[1,2-a]pirydyną przed procesem fotopolimeryzacji rodnikowej przy naświetlaniu diodą światłem o długości fali 320 nm.



Wykres 54. Zależność intensywności luminescencji od długości fali dla różnych grubości kompozycji z MB20 sprzężonego z 2-(2-pirydylo)imidazo[1,2-a]pirydyną po procesie fotopolimeryzacji rodnikowej przy naświetlaniu diodą światłem o długości fali 320 nm.



Wykres 55. Zależność intensywności luminescencji od grubości powłoki dla związku kompleksowego europu(III) MB20 sprzężonego z 2-(2-pirydylo)imidazo[1,2-a]pirydyną przed procesem fotopolimeryzacji rodnikowej przy naświetlaniu diodą światłem o długości fali 320 nm.



Wykres 56. Zależność intensywności luminescencji od $1 \cdot 10^{-4}$ dla związku kompleksowego europu(III) MB20 sprzężonego z 2-(2-pirydylo)imidazo[1,2-a]pirydyną przed procesem fotopolimeryzacji rodnikowej

Badanie przydatności wybranych związków kompleksowych europu (III) do roli sensorów grubości

Do badań przydatności wyselekcjonowanych związków kompleksowych europu(III) jako sensorów grubości przeprowadzono serię pomiarów z wykorzystaniem technologii FPT przy naświetlaniu układu pomiarowego diodą UV-LED emitującą promieniowanie o długości fali $\lambda_{\max} = 320$ nm. Wykonane badania pozwoliły na wykreślenie prostej odzwierciedlającej zależność pomiędzy grubością próbki powłoki polimerowej a intensywnością luminescencji związków kompleksowych, jaką one emitują. Dodatkowo dokonane pomiary pozwoliły na przeprowadzenie korelacji między grubością powłoki polimerowej a luminescencją sensora z uwzględnieniem poziomu absorpcji dla badanego związku kompleksowego w monomerze TMPTA i opierając się na prawie Lamberta-Beera wykreślono krzywą zależności pomiędzy $1 - 10^{-A}$ a intensywnością emisji metalu.

$$I_{lum} = k \cdot \Delta I_{\lambda} \cdot \varphi_f$$

$$I_{lum} - \text{intensywność luminescencji}$$

k – *constans* – określa straty światła i luminescencji podczas punkowego naświetlania próbki, w niezmiennym położeniu układu pomiarowego, w jakim były wykonywane badania, który był standardowy i nie zmieniał się w trakcie serii pomiarów

φ_f – *constans* – wydajność kwantowa fluorescencji

ΔI_{λ} – zmiana intensywności absorpcji

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

I_0 – intensywność światła padającego na próbkę

$$I_{\lambda} = I_0 \cdot 10^{-A}$$

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

$$I_{\lambda} = k \cdot I_0 \cdot (1 - 10^{-A}) \cdot \varphi_f$$

$$I_{\lambda} = k \cdot I_0 \cdot (1 - 10^{-\varepsilon \cdot b \cdot c}) \cdot \varphi_f$$

ε – ekstynkcyjność mierzona dla związku kompleksowego europu(III) w monomerze przy długo-

ści fali wzbudzenia $\lambda_{\max} = 320$ nm; $[\frac{dm^3}{mol \cdot cm}]$

b – grubość warstwy powłoki polimerowej [cm]

c – stężenie związku kompleksowego europu(III) w próbce polimeryzującej $[\frac{mol}{dm^3}]$

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

Przykład 8. Badania przydatności związków kompleksowych europu(III) do roli optycznych sensorów chemicznych w procesach 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 europu(III). Proces fotopolimeryzacji tiol-en prowadzono przy wykorzystaniu diody UV-LED emitującej promieniowanie o maksymalnej długości fali równej 320 nm. Pomiary dokonywane były w stałych, stacjonarnych warunkach, w temperaturze 25°C.

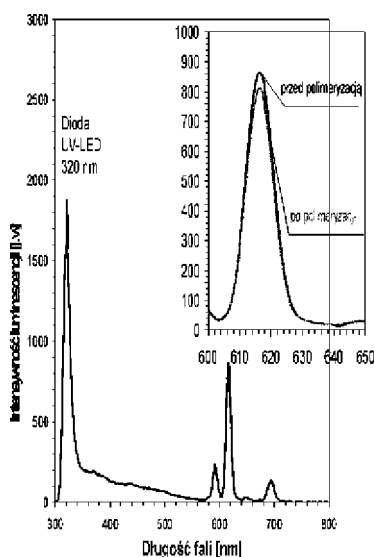
Na poniższych wykresach zostały przedstawione widma emisji przed i po procesie polimeryzacji rodnikowej monomeru akrylowego dla wybranych związków kompleksowych europu(III). Analizując otrzymane dane (**Wykresy 57–62**) można zaobserwować, że widma emisji przed i po procesie polimeryzacji tiol-en są bardzo podobne. Emisja pochodząca od metalu europu w związku kompleksowym przed fotopolimeryzacją tiol-en niemalże nakrywa się na emisję zarejestrowaną po procesie fotopolimeryzacji. Z powyższych danych można wywnioskować, że większość przebadanych związków, ze

względnie na niewielką zmienność intensywności luminescencji nadaje się do wykorzystania jako sensory grubości powłok polimerowych również w procesach polimeryzacji tiol-en.

