

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 243150 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **422434**

(22) Data zgłoszenia: **2017.08.02**

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

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.07.10 WUP 28/2023**

(51) MKP:

C08F 2/50 (2006.01)

C07F 5/00 (2006.01)

C07F 9/53 (2006.01)

C09K 11/78 (2006.01)

C09K 11/81 (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
KATARZYNA KUKUŁA, Szymbark, PL
MACIEJ PILCH, Niepołomice, PL
IWONA KAMIŃSKA-BOREK, Radymno, PL**

(74) Pełnomocnik:

Anna Doskoczyńska-Groyecka, Kraków, PL

(54) Tytuł:

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

PL 243150 B1

Opis wynalazku

DZIEDZINA TECHNIKI

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

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

STAN TECHNIKI

SYSTEMY FOTONICJUJĄCE DO JEDNOCZESNEGO INICJOWANIA WSZYSTKICH TYPÓW FOTOPOLIMERYZACJI

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

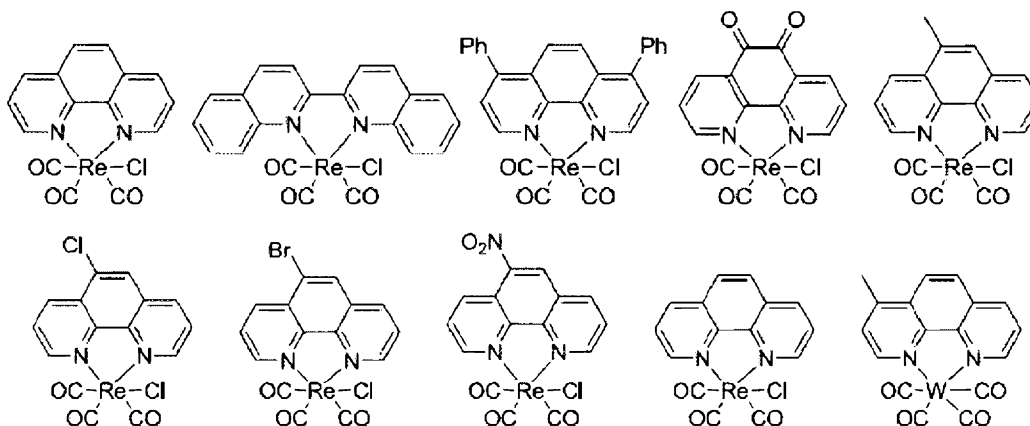
LUMINESCENCYJNE SONDY MOLEKULARNE DO PROCESÓW POLIMERYZACJI

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) Hu S., Popielarz R., Neckers D.C. *Macromolecules* **1998**, 31, 4107). Spektroskopia fluorescencyjna posiada szereg zalet, których pozbawione są tradycyjne metody kontroli postępu polimeryzacji. Technika FPT jest metodą niedestruktywną o wysokiej czułości, charakteryzującą się krótkim czasem odpowiedzi ($< 10^{-8}$ s) ((4) Itagaki H., Horie K., Mitra L, *Progress in Polymer Science* **1990**, 15: 361–424; (5) Bosch P., Catalina F., Corrales T., Peinado C., *Chemistry European Journal* **2005**, IV 4314–4325). Ponadto, co jest bardzo istotne, może być wykorzystywana do pomiarów przebiegu procesów polimeryzacji zarówno w laboratorium (*off-line*) jak i w liniach produkcyjnych (*on-line*), gdzie polimeryzowana kompozycja często jest w ruchu względem urządzenia pomiarowego. Technologia FPT (*Fluorescence Probe Technology*) ((6) 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 fluorescen-

cyjnych 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 mikrotoczenia ((8) Pączkowski J., *Polimery* **2005**; 50: 520–529). Sondy fluorescencyjne zwykle reagują na zmiany mikrolepkości i/lub polarności otoczenia i w ten sposób działają jak czujniki molekularne, w których do przenoszenia informacji pomiędzy czujnikiem i urządzeniem pomiarowym służą kwanty światła. W miarę postępu polimeryzacji monomeru maleje polarność układu, gdyż bardziej polarne wiązania podwójne monomeru są przekształcane w mniej polarne wiązania pojedyncze w polimerze. Równocześnie wzrasta lepkość układu. W rezultacie, w miarę postępu polimeryzacji następuje przesuwanie widma fluorescencji w stronę fal krótszych. Często zmianie ulega również intensywność fluorescencji.

Do dnia dzisiejszego opracowano kilka różnych typów sond fluorescencyjnych do monitorowania procesów polimeryzacji, różniących się między sobą mechanizmem działania. Jednak w zależności od badanego środowiska, wymagana jest określona budowa, czułość i wydajność kwantowa sondy fluorescencyjnej. Dlatego też nie ma całkowicie uniwersalnych sond. Niemniej jednak każdy proces, powodujący zmiany polarności lub mikrolepkości układu, może być monitorowany metodą FPT, ale w zależności od charakteru zachodzących zmian, wymaga odpowiednio dobranej sondy. Z tego względu większość znanych obecnie sond molekularnych nadających się do monitorowania polimeryzacji wolnorodnikowej z reguły nie jest przydatnych do systemów utwardzanych według mechanizmu kationowego. Do roku 1999 opracowano kilka nowych sond fluorescencyjnych przydatnych do monitorowania zarówno polimeryzacji wolnorodnikowej jak i kationowej ((9) Strehmel B., Malpert J.H., Sarker A.M., Neckers D.C., *Macromolecules* **1999**, 32: 7476–7482). Jednak każda z nich jest bardzo droga, ponieważ są związkami fluoroorganicznymi, co wyklucza ich masowe zastosowanie w przemyśle. Ostatnio opracowano serię nowych sond fluorescencyjnych do monitorowania polimeryzacji kationowej, będących pochodnymi stilbenu (przykładowo trans-2-(2',5'-dimetoksyfenylo)eten-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; (II) 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 trikabonylo-(4,7-difenyl-1,10-fenantrolino)renu i tetrakarbonylo-(4-metylo-1,10-fenantrolino)wolframu.



Sondy te wykazują wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie elektronu od metalu do ligandu w trypletowym stanie wzbudzonym, które jest wrażliwe na zmiany słotywności 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 powłoko tworzącej. 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:

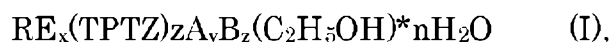
- (1) metody mechaniczne – w tym mikroskopowe polegające na obserwacji przekroju powłoki przy wykorzystaniu na przykład elektronowej mikroskopii skaningowej, lub profilometryczne – głównie stosowana jest do pomiarów grubości do 0,1 μm),
- (2) metody chemiczne obejmujące między innymi metodę całkowitego 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, poczynając od medycyny, biochemii, a skończywszy na nowych materiałach typu urządzeń molekularnych, służących do konwersji światła UV-VIS, UV-NIR, z uwagi na bardzo unikatowe własności luminescencyjne dla tego typu układów. Widma emisyjne takich związków koordynacyjnych charakteryzują się długim czasem życia stanu wzbudzonego 10^{-3} s, podczas gdy dla przeciętnych organicznych chromoforów wynosi on średnio 10^{-9} s. Ponadto związki kompleksowe ziem rzadkich posiadają duże przesunięcie Stokes'a, a ich widma emisyjne są bardzo wąskie i intensywne. Co więcej, związki kompleksowe metali ziem rzadkich wykorzystuje się w czasowo rozdzielczej mikroskopii luminescencyjnej (tzw. *time-resolved luminescence microscopy* – TRLM), w której stosowane są jako biomarkery (tzw. *lanthanide luminescent bioprobes* – LLBs) w medycynie do obrazowania komórkowego, detekcji tkanek nowotworowych, a także w systemach monitorowania dostarczania leków oraz analizy kluczowych biochemicznych metabolitów. Związki lantanowców wykorzystuje się także między innymi w czasie badania tak zwanego obrazowania metodą rezonansu magnetycznego (z ang. magnetic resonance imaging – MRI), w której stosuje się związki kompleksowe gadolinu jako środek kontrastujący. Wszystko to sprawia, że poprzez odpowiedni dobór ligandów organicznych jak i metalu stanowiącego centrum koordynacyjne możliwe jest konstruowanie bezpiecznych dla organizmu ludzkiego nietoksycznych luminescencyjnych sensorów chemicznych. W związku z powyższym zrodziła się idea zaprojektowania odpowiednich luminescencyjnych związków kompleksowych organiczno-nieorganicznych w oparciu o metale ziem rzadkich, do zastosowań w chemii polimerów, jako chemicznych sensorów molekularnych do monitorowania i kontroli jakości procesów fotopolimeryzacji.

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



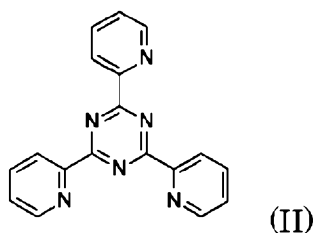
w którym RE oznacza Sm^{3+} lub Eu^{3+} lub Tb^{3+} ,

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

A oznacza resztę aromatycznego kwasu karboksylowego lub jego pochodnej;

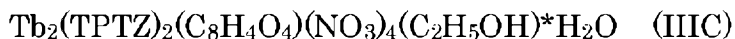
B oznacza jednowartościowy ujemny anion nieorganiczny;

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



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

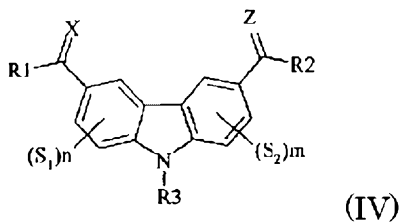
W opisie wynalazku według zgłoszenia CN102584870 omówiono m.in. widma emisji fluorescencji związków kompleksowych terbu o wzorach (IIIA), (IIIB) i (IIIC):



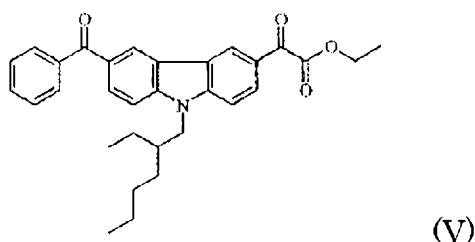
Japoński wynalazek o numerze zgłoszenia (18) JPH04276755 dotyczy światłoczułej kompozycji zawierającej organiczny fotoutleniacz, aminę aromatyczną, prekursor substancji alkalicznej i polimer posiadający grupy hydroksylowe pochodzące od związku z pierścieniem aromatycznym (np. żywica fenolowo-formaldehadowa). Jako organiczne foto utleniacze preferowane są fotoinicjatory, takie jak sole jodoniove, diazoniowe, ketony – np. benzofenon, związki kompleksowe żelaza z allenami. Zalecane jest stosowanie fotosensybilizatorów takich jak barwniki ksantenowe, azowe, cyjaninowe. Spośród amin aromatycznych mających zastosowanie w światłoczułej kompozycji wymieniono szczególnie polecaną anilinę i jej pochodne, takie jak 4-chloro-2-nitroanilinę, 6-bromo-2-cyano-4-nitroanilinę, 2-metoksy-5-N,N-dietylosulfamoiloanilinę i wiele innych. Jako prekursorzy substancji alkalicznej mają zastosowanie nieorganiczne sole amoniowe, aminy organiczne, mocznik, tiomoczniki 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-diizopropylu-N,N-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 $(\eta^5\text{-}2,4\text{-cyklopentadien-1-yl})[1,2,3,4,5\text{-}\eta]\text{-(1-metyloetylo)benzen}\text{]} \text{żelazo}(1^+) \text{heksafluorofosforan}(1^-)$.

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 meta-krylowane aminy (np. N-morfolinoetylo-akrylan) i pochodne dialkiloaniliny, w szczególności aminoben-zoesany. Jako korzystny fotoinicjator przytoczono m.in. związek o wzorze (V)

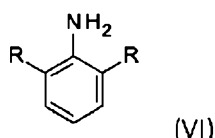


Z polskiego zgłoszenia patentowego (21) P.418196, nie opublikowanego w dacie wniesienia niniejszego zgłoszenia, znane są systemy fotoinicjujące do procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-en i hybrydowej, które zawierają

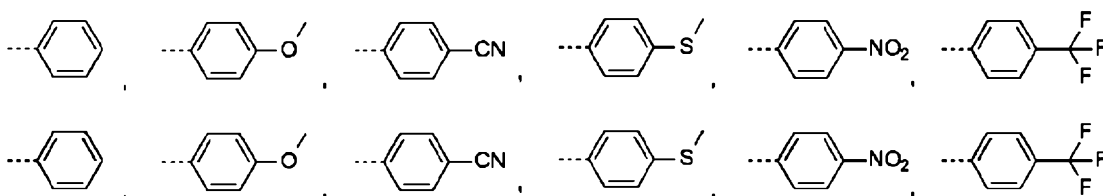
a) co najmniej jedną sól oniovą wybraną z grupy obejmującej:

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

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

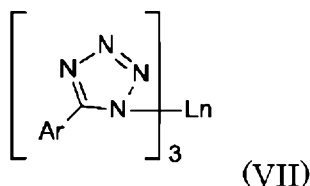


w którym R oznacza podstawnik wybrany z grupy obejmującej:

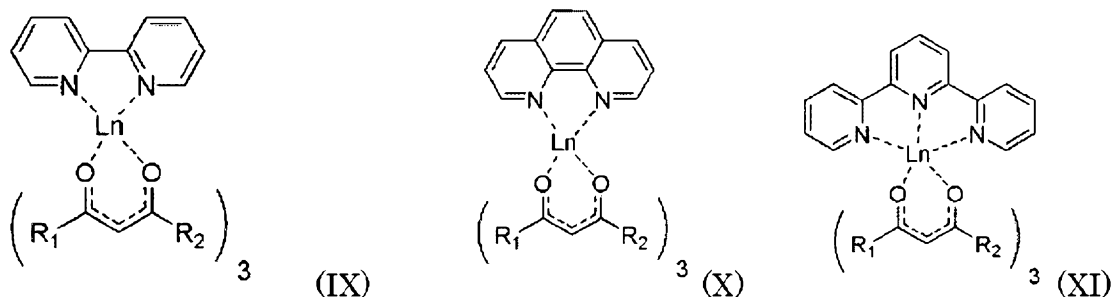


Ze zgłoszenia (21) P.418196 znane są także fluorescencyjne sondy molekularne do monitorowania procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-en i hybrydowej, które stanowią pochodne aniliny o wyżej wymienionym wzorze ogólnym (VI). Ujawnione w powyższym zgłoszeniu patentowym ko-inicjatory,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

Z opisu chińskiego zgłoszenia patentowego (22) CN103242354 znane są związki kompleksowe lantanowców, w tym terbu, 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).



Z chińskiego zgłoszenia patentowego (23) CN 102093628 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) i terbu(III) ujawniono, między innymi, związki o wzorach ogólnych (IX), (X) i (XI)



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

podstawnik R₁ oznacza grupę metylową, grupę fenyłową, grupę 2-tienylową lub grupę 2-furyłową, a podstawnik R₂ oznacza grupę metylową, grupę fenyłową, grupę trifluorometylową lub grupę t-butyłową.

W opisie zgłoszenia patentowego (23) CN102093628 przytoczono przykładowe składki kompozycji tworzących polimerowe powłoki filmowe EVA.

Z ukraińskiego opisu patentowego (24) UA102332 znana jest metoda oznaczania substancji biologicznie aktywnej – hemoglobiny, w której to metodzie stosuje się sondę luminescencyjną i przeprowadza się pomiar intensywności luminescencji badanej próbki w roztworze wodnym przy pH równym 8,0, przy długości fali światła wynoszącej $\lambda = 545$ nm. Próbkę naświetla się światłem UV przy długości fali wzbudzenia $\lambda_{wzbud} = 317$ nm. Sondę luminescencyjną stanowi związek kompleksowy terbu(III), w którym ligandem organicznym jest (4-metylo-pirydyn-2-yl)amid kwasu 1-etylo-4-hydroksy-2-okso-1,2-dihydro-chinolino-węglowego.

Z publikacji ((25) DNA binding and antibacterial propertis of ternary lanthanide complexes with salicylic acid and phenanthroline; B. Yue, H.-J. Sun, Y.-N. Chen, K. Kong, H.-B. Chu, Y.-L. Zhao, Applied Organometallic Chemistry, **2014**, 28, 162–168) znany jest związek kompleksowy terbu(III) o nazwie (1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksybenzoesano)terb(III). Autorzy publikacji (25) badali interakcję między 12 związkami kompleksowymi lantanowców, (między innymi terbu), a DNA z grasicy cieląt. Badane związki kompleksowe posiadały ligandy w postaci kwasu salicylowego i fenantroliny. W wyniku badań okazało się, że związki kompleksowe, w których występowały lantanowce z mniejszymi promieniami jonu lantanowca, wykazywały silniejszą zdolność łączenia się z DNA. Ponadto stwierdzono, że badane związki kompleksowe cechowało działanie przeciwbakteryjne w stosunku do bakterii *Escherichia coli*. Autorzy publikacji (25) wytwarzali badane związki kompleksowe lantanowców z kwasu salicylowego, który poddawali reakcji z tróchlorkiem odpowiedniego lantanowca, a następnie wprowadzali do środowiska reakcji fenantrolinę. Reakcję syntezy prowadzono w etanolu w obecności amoniaku, który służył do ustalenia pH na poziomie 7,0.

Związek kompleksowy terbu(III), o nazwie (1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksybenzoesano)terb(III), znany jest również z publikacji ((26) Synthesis, structural, thermal and optical studies of rare earth coordinated complex: Tb(Sal)₃Phen; G. Kaur, Y. Dwivedi, S.B. Rai, Materials Chemistry and Physics, **2011**, 130, 1351–1356). Autorzy publikacji (26) przeprowadzili syntezę związku kompleksowego terbu(III) oraz badali jego właściwości w aspekcie strukturalnym, termicznym i optycznym. Zdaniem autorów badany związek kompleksowy terbu(III) jest potencjalnym kandydatem do zastosowania jako materiał luminescencyjny do kolektorów słonecznych.

Z publikacji (26A) S.P. Sinha, H.M.N.H Irving, „The synergic extraction of the europium(III)-bis-phenanthroline-tris-salicylate complex and the preparation and properties of analogous ternary rare earth complexes”, Analytica Chimica Acta, vol. 52, Issue 2, November 1970, pp. 193–205, tab. 1, znany jest związek kompleksowy bis(1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksybenzoesano)terb(III).

Z opisu patentowego (27) US5717217 znana jest metoda wyznaczania grubości, stopnia spolieryzowania 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 (28) 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 terbu(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 terbu(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.

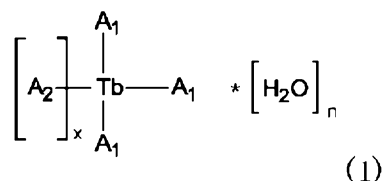
Nieoczekiwanie okazało się, że efektywnymi systemami fotoinicjującymi do procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-en i hybrydowej, są systemy, które zawierają:

a) co najmniej jedną sól oniową 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

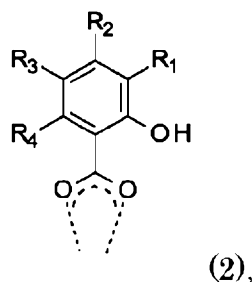
oraz

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



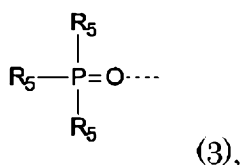
w którym:

– A₁ oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (2)

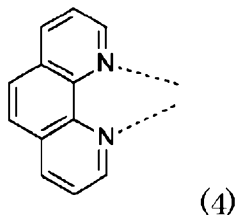


w którym podstawnik R₁ oznacza atom wodoru lub atom fluoru; podstawnik R₂ oznacza atom wodoru, atom chloru, grupę metylową, grupę trifluorometylową; podstawnik R₃ oznacza atom wodoru, atom bromu, grupę metylową; podstawnik R₄ oznacza atom wodoru, atom fluoru, grupę metoksyłową;

– A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (3)



w którym podstawnik R_5 oznacza grupę butylową lub grupę oktylową;
 – albo A_2 oznacza ugrupowanie o wzorze (4)



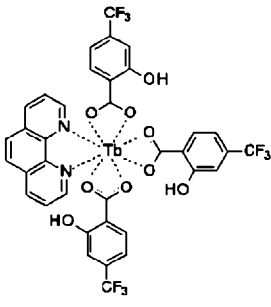
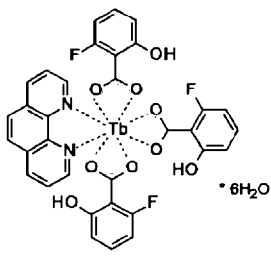
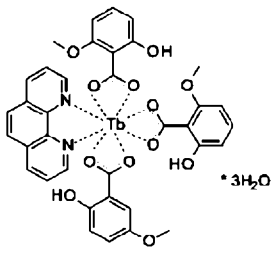
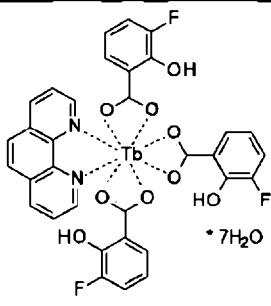
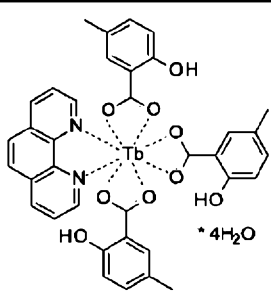
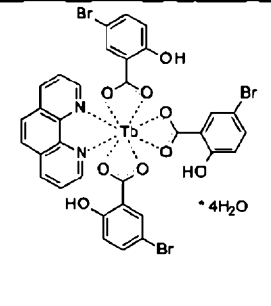
- x oznacza 0, 1 lub 2;
- n oznacza liczbę całkowitą od 0 do 7.