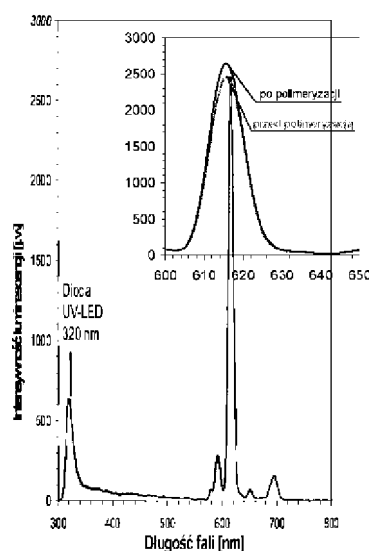
Tabela 16. Najważniejsze dane dotyczące polimeryzacji tiol-en badanych związków kompleksowych

Akronim	$\lambda_{\text{max-BEFORE}}$ przed polim. [nm]	$I_{\text{Lum.}}$ dla $\lambda_{\text{max-BEFORE}}$ [j.w.]	$\lambda_{\text{max-AFTER}}$ po polim. [nm]	$I_{\text{Lum.}}$ dla $\lambda_{\text{max-AFTER}}$ [j.w.]	$ \Delta\lambda_{\text{max}} $ [nm]	$ \Delta I_{\text{max}} $ [j.w.]	Zmiana intensywności luminescencji [%]
MB2	616,42	866	616,42	812	0	54	6,24
MB5	615,79	2456	615,48	2645	0,31	189	19,91
MB6	616,42	758	616,10	712	0,32	46	6,07
MB9	615,48	2496	615,48	2578	0	82	3,29
MB12	615,79	2625	615,48	2543	0,31	82	3,12
MB14	612,35	2406	612,97	2409	0,62	3	0,12

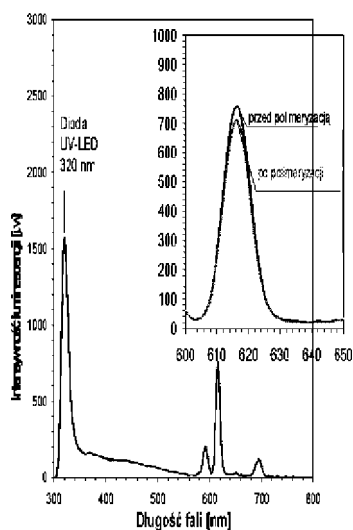
$\lambda_{\text{max-BEFORE}}$ - dla widma emisji przed fotopolimeryzacją tiol-en
 $\lambda_{\text{max-AFTER}}$ - dla widma emisji po procesie fotopolimeryzacji tiol-en
 $I_{\text{Lum.}}$ dla $\lambda_{\text{max-BEFORE}}$ - Intensywność luminescencji przy maksimum widma emisji dla $\lambda_{\text{max-BEFORE}}$
 $I_{\text{Lum.}}$ dla $\lambda_{\text{max-AFTER}}$ - Intensywność luminescencji przy maksimum widma emisji dla $\lambda_{\text{max-AFTER}}$
 $|\Delta\lambda_{\text{max}}|$ - zmiana położenia widma luminescencji w maksimum emisji przed i po procesie fotopolimeryzacji tiol-en
 $|\Delta I_{\text{max}}|$ - zmiana intensywności widma luminescencji w maksimum emisji przed i po procesie fotopolimeryzacji tiol-en



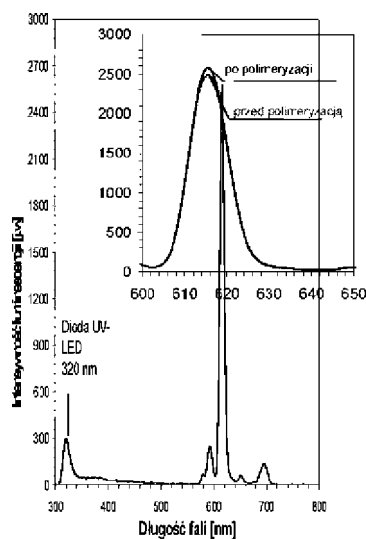
Wykres 57. Zależność intensywności luminescencji przed i po procesie polimeryzacji dla sensora MB2 w monomerze TMPTA/MERCAPTO w trakcie fotopolimeryzacji tiol-en przy naświetlaniu światłem o długości fali 320 nm.



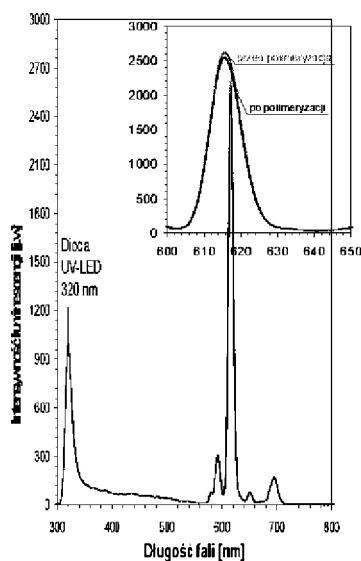
Wykres 58. Zależność intensywności luminescencji przed i po procesie polimeryzacji dla sensora MB5 w monomerze TMPTA/MERCAPTO w trakcie fotopolimeryzacji tiol-en przy naświetlaniu światłem o długości fali 320 nm.