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 pentafluorofenyloboranu 4-metylo-4'-izopropylodifenylojodoniowego, a ko-inicjator wybrany jest spośród następujących związków kompleksowych terbu(III):

tris(5-bromo-2-hydroksybenzoesano)terb(III)-tetrahydrat;
 tris(2-hydroksy-5-metylobenzoesano)terb(III)-pentahydrat;
 tris(4-chloro-2-hydroksybenzoesano)terb(III)-dihydrat;
 tris(4-chloro-2-hydroksybenzoesano)bis(tlenek tributylofosfiny)terb(III);
 tris(2-hydroksy-5-metylobenzoesano)bis(tlenek tributylofosfiny)terb(III)-monohydrat;
 tris(5-bromo-2-hydroksybenzoesano)bis(tlenek tributylofosfiny)terb(III);
 tris(4-chloro-2-hydroksybenzoesano)bis(tlenek trioktylofosfiny)terb(III)-monohydrat;
 tris(2-hydroksy-5-metylobenzoesano)bis(tlenek trioktylofosfiny)terb(III)-pentahydrat;
 tris(5-bromo-2-hydroksybenzoesano)bis(tlenek trioktylofosfiny)terb(III);
 (1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksy-4-metylobenzoesano)terb(III)-dihydrat;
 (1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksybenzoesano)terb(III)-dihydrat;
 tris(4-chloro-2-hydroksybenzoesano)(1,10-fenantrolina)terb(III)-pentahydrat;
 (1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksy-4-trifluorometylobenzoesano)terb(III);
 (1,10-fenantrolina)tris(6-fluoro-2-hydroksybenzoesano)terb(III)-heksahydrat;
 (1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksy-6-metoksybenzoesano)terb(III)-trihydrat;
 (1,10-fenantrolina)tris(3-fluoro-2-hydroksybenzoesano)terb(III)-heptahydrat;
 (1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksy-5-metylobenzoesano)terb(III)-tetrahydrat;
 tris(5-bromo-2-hydroksybenzoesano)(1,10-fenantrolina)terb(III)-tetrahydrat.

Celem łatwiejszej identyfikacji przez czytelnika określonych związków chemicznych oraz łatwego przywoływania w tekście konkretnych związków kompleksowych terbu(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 terbu(III), stosowane w dalszej części niniejszego opisu zestawione są w poniższej **Tabeli 1**.

Tabela 1. Znany związek kompleksowy terbu(III) i nowe związki kompleksowe terbu(III) skoordynowane z pochodnymi kwasu 2-hydroksybenzoesowego		
KK44 $\text{Tb}(5\text{-Br}\cdot 2\text{-HBA})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ tris(5-bromo-2-hydroksybenzoesano)terb(III)	KK38 $\text{Tb}(2\text{-H}\cdot 5\text{MBA})_3(\text{H}_2\text{O})_5$ tris(2-hydroksy-5-metylobenzoesano)terb(III)	KK41 $\text{Tb}(4\text{-Cl}\cdot 2\text{-HBA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ tris(4-chloro-2-hydroksybenzoesano)terb(III)
KK43 $\text{Tb}(4\text{-Cl}\cdot 2\text{-HBA})_3(\text{TBPO})_2$ tris(4-chloro-2-hydroksybenzoesano)bis(tlenek k tributylfosfiny)terb(III)	KK40 $\text{Tb}(2\text{-H}\cdot 5\text{MBA})_3(\text{TBPO})_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ tris(2-hydroksy-5-metylobenzoesano) bis(tlenek tributylfosfiny)terb(III)	KK46 $\text{Tb}(5\text{-Br}\cdot 2\text{-HBA})_3(\text{TBPO})_2$ tris(5-bromo-2-hydroksybenzoesano)bis(tlenek tributylfosfiny)terb(III)
KK42 $\text{Tb}(4\text{-Cl}\cdot 2\text{-HBA})_3(\text{TOPO})_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ tris(4-chloro-2-hydroksybenzoesano)bis(tlenek trioktylofosfiny)terb(III)	KK39 $\text{Tb}(2\text{-H}\cdot 5\text{MBA})_3(\text{TOPO})_2(\text{H}_2\text{O})_5$ tris(2-hydroksy-5-metylobenzoesano)bis(tlenek trioktylofosfiny)terb(III)	KK45 $\text{Tb}(5\text{-Br}\cdot 2\text{-HBA})_3(\text{TOPO})_2$ tris(5-bromo-2-hydroksybenzoesano)bis(tlenek trioktylofosfiny)terb(III)
K26B $\text{Tb}(2\text{-H}\cdot 4\text{-MBA})_3(\text{Phen})(\text{H}_2\text{O})_2$ (1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksy-4-metylobenzoesano)terb(III)	KK1 – znany związek $\text{Tb}(2\text{-HMBA})_3(\text{Phen})(\text{H}_2\text{O})_2$ (1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksybenzoesano)terb(III)	KK2 $\text{Tb}(4\text{-Cl}\cdot 2\text{-HMBA})_3(\text{Phen})(\text{H}_2\text{O})_5$ tris(4-chloro-2-hydroksybenzoesano)(1,10-fenantrolina) terb(III)

		
KK3 $\text{Tb}(\text{4-FM} \cdot 2\text{-HMBA})_3(\text{Phen})$	KK7 $\text{Tb}(\text{6-F} \cdot 2\text{-HMBA})_3(\text{Phen}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$	KK9 $\text{Tb}(\text{6-MO} \cdot 2\text{-HMBA})_3(\text{Phen}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$
(1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksy-4-trifluorometylobenzoato)terb(III)	(1,10-fenantrolina)tris(6-fluoro-2-hydroksybenzoato)terb(III)	(1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksy-6-metoksybenzoato)terb(III)
		
KK10 $\text{Tb}(\text{3-F} \cdot 2\text{-HMBA})_3(\text{Phen}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_7$	KK13 $\text{Tb}(\text{2-H} \cdot 5\text{-MBA})_3(\text{Phen}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$	KK14 $\text{Tb}(\text{5-Br} \cdot 2\text{-HMBA})_3(\text{Phen}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$
(1,10-fenantrolina)tris(3-fluoro-2-hydroksybenzoato)terb(III)	(1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksy-5-metylobenzoato)terb(III)	tris(5-bromo-2-hydroksybenzoato)(1,10-fenantrolina)terb(III)

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

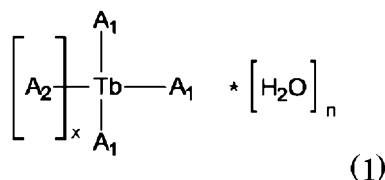
Nowe systemy fotoinicjujące według niniejszego wynalazku mogą służyć do procesów:

- fotopolimeryzacji kationowej monomerów winylowych, monomerów epoksydowych, oksetanów oraz monomerów glicydylowych,
- fotopolimeryzacji rodnikowej monomerów akrylanowych i metakrylanowych,
- fotopolimeryzacji hybrydowej monomerów akrylanowych, metakrylanowych, winylowych, epoksydowych i glicydylowych, oksetanów oraz

- fotopolimeryzacji tiol-en monomerów akrylanowych i/lub metakrylanowych z monomerami tiolowymi.

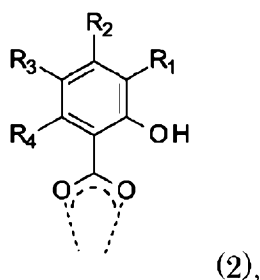
Nieoczekiwanie okazało się, że efektywnymi ko-inicjatorami stosowanymi w systemach inicjujących przeznaczonych do procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-en i hybrydowej, mogą być związki kompleksowe terbu(III) o wzorze ogólnym (1).

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



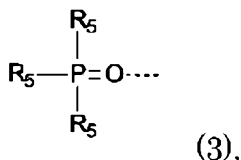
w którym:

- A_1 oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (2)



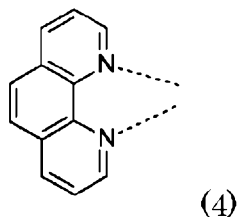
w którym podstawnik R_1 oznacza atom wodoru lub atom fluoru; podstawnik R_2 oznacza atom wodoru, atom chloru, grupę metylową, grupę trifluorometylową; podstawnik R_3 oznacza atom wodoru, atom bromu, grupę metylową; podstawnik R_4 oznacza atom wodoru, atom fluoru, grupę metoksylową;

- A_2 oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (3)



w którym podstawnik R_5 oznacza grupę butylową lub grupę oktylową;

- albo A_2 oznacza ugrupowanie o wzorze (4)



- x oznacza 0, 1 lub 2;

- n oznacza liczbę całkowitą od 0 do 7

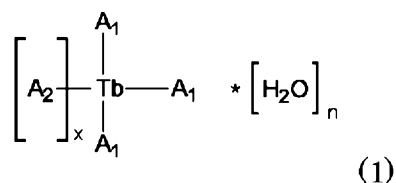
jako ko-inicjatorów w systemach fotoinicjujących do procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-en i hybrydowej, zawierających sole oniowe wybrane z grupy obejmującej sole jodoniowe wybrane spośród heksafluorofosforanu difenylojodoniowego, heksafluoroantymonianu difenylojodoniowego,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

Według korzystnej wersji zastosowania jako ko-inicjatory stosuje się związki kompleksowe terbu(III) wybrane spośród następujących:

tris(5-bromo-2-hydroksybenzoesano)terb(III)-tetrahydrat;
 tris(2-hydroksy-5-metylobenzoesano)terb(III)-pentahydrat;
 tris(4-chloro-2-hydroksybenzoesano)terb(III)-dihydrat;
 tris(4-chloro-2-hydroksybenzoesano)bis(tlenek tributylofosfiny)terb(III);
 tris(2-hydroksy-5-metylobenzoesano)bis(tlenek tributylofosfiny)terb(III)-monohydrat;
 tris(5-bromo-2-hydroksybenzoesano)bis(tlenek tributylofosfiny)terb(III);
 tris(4-chloro-2-hydroksybenzoesano)bis(tlenek trioktylofosfiny)terb(III)-monohydrat;
 tris(2-hydroksy-5-metylobenzoesano)bis(tlenek trioktylofosfiny)terb(III)-pentahydrat;
 tris(5-bromo-2-hydroksybenzoesano)bis(tlenek trioktylofosfiny)terb(III);
 (1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksy-4-metylobenzoesano)terb(III)-dihydrat;
 (1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksybenzoesano)terb(III)-dihydrat;
 tris(4-chloro-2-hydroksybenzoesano)(1,10-fenantrolina)terb(III)-pentahydrat;
 (1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksy-4-trifluorometylobenzoesano)terb(III);
 (1,10-fenantrolina)tris(6-fluoro-2-hydroksybenzoesano)terb(III)-heksahydrat;
 (1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksy-6-metoksybenzoesano)terb(III)-trihydrat;
 (1,10-fenantrolina)tris(3-fluoro-2-hydroksybenzoesano)terb(III)-heptahydrat;
 (1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksy-5-metylobenzoesano)terb(III)-tetrahydrat;
 tris(5-bromo-2-hydroksybenzoesano)(1,10-fenantrolina)terb(III)-tetrahydrat.

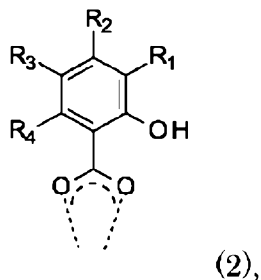
Dwa związki kompleksowe terbu(III) o wzorze ogólnym (1) są znane z doniesień literaturowych, co zostało omówione powyżej w stanie techniki niniejszego wynalazku, natomiast pozostałe związki kompleksowe objęte wzorem ogólnym (1) są nowymi związkami.

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



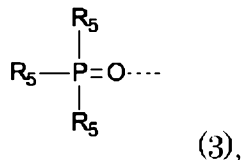
w którym

– A_1 oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (2)



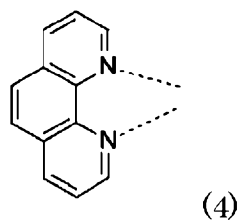
w którym podstawnik R_1 oznacza atom wodoru lub atom fluoru; podstawnik R_2 oznacza atom wodoru, atom chloru, grupę metylową, grupę trifluorometylową; podstawnik R_3 oznacza atom wodoru, atom bromu, grupę metylową; podstawnik R_4 oznacza atom wodoru, atom fluoru, grupę metoksyową;

– A_2 oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (3)



w którym podstawnik R_5 oznacza grupę butylową lub grupę oktylową;

– albo A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze (4)



– x oznacza 0, 1 lub 2;

– n oznacza liczbę całkowitą od 0 do 7,

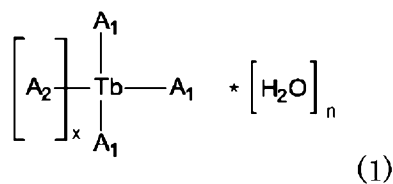
z wyjątkiem związku kompleksowego terbu(III) o nazwie bis(1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksybenzoesano)terb(III) oraz związku kompleksowego terbu(III) o nazwie (1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksybenzoesano)terb(III) i jego hydratów.

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

tris(5-bromo-2-hydroksybenzoesano)terb(III)-tetrahydrat;
 tris(2-hydroksy-5-metylobenzoesano)terb(III)-pentahydrat;
 tris(4-chloro-2-hydroksybenzoesano)terb(III)-dihydrat;
 tris(4-chloro-2-hydroksybenzoesano)bis(tlenek tributylofosfiny)terb(III);
 tris(2-hydroksy-5-metylobenzoesano)bis(tlenek tributylofosfiny)terb(III)-monohydrat;
 tris(5-bromo-2-hydroksybenzoesano)bis(tlenek tributylofosfiny)terb(III);
 tris(4-chloro-2-hydroksybenzoesano)bis(tlenek trioktylofosfiny)terb(III)-monohydrat;
 tris(2-hydroksy-5-metylobenzoesano)bis(tlenek trioktylofosfiny)terb(III)-pentahydrat;
 tris(5-bromo-2-hydroksybenzoesano)bis(tlenek trioktylofosfiny)terb(III);
 (1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksy-4-metylobenzoesano)terb(III)-dihydrat;
 tris(4-chloro-2-hydroksybenzoesano)(1,10-fenantrolina)terb(III)-pentahydrat;
 (1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksy-4-trifluorometylobenzoesano)terb(III);
 (1,10-fenantrolina)tris(6-fluoro-2-hydroksybenzoesano)terb(III)-heksahydrat;
 (1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksy-6-metoksybenzoesano)terb(III)-trihydrat;
 (1,10-fenantrolina)tris(3-fluoro-2-hydroksybenzoesano)terb(III)-heptahydrat;
 (1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksy-5-metylobenzoesano)terb(III)-tetrahydrat;
 tris(5-bromo-2-hydroksybenzoesano)(1,10-fenantrolina)terb(III)-tetrahydrat.

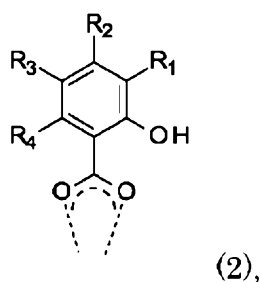
W przeglądanych źródłach literaturowych nie natrafiono na wzmianki o nowych związkach kompleksowych terbu(III), według niniejszego wynalazku, jak również nie znaleziono opisu sposobu ich wytwarzania.

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

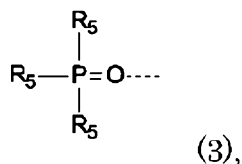


w którym:

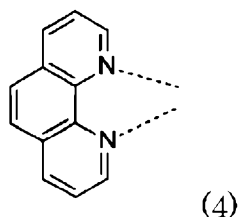
– A₁ oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (2)



w którym podstawnik R_1 oznacza atom wodoru lub atom fluoru; podstawnik R_2 oznacza atom wodoru, atom chloru, grupę metylową, grupę trifluorometylową; podstawnik R_3 oznacza atom wodoru, atom bromu, grupę metylową; podstawnik R_4 oznacza atom wodoru, atom fluoru, grupę metoksylową;
 – A_2 oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (3)



w którym podstawnik R_5 oznacza grupę butylową lub grupę oktylową;
 – albo A_2 oznacza ugrupowanie o wzorze (4)

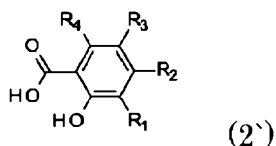


– x oznacza 0, 1 lub 2;

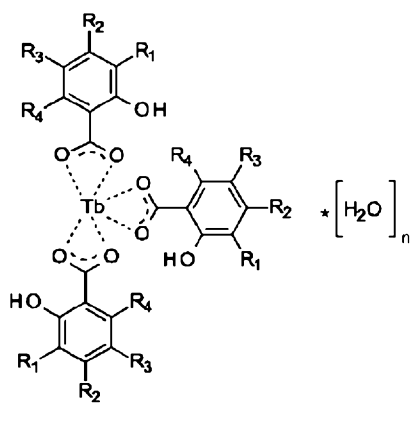
– n oznacza liczbę całkowitą od 0 do 7,

z wyjątkiem związku kompleksowego terbu(III) o nazwie bis(1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksybenzoesano)terb(III) oraz związku kompleksowego terbu(III) o nazwie (1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksybenzoesano)terb(III) i jego hydratów,
 znamieny tym, że

A) w przypadku gdy wytwarza się związki kompleksowe terbu(III) o wzorze ogólnym (1), w którym $x = 0$, to sól terbu(III) poddaje się reakcji z pochodną kwasu salicylowego o wzorze ogólnym (2')

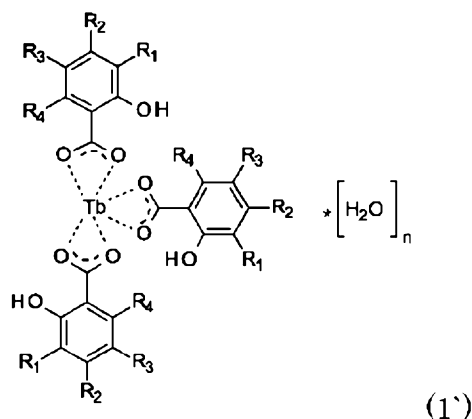


w którym podstawniki R_1 , R_2 , R_3 i R_4 mają takie znaczenie jak we wzorze ogólnym (2), przy czym reakcję prowadzi się w rozpuszczalniku organicznym, w obecności czynnika alkalicznego, a po jej zakończeniu wydziela się produkt, to jest związek kompleksowy terbu(III) o wzorze ogólnym (1')

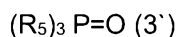


w którym znaczenie podstawników R_1 , R_2 , R_3 i R_4 jest takie jak we wzorze ogólnym (2);

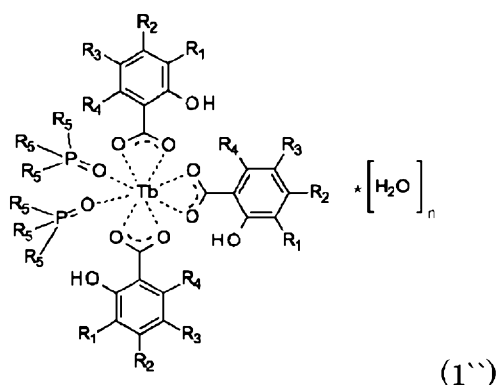
- B) w przypadku gdy wytwarza się związki kompleksowe terbu(III) o wzorze ogólnym (1), w którym $x = 2$ oraz A_2 oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (3) określonym powyżej, to związek kompleksowy terbu(III) o wzorze ogólnym (1')



w którym znaczenie podstawników R_1 , R_2 , R_3 i R_4 jest takie jak we wzorze ogólnym (2), poddaje się reakcji z pochodną tlenku fosfiny o wzorze ogólnym (3')

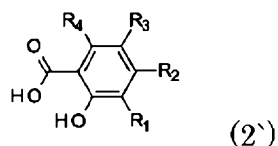


w którym znaczenie podstawnika R_5 jest takie jak we wzorze ogólnym (3), przy czym reakcję prowadzi się w rozpuszczalniku organicznym, w obecności czynnika alkalicznego, a po jej zakończeniu wydziela się produkt, to jest związek kompleksowy terbu(III) o wzorze ogólnym (1')

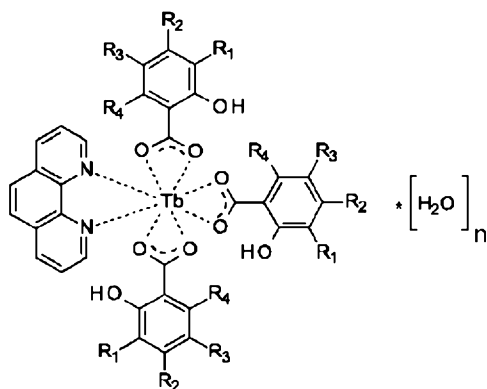


w którym znaczenie podstawników R_1 , R_2 , R_3 i R_4 jest takie jak we wzorze ogólnym (2), a znaczenie podstawnika R_5 jest takie jak we wzorze ogólnym (3);

- C) w przypadku gdy wytwarza się związki kompleksowe terbu(III) o wzorze ogólnym (1), w którym $x = 1$ a A_2 oznacza ugrupowanie o wzorze (4) określonym powyżej, to sól terbu(III) poddaje się reakcji z pochodną kwasu salicylowego o wzorze ogólnym (2')



w którym podstawniki R_1 , R_2 , R_3 i R_4 mają takie znaczenie jak we wzorze ogólnym (2), oraz z 1,10-fenantroliną przy czym reakcję prowadzi się w rozpuszczalniku organicznym, w obecności czynnika alkalicznego, a po zakończeniu reakcji wydziela się produkt, to jest związek kompleksowy terbu(III) o wzorze ogólnym (1''')



(1''')

w którym znaczenie podstawników R_1 , R_2 , R_3 i R_4 jest takie jak we wzorze ogólnym (2).