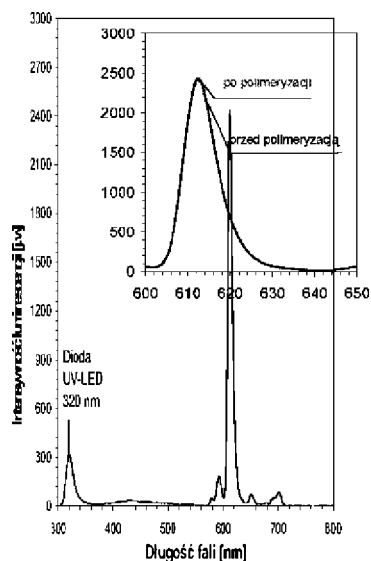
Wykres 59. Zależność intensywności luminescencji przed i po procesie polimeryzacji dla sensora MB6 w monomerze TMPTA/MERCAPTO w trakcie fotopolimeryzacji tiol-en przy naświetlaniu światłem o długości fali 320 nm.



Wykres 60. Zależność intensywności luminescencji przed i po procesie polimeryzacji dla sensora MB9 w monomerze TMPTA/MERCAPTO w trakcie fotopolimeryzacji tiol-en przy naświetlaniu światłem o długości fali 320 nm.



Wykres 61. Zależność intensywności luminescencji przed i po procesie polimeryzacji dla sensora MB12 w monomerze TMPTA/MERCAPTO w trakcie fotopolimeryzacji tiol-en przy naświetlaniu 320 nm.



Wykres 62. Zależność intensywności luminescencji przed i po procesie polimeryzacji dla sensora MB14 w monomerze TMPTA/MERCAPTO w trakcie fotopolimeryzacji tiol-en przy naświetlaniu 320 nm.

Przykład 9. Badania pochodnych kompleksów europu(III) w celu określenia ich przydatności do roli ko-inicjatorów w systemach inicjujących procesy fotopolimeryzacji.

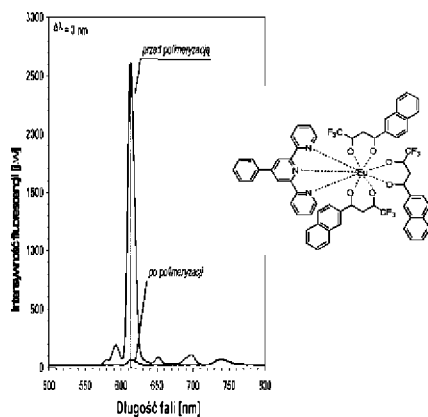
W celu określenia przydatności związków kompleksowych europu(III) do roli ko-inicjatorów w procesach fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej i hybrydowej (w tym tiol-ene), przeprowadzono badania elektrochemiczne oraz spektroskopowe.

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 oniówą zakwalifikowany może być do systemów fotoinicjujących wykazujących tzw. procesy fotoredox. W przeciwieństwie do inicjatorów jednoskładnikowych, w których zachodzą procesy bezpośredniego fotorozszczepienia wiązań rozpadających się pod wpływem światła

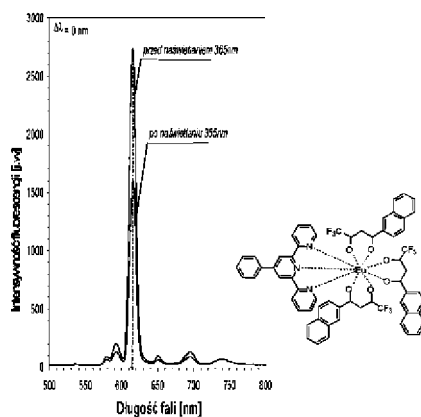
UV, działanie systemów fotoinicjujących polega na foto-indukowanym procesie przeniesienia elektronu pomiędzy ko-inicjatorem pełniącym rolę także absorbera promieniowania (stanowi on donor elektronu – w przypadku niniejszego wynalazku są to wybrane związki kompleksowe europu(III)), oraz solą oniovą, natomiast 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 oniovą nadal pozostanie 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. Procesy fotoredox, w których wzbudzony ko-inicjator jest utleniany przez akceptor elektronu, są znacznie mniej rozpowszechnione i to pomimo tego, że można je 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-ene oraz hybrydowej skłania do poszukiwań nowych wysokoefektywnych absorberów promieniowania, które odznaczałyby się szerokim widmem absorpcji dostosowanym do współczesnych źródeł światła UV. Przeprowadzono więc pomiary fotopolimeryzacji kationowej eteru diwinylowego glikolu trietylenowego (TEGDVE), w roli fotoinicjatora zastosowano handlowo dostępną sól jodoniową w postaci heksafluorofosforanu difenylojodoniowego (HIP w ilości 1% wag.) oraz związki kompleksowe europu(III) dodane w ilości 0,1% wag. do badanego układu, które pełniły rolę ko-inicjatora przy naświetlaniu światłem o długości fali UV-LED o $\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$ (źródło światła UVLAB 365 nm o mocy nominalnej na wyjściu 0,4W przy zastosowaniu 15% 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 światłem o długości 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 europu(III) gwarantowało powstanie utwardzonego filmu polimerowego przy naświetlaniu źródłem światła o długości fali 365 nm.