Według korzystnej wersji sposobu, w przypadku wytwarzania związków kompleksowych terbu(III) według punktu A), jako sól terbu(III) stosuje się trójtlenek, trójazotan lub trójoctan, jako rozpuszczalnik organiczny stosuje się etanol, metanol lub acetonitryl, jako czynnik alkaliczny stosuje się wodny roztwór amoniaku $\text{NH}_3(\text{aq})$ lub wodny roztwór NaOH lub KOH , a reakcję prowadzi się w temperaturze 70°C .

Według innej korzystnej wersji sposobu, w przypadku wytwarzania związków kompleksowych terbu(III) według punktu B), jako rozpuszczalnik organiczny stosuje się etanol, N,N -dimetyloformamid lub benzen, natomiast jako czynnik alkaliczny stosuje się roztwór amoniaku $\text{NH}_3(\text{aq})$, a reakcję prowadzi się w temperaturze 90°C .

Według jeszcze innej korzystnej wersji sposobu, w przypadku wytwarzania związków kompleksowych terbu(III) według punktu C) jako sól terbu(III) stosuje się trójtlenek, trójazotan lub trójoctan, jako rozpuszczalnik organiczny stosuje się etanol lub metanol, jako czynnik alkaliczny stosuje się wodny roztwór amoniaku $\text{NH}_3(\text{aq})$ lub wodny roztwór NaOH lub KOH , a reakcję prowadzi się w temperaturze 60°C .

Korzystnie wytwarza się następujące związki kompleksowe terbu(III):

tris(5-bromo-2-hydroksybenzoesano)terb(III)-tetrahydrat;
tris(2-hydroksy-5-metylobenzoesano)terb(III)-pentahehydrat;
tris(4-chloro-2-hydroksybenzoesano)terb(III)-dihydrat.

Korzystnie wytwarza się także następujące związki kompleksowe terbu(III):

tris(4-chloro-2-hydroksybenzoesano)bis(tlenek tributylofosfiny)terb(III);
tris(2-hydroksy-5-metylobenzoesano)bis(tlenek tributylofosfiny)terb(III)-monohydrat;
tris(5-bromo-2-hydroksybenzoesano)bis(tlenek tributylofosfiny)terb(III);
tris(4-chloro-2-hydroksybenzoesano)bis(tlenek trioktylofosfiny)terb(III)-monohydrat;
tris(2-hydroksy-5-metylobenzoesano)bis(tlenek trioktylofosfiny)terb(III)-pentahehydrat;
tris(5-bromo-2-hydroksybenzoesano)bis(tlenek trioktylofosfiny)terb(III).

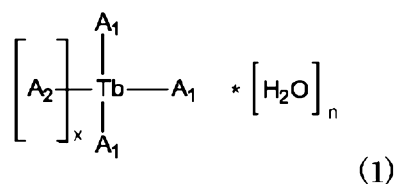
Korzystnie wytwarza się również następujące związki kompleksowe terbu(III):

(1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksy-4-metylobenzoesano)terb(III)-dihydrat;
tris(4-chloro-2-hydroksybenzoesano)(1,10-fenantrolina)terb(III)-pentahehydrat;
(1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksy-4-trifluorometylobenzoesano)terb(III);
(1,10-fenantrolina)tris(6-fluoro-2-hydroksybenzoesano)terb(III)-heksahydrat;
(1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksy-6-metoksybenzoesano)terb(III)-trihydrat;
(1,10-fenantrolina)tris(3-fluoro-2-hydroksybenzoesano)terb(III)-heptahydrat;
(1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksy-5-metylobenzoesano)terb(III)-tetrahehydrat;
tris(5-bromo-2-hydroksybenzoesano)(1,10-fenantrolina)terb(III)-tetrahehydrat.

Powyższym sposobem według wynalazku otrzymuje się także znany związek kompleksowy terbu(III) o nazwie (1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksybenzoesano)terb(III)-dihydrat, użyteczny dla potrzeb niniejszego wynalazku z kategorii zastosowań.

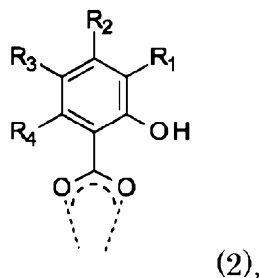
W trakcie badań procesów fotopolimeryzacji z zastosowaniem nowych układów fotoinicjujących według niniejszego wynalazku okazało się, że związki kompleksowe terbu(III) o wzorze ogólnym (1) mogą pełnić, oprócz roli ko-inicjatorów, również rolę luminescencyjnych sond molekularnych do monitorowania procesów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

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



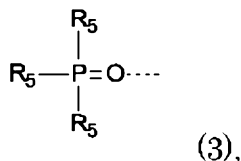
w którym

– A₁ oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (2)



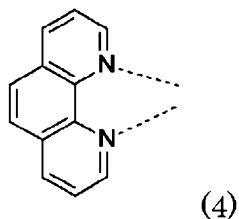
w którym podstawnik R₁ oznacza atom wodoru lub atom fluoru; podstawnik R₂ oznacza atom wodoru, atom chloru, grupę metylową, grupę trifluorometylową; podstawnik R₃ oznacza atom wodoru, atom bromu, grupę metylową; podstawnik R₄ oznacza atom wodoru, atom fluoru, grupę metoksyłową;

– A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (3)



w którym podstawnik R₅ oznacza grupę butylową lub grupę oktylową;

– albo A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze (4)



– x oznacza 0, 1 lub 2;

– n oznacza liczbę całkowitą od 0 do 7,

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

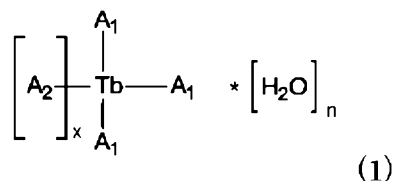
Według korzystnej wersji zastosowania jako luminescencyjne sondy molekularne stosuje się związki kompleksowe terbu(III) wybrane spośród następujących:

- (1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksybenzoesano)terb(III)-dihydrat;
- tris(4-chloro-2-hydroksybenzoesano)(1,10-fenantrolina)terb(III)-pentahydrat;
- (1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksy-4-trifluorometylobenzoesano)terb(III);
- (1,10-fenantrolina)tris(6-fluoro-2-hydroksybenzoesano)terb(III)-heksahydrat;
- (1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksy-6-metoksybenzoesano)terb(III)-trihydrat;
- (1,10-fenantrolina)tris(3-fluoro-2-hydroksybenzoesano)terb(III)-heptahydrat;
- (1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksy-5-metylobenzoesano)terb(III)-tetrahydrat;
- (1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksy-5-metylobenzoesano)terb(III)-tetrahydrat;
- tris(2-hydroksy-5-metylobenzoesano)terb(III)-pentahydrat;

tris(2-hydroksy-5-metylobenzoosano)bis(tlenek trioktylofosfiny)terb(III)-pentahydrat;
 tris(2-hydroksy-5-metylobenzoosano)bis(tlenek tributylofosfiny)terb(III)-monohydrat;
 tris(4-chloro-2-hydroksybenzoosano)terb(III)-dihydrat;
 tris(4-chloro-2-hydroksybenzoosano)bis(tlenek trioktylofosfiny)terb(III)-monohydrat;
 tris(4-chloro-2-hydroksybenzoosano)bis(tlenek tributylofosfiny)terb(III).

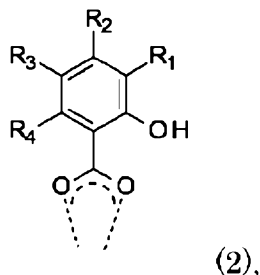
W trakcie badań procesów fotopolimeryzacji z zastosowaniem nowych układów fotoinicjujących według niniejszego wynalazku okazało się, że związki kompleksowe terbu(III) o wzorze ogólnym (I) mogą pełnić, oprócz roli ko-inicjatorów, również rolę luminescencyjnych sensorów molekularnych do badań materiałów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

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



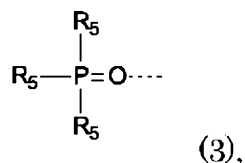
w którym:

– A_1 oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (2)



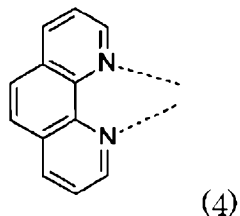
w którym podstawnik R_1 oznacza atom wodoru lub atom fluoru; podstawnik R_2 oznacza atom wodoru, atom chloru, grupę metylową, grupę trifluorometylową; podstawnik R_3 oznacza atom wodoru, atom bromu, grupę metylową; podstawnik R_4 oznacza atom wodoru, atom fluoru, grupę metoksyową;

– A_2 oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (3)



w którym podstawnik R_5 oznacza grupę butylową lub grupę oktylową;

– albo A_2 oznacza ugrupowanie o wzorze (4)



– x oznacza 0, 1 lub 2;

– n oznacza liczbę całkowitą od 0 do 7,

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

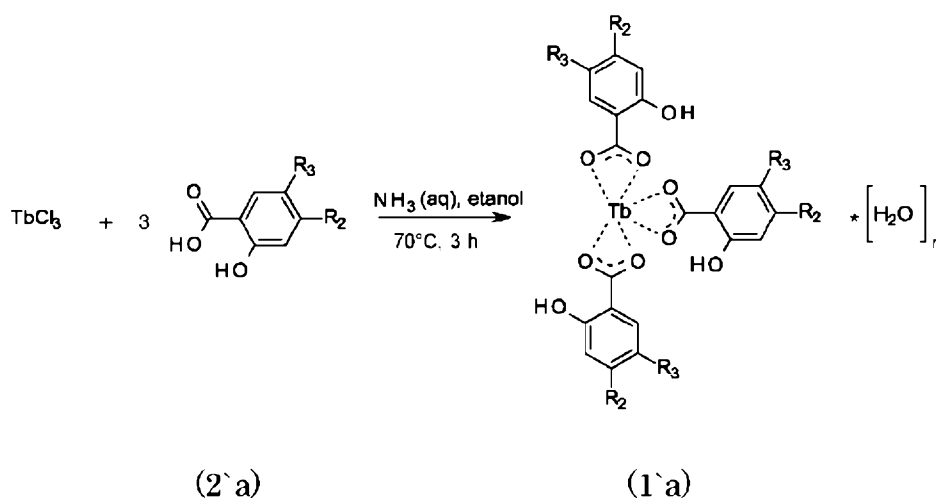
Według korzystnej wersji zastosowania jako luminescencyjne sensory molekularne stosuje się związki kompleksowe terbu(III) wybrane spośród następujących:

tris(2-hydroksy-5-metylobenzoetano)bis(tlenek trioktylofosfiny)terb(III)-pentahydrat;
 tris(2-hydroksy-5-metylobenzoetano)bis(tlenek tributylofosfiny)terb(III)-monohydrat;
 tris(4-chloro-2-hydroksybenzoetano)bis(tlenek trioktylofosfiny)terb(III)-monohydrat;
 tris(4-chloro-2-hydroksybenzoetano)bis(tlenek tributylofosfiny)terb(III);
 tris(5-bromo-2-hydroksybenzoetano)terb(III)-tetrahydrat;
 tris(5-bromo-2-hydroksybenzoetano)bis(tlenek trioktylofosfiny)terb(III);
 tris(5-bromo-2-hydroksybenzoetano)bis(tlenek tributylofosfiny)terb(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 terbu(III) w reakcji tróchlorku terbu z pochodnymi kwasu 2-hydroksybenzoetowego przebiega, według jednej z możliwych opcji, zgodnie z poniższym schematem:



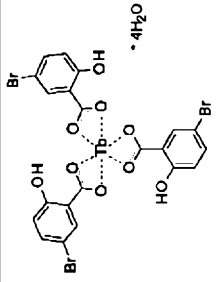
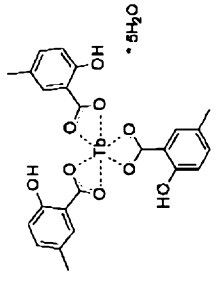
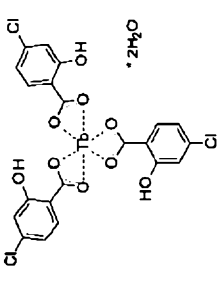
We wzorach ogólnych (2'a) i (1'a) podstawnik R_2 oznacza atom wodoru lub atom chloru, natomiast podstawnik R_3 oznacza atom wodoru, atom bromu lub grupę metylową.

W fiolce ciśnieniowej umieszczono zawiesinę dostępnej handlowo pochodnej kwasu 2-hydroksybenzoetowego (6.0 mmol) w etanolu (8 cm³). pH mieszaniny ustalono za pomocą NH₃(aq) na około 6–7. Następnie dodano roztwór TbCl₃·6H₂O (747 mg, 2.0 mmol) w wodzie (1 cm³) i ogrzewano mieszaninę przez 3 godziny w temperaturze 70°C. Powstały osad odsączono, przemyto wodą (5 cm³) i etanolem (5 cm³), a następnie wysuszono pod próżnią.

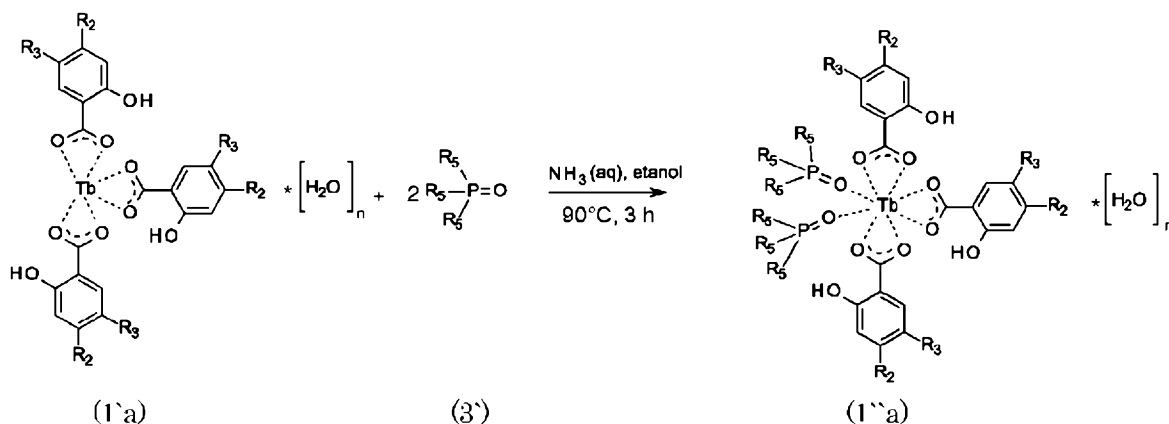
Reakcję otrzymywania związków kompleksowych terbu(III) o wzorze ogólnym (1'a) można alternatywnie prowadzić w metanolu lub acetonitrylu, stosując jako czynnik alkaliczny wodny roztwór NaOH lub KOH; jako sól terbu(III) można stosować alternatywnie Tb(NO₃)₃ lub Tb(CH₃COO)₃.

Przykładowe związki kompleksowe terbu(III) wytworzone według powyższego schematu i procedury zestawiono w **Tabeli 2**, zawierającej wyniki badań spektroskopowych i inne dane i informacje o otrzymanych związkach.

Tabela 2. Dane spektroskopowe związków otrzymanych w reakcji według Przykładu 1.

Nr zw. (akronim)	Związek	Nazwa związku	Analiza elementarna i dane spektroskopowe	Wydajność
KK44 Tb(5-Br-2-HBA) ₃ (H ₂ O) ₄		tris(5-bromo-2-hydroksybenzoesano)terb(III)	Analiza elementarna dla wzoru 3C ₇ H ₄ BrO ₃ ·Tb·4H ₂ O: Obliczono: C 28,69% H 2,29% O 23,66% Br 27,27% Tb 18,08% Oznaczono: C 29,05% H 2,02% FTIR [cm ⁻¹]: 692, 804, 822, 889, 1034, 1105, 1153, v(C-O)1214, 1239, vs(C-O)1291, 1369, δ(O-H)1429, 1467, 1538, 1573, 1618, 2162, 3121	58 %
KK38 Tb(2-H-5MBA) ₃ (H ₂ O) ₅		tris(2-hydroksy-5-metylobenzoesano)terb(III)	Analiza elementarna dla wzoru 3C ₈ H ₇ O ₃ ·Tb·5H ₂ O: Obliczono: C 41,04% H 4,45% O 31,89% Tb 22,63% Oznaczono: C 41,29% H 3,97% FTIR [cm ⁻¹]: 680, 770, 813, 922, 955, 1040, 1135, 1203, v(C-O)1234, vs(C-O)1299, 1346, 1373, δ(O-H)1431, 1487, 1540, 1590, 1633, 1738, 2162, 2920, 3026, 3359	54 %
KK41 Tb(4-Cl-2-HBA) ₃ (H ₂ O) ₂		tris(4-chloro-2-hydroksybenzoesano)terb(III)	Analiza elementarna dla wzoru 3C ₇ H ₄ ClO ₃ ·Tb·2H ₂ O: Obliczono: C 35,54% H 2,27% O 21,80% Cl 14,99% Tb 22,40% Oznaczono: C 36,06% H 2,63% FTIR [cm ⁻¹]: 693, 780, 856, 914, 1076, 1108, 1154, v(C-O)1228, vs(C-O)1300, 1364, δ(O-H)1436, 1482, 1549, 1579, 1738, 3129	65 %

Przykład 2. Synteza wybranych związków kompleksowych terbu(III) w reakcji alkilowych pochodnych tlenku fosforyny ze związkami kompleksowymi terbu(III) posiadającymi ligandy pochodzące z pochodnych kwasu 2-hydroksybenzoesowego przebiega, według jednej z możliwych opcji, zgodnie z poniższym schematem:



We wzorach ogólnych (1'a) i (1''a) podstawnik R_2 oznacza atom wodoru oraz atom chloru, podstawnik R_3 oznacza atom wodoru, atom bromu oraz grupę metylową, natomiast we wzorze ogólnym (3') podstawnik R_5 oznacza grupę butylową oraz grupę oktylową

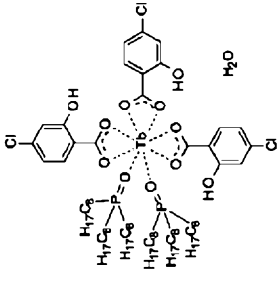
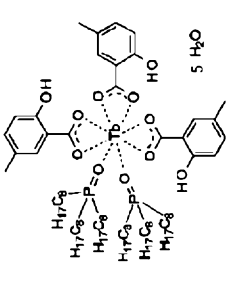
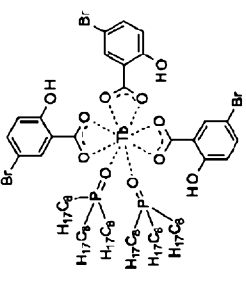
W fiolce ciśnieniowej sporządzono nasycony roztwór odpowiedniej pochodnej trissalicylanoterbu(III) (0.5 mmol), otrzymanej według przepisu z Przykładu 1, w *N,N*-dimetyloformamidzie. Następnie dodano roztwór odpowiedniej pochodnej tlenku fosforyny (1.0 mmol) w *N,N*-dimetyloformamidzie (8 cm³). Mieszaninę ogrzewano przez trzy godziny w temperaturze 90°C. Następnie mieszaninę zatężono, a oleistą pozostałość ekstrahowano heksanem. Rozpuszczalnik odparowano otrzymując produkt w postaci lepkiego oleju.

Reakcję otrzymywania związków kompleksowych terbu(III) o wzorze ogólnym 1'' można alternatywnie prowadzić w etanolu lub w benzenie.

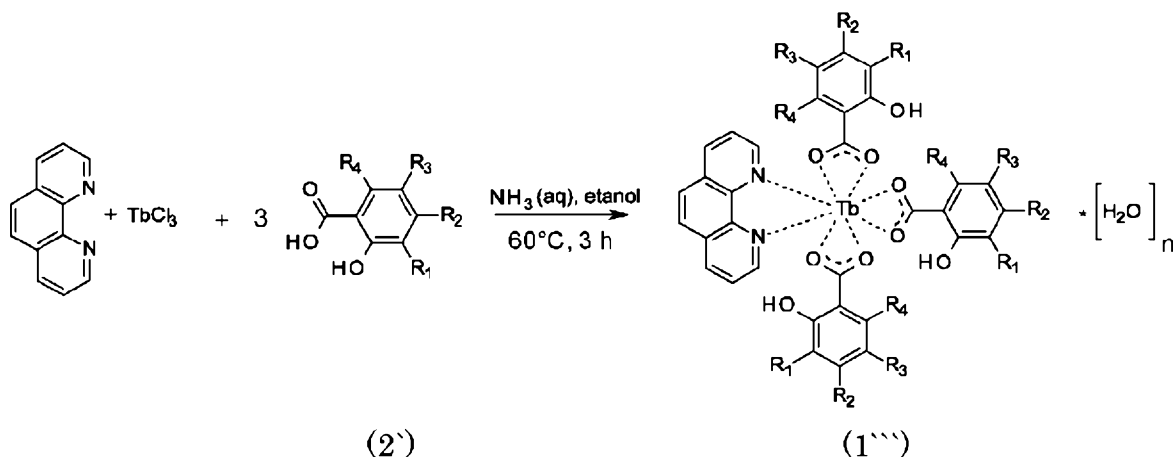
Przykładowe związki kompleksowe terbu(III) wytworzone według powyższego schematu i procedury zestawiono w **Tabeli 3**, zawierającej wyniki badań spektroskopowych i inne dane i informacje o otrzymanych związkach.