W celu określenia mechanizmu działania związków kompleksowych europu(III) w trakcie przebiegu procesu fotopolimeryzacji kationowej, przeprowadzono eksperyment – badania kinetyczne wpływu zawartości w kompozycji polimeryzacyjnej fotoinicjatora kationowego (HIP) na zmianę charakterystyki emisji związków kompleksowych europu(III). W tym celu sporządzono próbki referencyjne w oparciu o monomer TEGDVE, które nie zawierały fotoinicjatora jodoniowego (HIP) oraz standardowe próbki badawcze, które ulegały fotopolimeryzacji kationowej. W związku z powyższym zaprezentowano na **Wykresach 63** oraz **64** zależności zmiany pasm luminescencji związku kompleksowego MB1 (**Wykres 63**), a także próbki referencyjnej, pozbawionej fotoinicjatora polimeryzacji kationowej (**Wykres 64**). Dzięki tym porównaniom można zaobserwować zmiany widm luminescencji w zależności od obecności w kompozycji fotoinicjatora kationowego lub jego braku. Świadczy to o tym, iż w trakcie fotopolimeryzacji kompozycji TEGDVE z oparciem o system inicjujący sól jodoniowa- związek kompleksowy europu(III) MB1, następuje gwałtowna konsumpcja związku kompleksowego europu(III) MB1, który zużywany jest w trakcie inicjacji procesu fotopolimeryzacji przy naświetlaniu światłem o długości fali 365 nm (**Wykres 63**). W układzie pomiarowym w kompozycji, w której nie było soli jodoniowej, oczywiście do fotopolimeryzacji monomeru TEGDVE nie doszło, a związek kompleksowy MB1 nie rozkładał się i nie zużywał całkowicie tak jak to miało miejsce w trakcie fotopolimeryzacji standardowej kompozycji z solą jodoniową w postaci HIP (**Wykres 64**).

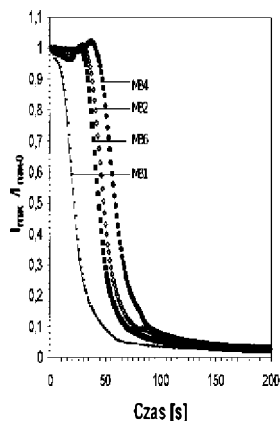
Do monitorowania procesu fotopolimeryzacji monomeru winylowego TEGDVE przy naświetlaniu światłem o długości fali 365 nm z powodzeniem można zastosować parametr znormalizowanej intensywności luminescencji ($I_{\text{max}}/I_{\text{max-0}}$) (**Wykresy 65–67**).



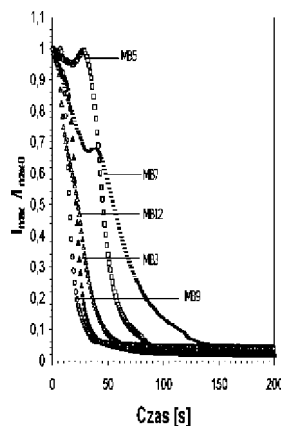
Wykres 63. Zmiany widm luminescencji związku kompleksowego europu(III) MB1 - w trakcie fotopolimeryzacji monomeru TEGDVE i inicjatora HIP przy naświetlaniu światłem o długości fali 365nm.



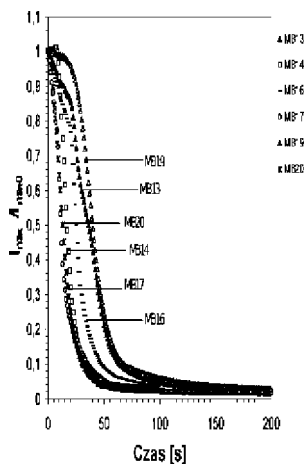
Wykres 64. Zmiany widm luminescencji związku kompleksowego europu(III) MB1 - w trakcie fotopolimeryzacji monomeru TEGDVE bez dodatku inicjatora przy naświetlaniu światłem o długości fali 365nm - pomiar referencyjny obrazujący wpływ naświetlania na fotostabilność związku kompleksowego MB1.



Wykres 65. Znormalizowana intensywność luminescencji ($I_{max}/I_{max,0}$) dla związków kompleksowych europu(III) w trakcie fotopolimeryzacji TEGDVE, przy naświetlaniu światłem o długości fali 365nm.



Wykres 66. Znormalizowana intensywność luminescencji ($I_{max}/I_{max,0}$) dla związków kompleksowych europu(III) w trakcie fotopolimeryzacji TEGDVE, przy naświetlaniu światłem o długości fali 365nm.

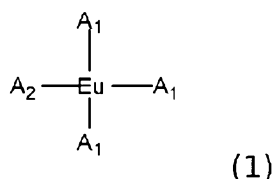


Wykres 67. Znormalizowana intensywność luminescencji ($I_{max}/I_{max,0}$) dla kompleksów europu(III) w trakcie fotopolimeryzacji TEGDVE, przy naświetlaniu światłem o długości fali 365nm.

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

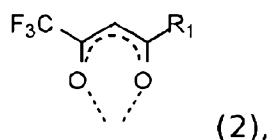
Zastrzeżenia patentowe

1. Nowe systemy fotoinicjujące do procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-en i hybrydowej, zawierające sole onio- i ko-inicjator, **znamiennie tym**, że zawierają
- a) co najmniej jedną sól onio- 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 europu(III) o wzorze ogólnym (1)



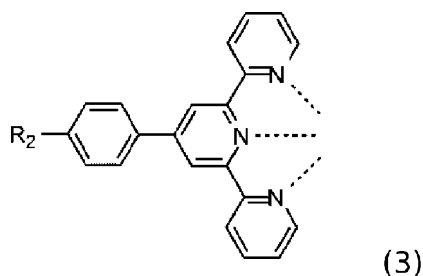
w którym:

– A_1 oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (2)

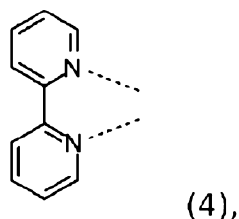


w którym podstawnik R₁ wybrany jest spośród następujących: grupa fenylowa, grupa 4-fluorofenylowa, grupa 4-chlorofenylowa, grupa 4-metylofenylowa, grupa 4-metoksyfenylowa, grupa 4-cyjanofenylowa, grupa 4-nitrofenylowa, grupa 2-naftylowa, grupa 2-tienlowa, grupa 2-furylowa:

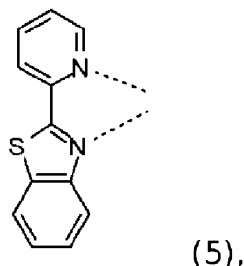
– A_2 oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (3)



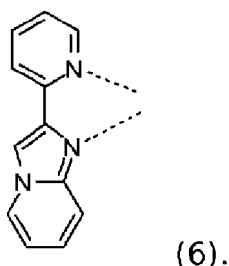
w którym podstawnik R_2 oznacza atom wodoru lub grupę metylową, albo A_2 oznacza ugrupowanie o wzorze (4)



albo A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze (5)



albo A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze (6)



2. Systemy fotoinicjujące 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 pentafluoro-fenyloboranu 4-metylo-4'-izopropylodifenylojodoniowego, a ko-inicjator wybrany jest spośród następujących związków kompleksowych europu(III):

[4-(p-tolueno)-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

[4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-metoksyfenylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

[4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-fluorofenylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

[4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

[4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

[4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano]europ(III);

[4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-chlorofenylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

[4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-metylofenylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

[4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-cyjanofenylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

[4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-nitrofenylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

[4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-furylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

(2,2'-bipirydyna)tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)europ(III);

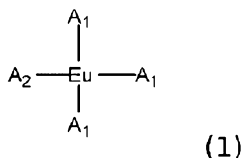
(2,2'-bipirydyna)tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

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

[2-(2-pirydylo)-1,3-benzotiazol]tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)europ(III);

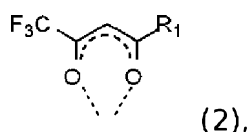
[2-(2-pirydylo)-1,3-benzotiazol]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

- [2-(2-pirydylo)-1,3-benzotiazol]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);
 [2-(2-pirydylo)imidazo[1,2-a]pirydyna]tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)europ(III);
 [2-(2-pirydylo)imidazo[1,2-a]pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);
 [2-(2-pirydylo)imidazo[1,2-a]pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ(III).
3. Zastosowanie związków kompleksowych europ(II) o wzorze ogólnym (1)



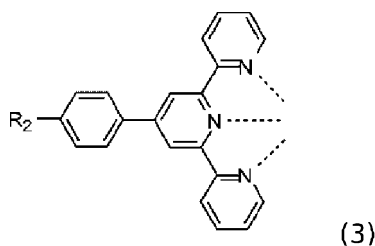
w którym:

- A₁ oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (2)

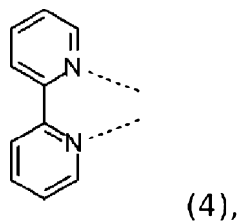


w którym podstawnik R₁ wybrany jest spośród następujących: grupa fenyłowa, grupa 4-fluorofenyłowa, grupa 4-chlorofenyłowa, grupa 4-metylofenyłowa, grupa 4-metoksyfenyłowa, grupa 4-cyjanofenyłowa, grupa 4-nitrofenyłowa, grupa 2-naftyłowa, grupa 2-tienłowa, grupa 2-furyłowa;

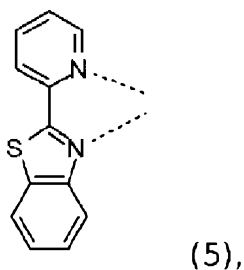
- A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (3)



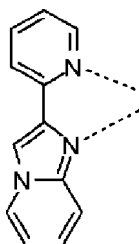
w którym podstawnik R₂ oznacza atom wodoru lub grupę metylową,
 albo A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze (4)



albo A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze (5)



albo A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze (6)

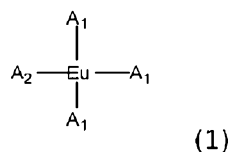


(6).