Tabela 3. Dane spektroskopowe związków otrzymanych w reakcji według Przykładu 2.

Nr zw. (akronim)	Związek	Nazwa związku	Analiza elementarna i dane spektroskopowe	Wydajność
KK43 Tb(4-Cl-2-HBA) ₃ (TBP O) ₂		tris(4-chloro-2-hydroksybenzoesano)bis(tlenek tributylofosfiny)terb(III)	Analiza elementarna dla wzoru $2C_{12}H_{27}OP \cdot 3C_7H_4ClO_3 \cdot Tb$: Obliczono: C 48,68% H 5,99% O 15,85% Cl 9,58% P 5,58% Tb 14,31% Oznaczono: C 48,82 % H 5,83% FTIR [cm ⁻¹] 694, 800, 843, 857, 911, 968, 1071, 1097, ν(P=O)1119, ν(C-O)1217, 1240, vs(C-O)1301, 1351, 1364, δ(O-H)1437, 1481, 1585, 1625, 2873, 2931, 2960	92%
KK40 Tb(2-H-5MBA) ₃ (TBPO) ₂ H ₂ O		tris(2-hydroksy-5-metylobenzoesano)bis(tlenek tributylofosfiny)terb(III)	Analiza elementarna dla wzoru $2C_{12}H_{27}OP \cdot 3C_8H_7O_3 \cdot Tb \cdot H_2O$ Obliczono: C 54,03% H 7,27% O 17,99% P 5,81% Tb 14,89% Oznaczono: C 53,73% H 6,78% FTIR [cm ⁻¹] 680, 765, 822, 904, 1013, ν(P=O)1134, 1202, ν(C-O)1234, vs(C-O)1298, 1372, δ(O-H)1429, 1488, 1563, 1633, 1739, 2038, 2162, 2872, 2931, 2961	60%
KK46 Tb(5-Br-2-HBA) ₃ (TBP O) ₂		tris(5-bromo-2-hydroksybenzoesano)bis(tlenek tributylofosfiny)terb(III)	Analiza elementarna dla wzoru $2C_{12}H_{27}OP \cdot 3C_7H_4BrO_3 \cdot Tb$ Obliczono: C 43,46% H 5,35% O 14,15% Br 19,28% P 4,98% Tb 12,78% Oznaczono: 43,81% H 5,48% FTIR [cm ⁻¹] 703, 825, 883, 909, 1097, 1124, ν(P=O)1140, ν(C-O)1216, 1249, vs(C-O)1291, 1349, 1368, δ(O-H)1436, 1560, 1589, 1625, 2872, 2930, 2959	85%

KK42 Tb(4-Cl-2- HBA) ₃ (TOP O) ₂ ·H ₂ O		tris(4-chloro-2- hydroksybenzoesano)bis(tlenek trioktylofosfiny)terb(III)	Analiza elementarna dla wzoru: 2C ₂₄ H ₅₁ OP·3C ₈ H ₇ ClO ₃ ·TbH ₂ O Obliczono: C 56,57% H 7,98% O 13,11% Cl 7,26% P 4,23% Tb 10,85% Oznaczono: C 56,44% H 7,98% FTIR [cm ⁻¹] 695, 722, 781, 843, 911, 1072, v(P=O)1128, v(C-O)1219, 1240, vs(C-O)1301, 1363, δ(O-H)1440, 1481, 1585, 1625, 2854, 2924, 2954	89%
KK39 Tb(2-H- 5MBA) ₃ (TO PO) ₂ ·(H ₂ O) ₅		tris(2-hydroksy-5- metylobenzoesano)bis(tle nek trioktylofosfiny)terb(III)	Analiza elementarna dla wzoru 2C ₂₄ H ₅₁ OP·3C ₈ H ₇ O ₃ ·Tb·5H ₂ O Obliczono: C 58,60% H 9,08% O 17,35% P 4,20% Tb 10,77% Oznaczono: C 58,65% H 8,73% FTIR [cm ⁻¹] 679, 722, 770, 821, 921, v(P=O)1131, 1200, v(C-O)1244, vs(C-O)1296, 1373, δ(O-H)1432, 1488, 1566, 1634, 2854, 2924, 2954	82%
KK45 Tb(5-Br-2- HBA) ₃ (TOP O) ₂		tris(5-bromo-2- hydroksybenzoesano)bis(tlenek trioktylofosfiny)terb(III)	Analiza elementarna dla wzoru 2C ₂₄ H ₅₁ OP·3C ₈ H ₄ BrO ₃ ·Tb Obliczono: C 52,44% H 7,27% O 11,14% Br 15,17% P 3,92% Tb 10,06% Oznaczono: C 52,91% H 7,60% FTIR [cm ⁻¹] 703, 824, 882, v(P=O)1129, v(C-O)1217, 1247, vs(C-O)1290, 1365, δ(O-H)1436, 1466, 1569, 1588, 1628, 1738, 2854, 2924, 2953	97%

Przykład 3. Synteza wybranych związków kompleksowych terbu(III) w reakcji tróchlorku terbu(III) z pochodnymi kwasu 2-hydroksybenzoesowego oraz z 1,10-fenantroliną przebiega, według jednej z możliwych opcji, zgodnie z poniższym schematem:



We wzorach ogólnych (2') i (1''') podstawnik R_1 oznacza atom wodoru lub atom fluoru, podstawnik R_2 oznacza atom wodoru, atom chloru, grupę metylową lub grupę trifluorometylową, podstawnik R_3 oznacza atom wodoru, atom bromu lub grupę metylową, podstawnik R_4 oznacza atom wodoru, atom fluoru lub grupę metoksyową.

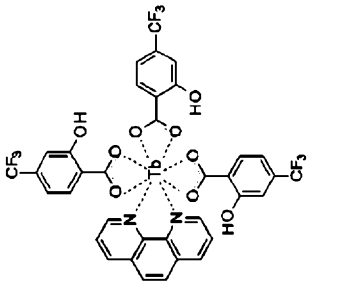
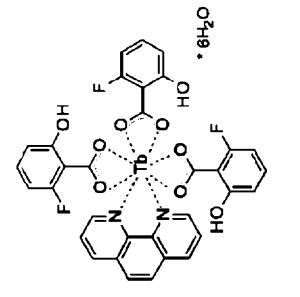
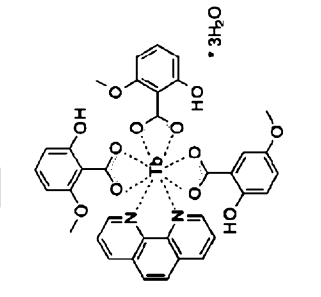
W fiolce ciśnieniowej sporządzono nasycony roztwór dostępnej handlowo pochodnej kwasu salicylowego (1.5 mmol) w etanolu. pH mieszaniny ustalono za pomocą $\text{NH}_3(\text{aq})$ na około 6–7. Następnie dodano roztwór $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (182 mg, 0.5 mmol) w wodzie (1 cm^3) i ogrzewano przez godzinę w temperaturze 60°C . Następnie dodano roztwór 1,10-fenantroliny (90 mg, 0.50 mmol) w etanolu (2 cm^3). Mieszaninę ogrzewano przez 2 godziny w temperaturze 60°C . Powstały osad odsączono, przemyto wodą (5 cm^3) i etanolem (5 cm^3), a następnie wysuszono pod próżnią.

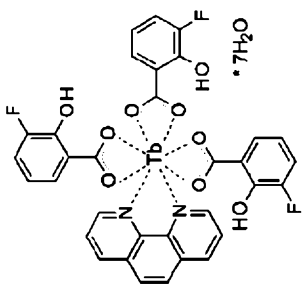
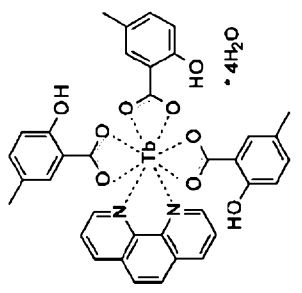
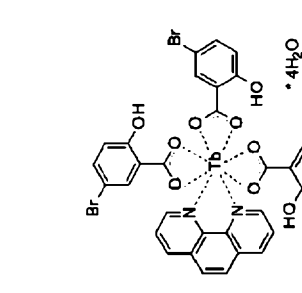
Reakcję otrzymywania związków kompleksowych terbu(III) o wzorze ogólnym (1''') można alternatywnie prowadzić w metanolu, stosując alternatywnie jako czynnik alkaliczny wodny roztwór NaOH lub KOH; jako sól terbu(III) można stosować alternatywnie $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ lub $\text{Tb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$.

Przykładowe związki kompleksowe terbu(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 3.

Nr zw. (akronim)	Związek	Nazwa związku	Analiza elementarna i dane spektroskopowe	Wydajność
K26B Tb(2-H-4-MBA) ₃ (Phen) (H ₂ O) ₂		(1, 10-fenantrolina)tris(2-hydroksy-4-metylobenzoesano)terb(III)	Analiza elementarna dla wzoru C ₃₆ H ₂₃ N ₂ O ₉ Tb·2H ₂ O: Obliczono: C 52,18% H 4,01% N 3,38% O 21,24% Tb 19,18% Oznaczono: C 52,03% H 3,94% N 3,94%	70%
KK1 Tb(2-HMBA) ₃ (Phen)·(H ₂ O) ₂		(1, 10-fenantrolina)tris(2-hydroksybenzoesano)terb(III)	Analiza elementarna dla wzoru C ₃₃ H ₂₃ N ₂ O ₉ Tb·2H ₂ O: Obliczono: C 50,39% H 3,46% N 3,56% O 22,38% Tb 20,21% Oznaczono: C 50,56% H 3,82% N 3,97% FTIR [cm ⁻¹] 705, 721, 729, 758, 816, 846, 864, 872, 890, 1030, 1102, 1143, 1160, 1212, ν(C-O)1254, 1310, 1327, 1385, 1420, δ(O-H)1459, 1518, 1585, 1604, 1622, 3061 Literatura: (25), (26)	73%
KK2 Tb(4-Cl-2-HMBA) ₃ (Phen)·(H ₂ O) ₅		tris(4-chloro-2-hydroksybenzoesano)(1, 10-fenantrolina)terb(III)	Analiza elementarna dla wzoru C ₃₃ H ₂₀ Cl ₃ O ₉ Tb·5H ₂ O: Obliczono: C 41,99% H 3,20% N 2,97% O 23,73% Cl 11,27% Tb 16,84% Oznaczono: C 41,47% H 3,16% N 3,37% FTIR [cm ⁻¹] 695, 729, 779, 843, 913, 1074, 1103, 1149, ν(C-O)1221, 1237, νs(C-O)1301, 1361, δ(O-H)1432, 1481, 1518, 1549, 1587, 1622, 3049	94%