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

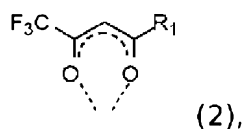
4. Zastosowanie według zastrz. 3, **znamiennie tym**, że jako ko-inicjatory w systemach fotoinicjujących stosuje się związki kompleksowe europu(III) wybrane spośród następujących:
 - [4-(p-tolueno)-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]-europ(III);
 - [4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-metoksyfenylo)butano-1,3-dioniano]-europ(III);
 - [4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-fluorofenylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);
 - [4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);
 - [4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);
 - [4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano]europ(III);
 - [4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-chlorofenylo)butano-1,3-dioniano]-europ(III);
 - [4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-metylofenylo)butano-1,3-dioniano]-europ(III);
 - [4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-cyjanofenylo)butano-1,3-dioniano]-europ(III);
 - [4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-nitrofenylo)butano-1,3-dioniano]-europ(III);
 - [4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-furylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);
 - (2,2'-bipirydyna)tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)europ(III);
 - (2,2'-bipirydyna)tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);
 - (2,2'-bipirydyna)tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);
 - [2-(2-pirydylo)-1,3-benzotiazol]tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)-europ(III);
 - [2-(2-pirydylo)-1,3-benzotiazol]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]-europ(III);
 - [2-(2-pirydylo)-1,3-benzotiazol]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]-europ(III);
 - [2-(2-pirydylo)imidazo[1,2-a]pirydyna]tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)europ(III);
 - [2-(2-pirydylo)imidazo[1,2-a]pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);
 - [2-(2-pirydylo)imidazo[1,2-a]pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ(III).

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



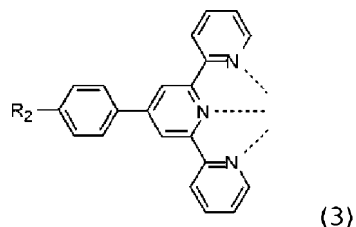
w którym:

– A₁ oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (2)

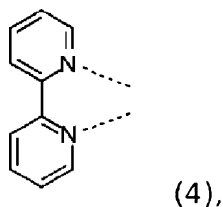


w którym podstawnik R₁ wybrany jest spośród następujących: grupa fenyłowa, grupa 4-fluorofenyłowa, grupa 4-chlorofenyłowa, grupa 4-metylofenylova, grupa 4-metoksyfenylova, grupa 4-cyjanofenylova, grupa 4-nitrofenylova, grupa 2-naftylova, grupa 2-tienylova, grupa 2-furylova;

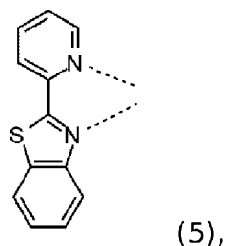
– A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (3)



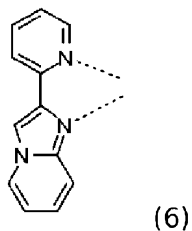
w którym podstawnik R₂ oznacza atom wodoru lub grupę metylową, albo A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze (4)



albo A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze (5)



albo A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze (6)



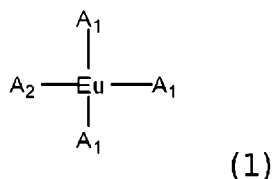
z wyjątkiem następujących grup:

- (2,2'-bipirydyna)tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylbutano-1,3-dioniano)europ(III),
 (2,2'-bipirydyna)tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ(III),
 (2,2'-bipirydyna)tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-furylo)butano-1,3-dioniano]europ(III).
 (2,2'-bipirydyna)tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]europ(III).
 [4-(p-tolueno)-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]-europ(III);
 [4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-metoksyfenyl)butano-1,3-dioniano]-europ(III);
 [4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-fluorofenyl)butano-1,3-dioniano]-europ(III);
 [2-(2-pirydylo)-1,3-benzotiazol]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);
 [2-(2-pirydylo)imidazo[1,2-a]pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

6. Związki kompleksowe europu(III) według zastrz. 5 wybrane spośród następujących:

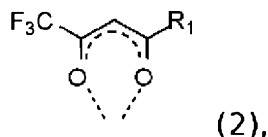
- [4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);
 [4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);
 [4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylbutano-1,3-dioniano)europ(III);
 [4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-chlorofenyl)butano-1,3-dioniano]europ(III);
 [4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-metylofenyl)butano-1,3-dioniano]europ(III);
 [4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-cyjanofenyl)butano-1,3-dioniano]europ(III);
 [4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-nitrofenyl)butano-1,3-dioniano]europ(III);
 [4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-furylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);
 [2-(2-pirydylo)-1,3-benzotiazol]tris[4,4,4-trifluoro-1-fenylbutano-1,3-dioniano]europ(III);
 [2-(2-pirydylo)-1,3-benzotiazol]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);
 [2-(2-pirydylo)imidazo[1,2-a]pirydyna]tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylbutano-1,3-dioniano)europ(III);
 [2-(2-pirydylo)imidazo[1,2-a]pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ(III).

7. Sposób wytwarzania nowych związków kompleksowych europu(III) o wzorze ogólnym (1),



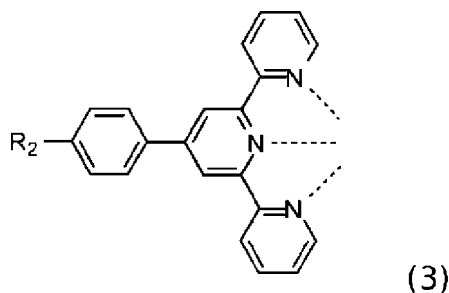
w którym:

– A₁ oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (2)

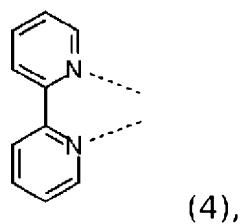


w którym podstawnik R₁ wybrany jest spośród następujących: grupa fenylova, grupa 4-fluorofenylova, grupa 4-chlorofenylova, grupa 4-metylofenylova, grupa 4-metoksyfenylova, grupa 4-cyjanofenylova, grupa 4-nitrofenylova, grupa 2-naftylova, grupa 2-tienylova, grupa 2-furylova;

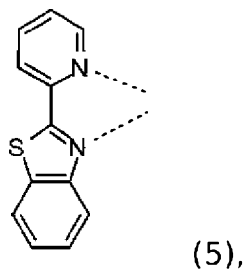
– A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (3)



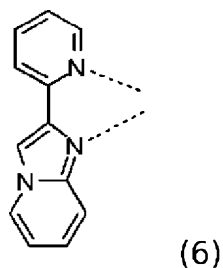
w którym podstawnik R₂ oznacza atom wodoru lub grupę metylową,
albo A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze (4)



albo A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze (5)



albo A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze (6)



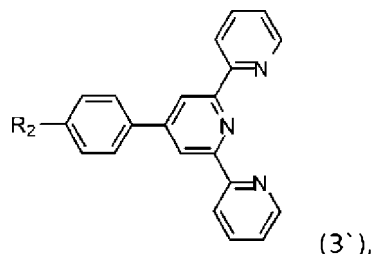
z wyjątkiem następującej grupy związków:

(2,2'-bipirydyna)tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylbutano-1,3-dioniano)europ(III),
 (2,2'-bipirydyna)tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ(III),
 (2,2'-bipirydyna)tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-furylo)butano-1,3-dioniano]europ(III),
 (2,2'-bipirydyna)tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]europ(III),
 [4-(p-tolueno)-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]-europ(III),
 [4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-metoksyfenylo)butano-1,3-dioniano]-europ(III),
 [4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-fluorofenylo)butano-1,3-dioniano]-europ(III),

[2-(2-pirydylo)-1,3-benzotiazol]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ(III),
[2-(2-pirydylo)imidazo[1,2-a]pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]europ(III),

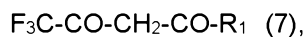
znamienny tym, że sól europu(III) poddaje się reakcji

a) z 4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyną lub z jej pochodną, o wzorze ogólnym (3')



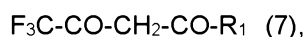
w którym podstawnik R_2 ma takie znaczenie jak we wzorze (3)

i z pochodną 1,3-diketonu o wzorze ogólnym (7)



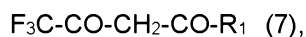
w którym podstawnik R_1 ma takie znaczenie jak we wzorze ogólnym (2), albo

b) z 2,2-bipirydyną i z pochodną 1,3-diketonu o wzorze ogólnym (7)



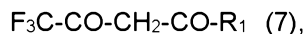
w którym podstawnik R_1 ma takie znaczenie jak we wzorze ogólnym (2), albo

c) z 2-(2-pirydylo)-1,3-benzotiazolem i z pochodną 1,3-diketonu o wzorze ogólnym (7)



w którym podstawnik R_1 ma takie znaczenie jak we wzorze ogólnym (2), albo

d) z 2-(2-pirydylo)imidazo[1,2-a]pirydyną i z pochodną 1,3-diketonu o wzorze ogólnym (7)



w którym podstawnik R_1 ma takie znaczenie jak we wzorze ogólnym (2), 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 europu(III) stosuje się trójchlorek, trójazotan lub trójoctan.
9. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik organiczny stosuje się etanol lub acetonitryl.
10. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że jako czynnik alkaliczny stosuje się stały NaOH, roztwór NaOH, roztwór KOH, stały KOH lub roztwór amoniaku $NH_3(aq)$.
11. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze $65^\circ C$.
12. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że wytwarza się następujące związki kompleksowe europu(III):

[4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

[4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

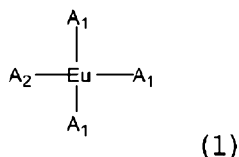
[4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano]europ(III);

[4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-chlorofenylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

[4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-metylofenylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

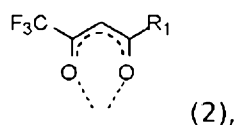
[4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-cyjanofenylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

- [4-fenilo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-nitrofenylo)butano-1,3-dioniano]-europ(III);
 [4-fenilo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-furylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);
 [2-(2-pirydylo)-1,3-benzotiazol]tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)europ(III);
 [2-(2-pirydylo)-1,3-benzotiazol]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);
 [2-(2-pirydylo)imidazo[1,2-a]pirydyna]tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)europ(III);
 [2-(2-pirydylo)imidazo[1,2-a]pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ(III).
13. Zastosowanie związków kompleksowych europu(III) o wzorze ogólnym (1)



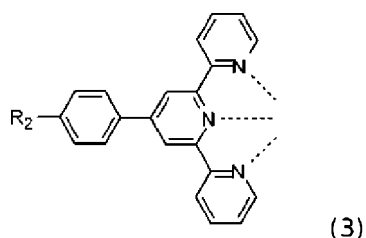
w którym:

– A₁ oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (2)

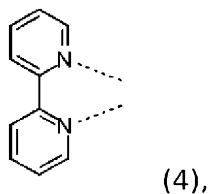


w którym podstawnik R₁ wybrany jest spośród następujących: grupa fenylowa, grupa 4-fluorofenylowa, grupa 4-chlorofenylowa, grupa 4-metylofenylowa, grupa 4-metoksyfenylowa, grupa 4-cyjanofenylowa, grupa 4-nitrofenylowa, grupa 2-naftylowa, grupa 2-tienylowa, grupa 2-furylowa;

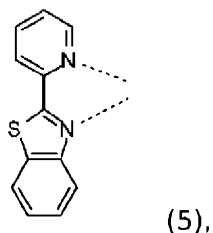
– A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (3)



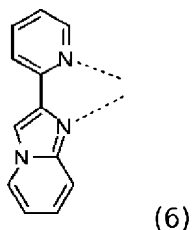
w którym podstawnik R₂ oznacza atom wodoru lub grupę metylową,
 albo A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze (4)



albo A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze (5)



albo A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze (6)



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

14. Zastosowanie według zastrz. 13, **znamiennie tym**, że jako luminescencyjne sondy molekularne stosuje się związki kompleksowe europu(III) wybrane spośród następujących:

[4-(p-tolueno)-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]-europ(III);

[4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-metoksyfenylo)butano-1,3-dioniano]-europ(III);

[4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-fluorofenylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

[4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

[4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

[4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylbutano-1,3-dioniano)europ(III);

[4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-chlorofenylo)butano-1,3-dioniano]-europ(III);

[4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-metylofenylo)butano-1,3-dioniano]-europ(III);

[4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-cyjanofenylo)butano-1,3-dioniano]-europ(III);

[4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-nitrofenylo)butano-1,3-dioniano]-europ(III);

[4-fenyl-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-furylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

(2,2'-bipirydyna)tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylbutano-1,3-dioniano)europ(III);

(2,2'-bipirydyna)tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

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

[2-(2-pirydylo)-1,3-benzotiazol]tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylbutano-1,3-dioniano)europ(III);

[2-(2-pirydylo)-1,3-benzotiazol]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

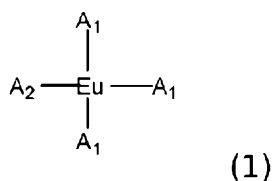
[2-(2-pirydylo)-1,3-benzotiazol]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

[2-(2-pirydylo)imidazo[1,2-a]pirydyna]tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylbutano-1,3-dioniano)europ(III);

[2-(2-pirydylo)imidazo[1,2-a]pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

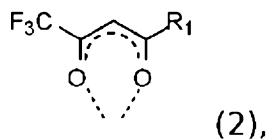
[2-(2-pirydylo)imidazo[1,2-a]pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ(III).

15. Zastosowanie związków kompleksowych europu(III) o wzorze ogólnym (1)



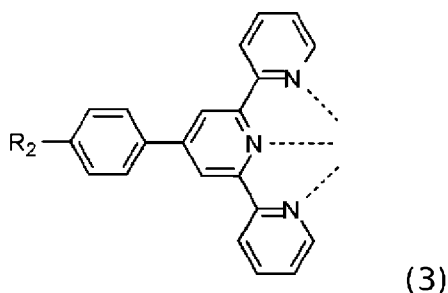
w którym:

– A₁ oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (2)

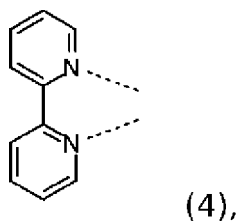


w którym podstawnik R₁ wybrany jest spośród następujących: grupa fenyłowa, grupa 4-fluorofenyłowa, grupa 4-chlorofenyłowa, grupa 4-metylofenyłowa, grupa 4-metoksyfenyłowa, grupa 4-cyjanofenyłowa, grupa 4-nitrofenyłowa, grupa 2-naftyłowa, grupa 2-tienyłowa, grupa 2-furyłowa;

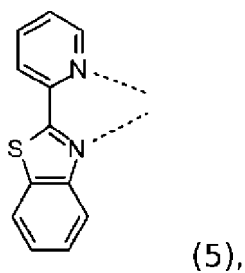
– A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (3)



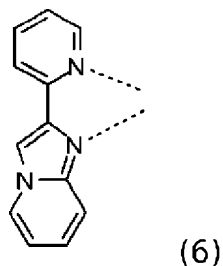
w którym podstawnik R₂ oznacza atom wodoru lub grupę metylową, albo A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze (4)



albo A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze (5)



albo A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze (6)



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

16. Zastosowanie według zastrz. 15, **znamiennie tym**, że jako luminescencyjne sensory molekularne stosuje się związki kompleksowe europu(III) wybrane spośród następujących:

[4-(p-tolueno)-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

[4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-metoksyfenylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

[4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-fluorofenylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

[4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

[4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

[4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)europ(III);

[4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-chlorofenylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

[4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-metylofenylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

[4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1(4-cyjanofenylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

[4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-nitrofenylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

[4-fenylo-2,6-bis(2-pirydylo)pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-furylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

(2,2'-bipirydyna)tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)europ(III);

(2,2'-bipirydyna)tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

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

[2-(2-pirydylo)-1,3-benzotiazol]tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)europ(III);

[2-(2-pirydylo)-1,3-benzotiazol]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

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

[2-(2-pirydylo)imidazo[1,2-a]pirydyna]tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)europ(III);

[2-(2-pirydylo)imidazo[1,2-a]pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-naftylo)butano-1,3-dioniano]europ(III);

[2-(2-pirydylo)imidazo[1,2-a]pirydyna]tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]europ(III).