KK3 Tb(4-FM-2-HMBA) ₃ (Ph en)		(1, 10- fenantrolina)tris(2- hydroksy-4- trifluorometylobenz oesano)terb(III)	Analiza elementarna dla wzoru $C_{36}H_{20}F_9N_2O_9Tb$: Obliczono: C 45,30% H 2,11% N 2,93% O 15,09% F 17,91% Tb 16,65% Oznaczono: C 45,16% H 2,54% N 3,16% FTIR [cm ⁻¹] 707, 730, 748, 795, 843, 865, 880, 924, 1061, 1120, 1155, 1226, vs(C-O)1296, 1332, 1374, δ(O-H)1445, 1502, 1590, 1639, 1739, 2970	75%
KK7 Tb(6-F-2-HMBA) ₃ (Ph en) · (H ₂ O) ₆		(1, 10- fenantrolina)tris(6- fluoro-2- hydroksybenzoesano)terb(III)	Analiza elementarna dla wzoru $C_{12}H_8N_2 \cdot 3C_7H_4FO_3 \cdot Tb \cdot 6H_2O$: Obliczono: C 43,43% H 3,53% N 3,07% O 26,30% F 6,25% Tb 17,42% Oznaczono: C 43,78% H 3,70% N 3,38% FTIR [cm ⁻¹] 698, 729, 771, 823, 843, 912, 1020, 1060, 1104, 1142, ν(C-O)1223, 1262, 1299, 1378, 1424, δ(O-H)1458, 1519, 1578, 3052	41%
KK9 Tb(6-MO-2-HMBA) ₃ (Ph en) · (H ₂ O) ₃		(1, 10- fenantrolina)tris(2- hydroksy-6- metoksybenzoesano) terb(III)	Analiza elementarna dla wzoru $C_{12}H_8N_2 \cdot 3C_8H_7O_4 \cdot Tb \cdot 3H_2O$: Obliczono: C 48,33% H 3,94% N 3,13% O 26,83% Tb 17,77% Oznaczono: C 48,13% H 3,76% N 3,52% FTIR [cm ⁻¹] 675, 729, 772, 809, 825, 865, 920, 1036, 1089, 1133, ν(C-O)1217, 1233, vs(C-O)1305, 1371, δ(O-H)1432, 1485, 1519, 1558, 1633, 1739, 2833, 2970, 2982	23%

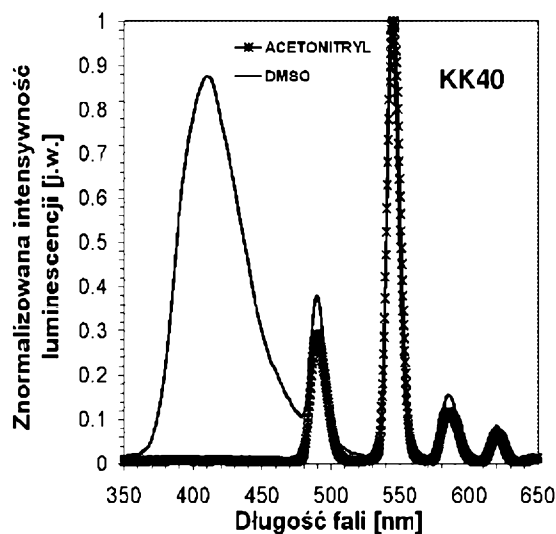
KK10 Tb(3-F-2-HMBA) ₃ (Phen) ₃ ·(H ₂ O) ₇		(1,10-fenantrolina)tris(3-fluoro-2-hydroksybenzoesano)terb(III)	Analiza elementarna dla wzoru: $C_{12}H_8N_2 \cdot 3C_7H_4FO_3 \cdot Tb \cdot 7H_2O$: Obliczono: C 42,59% H 3,68% N 3,01% O 27,51% F 6,12% Tb 17,08% Oznaczono: C 42,81% H 3,38% N 3,29% FTIR [cm ⁻¹] 729, 755, 799, 843, 863, 955, 1068, 1103, 1150, v(C-O)1228, 1255, vs(C-O)1300, 1385, δ(O-H)1453, 1483, 1519, 1538, 1564, 1614, 1638, 1738, 2970, 2982	49%
KK13 Tb(2-H-5-MBA) ₃ (Phen) ₃ ·(H ₂ O) ₄		(1,10-fenantrolina)tris(2-hydrokso-5-metylobenzoesano)terb(III)	Analiza elementarna dla wzoru: $C_{12}H_8N_2 \cdot 3C_8H_7O_3 \cdot Tb \cdot 4H_2O$: Obliczono: C 50,01% H 4,31% N 3,24% O 24,06% Tb 18,38% Oznaczono: C 49,78% H 4,69% N 3,19% FTIR [cm ⁻¹] 678, 729, 769, 822, 864, 923, 1103, 1138, 1201, v(C-O)1217, 1232, vs(C-O)1298, 1371, δ(O-H)1424, 1487, 1519, 1552, 1631, 1739, 2970, 2982, 3632	45%
KK14 Tb(5-Br-2-HMBA) ₃ (Phen) ₃ ·(H ₂ O) ₄		tris(5-bromo-2-hydrokso-5-fenantrolina)terb(III)	Analiza elementarna dla wzoru: $C_{12}H_8N_2 \cdot 3C_7H_3BrO_3 \cdot Tb \cdot 4H_2O$: Obliczono: C 37,42% H 2,66% N 2,64% O 19,64% Br 22,63% Tb 15,00% Oznaczono: C 37,25% H 2,93% N 3,03% FTIR [cm ⁻¹] 692, 728, 769, 823, 864, 897, 1103, 1144, v(C-O)1217, 1241, vs(C-O)1290, 1365, δ(O-H)1423, 1465, 1519, 1557, 1589, 1622, 1739, 2970, 2982	52%

Przykład 4. Badania charakterystyki luminescencji związków kompleksowych terbu(III) w celu określenia ich przydatności do pełnienia funkcji sensorów luminescencyjnych.

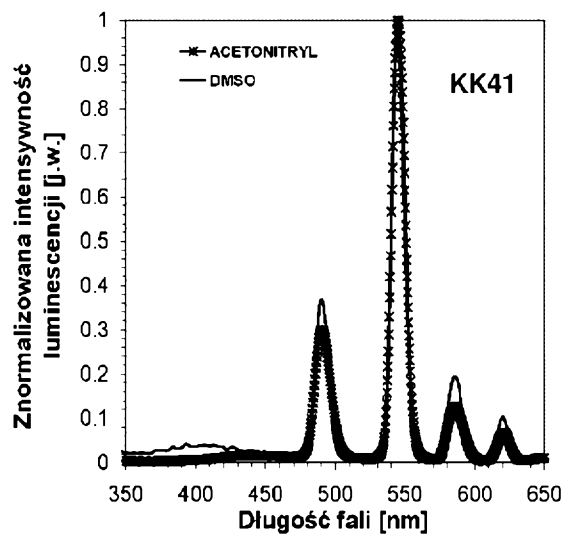
Badania luminescencji

Aparatura do badań fluorescencji złożona była ze źródła światła wzbudzenia fluorescencji, do którego zastosowano diodę UV-LED (UVTOP315-BL-TO39, Roithner Laser Technik) emitującą światło o długości fali $\lambda_{\max} = 320$ nm lub diodę UV-LED o $\lambda_{\max} = 365$ nm (UVLAB 365 nm o mocy nominalnej na wyjściu 0,4W); spektrometru EPP2000C, oraz odpowiedniej głowicy pomiarowej, takiej jaką opisano w publikacji ((29) I. Kamińska, J. Ortyl, R. Popielarz, *Polym. Test.* **2015**, 42, 99). Światło fluorescencji z komory pomiarowej doprowadzano do spektrometru przy użyciu kabla światłowodowego o średnicy rdzenia 2 mm wykonanego z PMMA (Fibrochem Sp. z o.o.). Dodatkowo do pomiarów widm emisji oraz wzbudzenia związków kompleksowych terbu(III) wykorzystano spektrofluorymetr Quanta MasterTM 40 produkcji PTI.

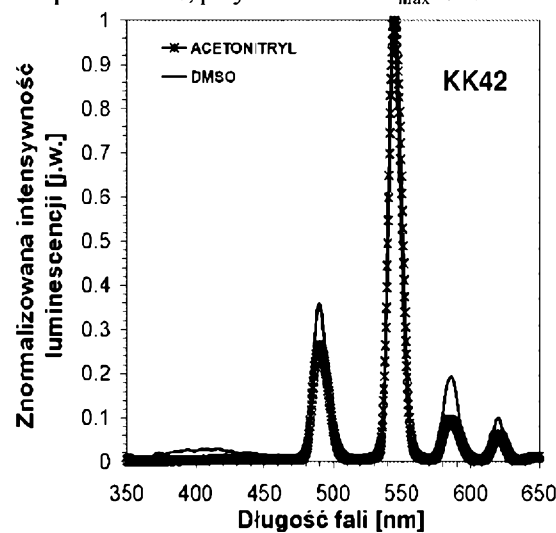
W pierwszej kolejności zbadano charakterystyki absorpcji analizowanych związków kompleksowych terbu(III) w acetonitrylu. Analiza widm absorpcyjnych badanych związków kompleksowych terbu(III) potwierdziła, że wszystkie badane związki wykazują silne pasmo absorpcji w długofalowym zakresie światła UV, mieszczącym się nawet do 400 nm, a jego położenie oraz intensywność zależą w głównej mierze od struktury. Badania luminescencyjne otrzymanych związków kompleksowych terbu(III) rozpoczęto od przeprowadzenia pomiarów luminescencji przy naświetlaniu źródłem światła o $\lambda_{\max} = 320$ nm. Jako modelowe rozpuszczalniki do analiz wybrano: acetonitryl oraz dimetylosulfotlenek (DMSO) charakteryzujące się różnymi wartościami lepkości η – odpowiednio 0,37 [mPa·s] oraz 1,99 [mPa·s]. Dla wszystkich zbadanych związków kompleksowych uzyskano widmo składające się z 4 pasm odpowiadających poszczególnym przejściom f-f elektronowym, charakterystycznych dla jonów terbu. Dodatkowo w niektórych przypadkach zarejestrowano widma fluorescencji pochodzące od ligandów organicznych, które zlokalizowane były w zakresie 350 nm do 470 nm i były szczególnie widoczne w DMSO, czyli rozpuszczalniku o znacznie większej lepkości. Pasmem emisyjnym wyróżniającym się największą intensywnością luminescencji obecnym niemal na wszystkich otrzymanych widmach jest pasmo o $\lambda_{\max-em} = 545$ nm odpowiadające przejściu elektronowemu $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$. Analizując widma, można zauważyć, że lepkość zastosowanego rozpuszczalnika ma znaczący wpływ na obecność i intensywność pasma emisyjnego pochodzącego od liganda organicznego. W przypadku pomiarów przeprowadzonych w DMSO, charakteryzującego się 4-krotnie większą lepkością niż acetonitryl dla badanych związków kompleksowych odnotowano występowanie tego pasma mieszczącego się zazwyczaj w zakresie 350–470 nm.



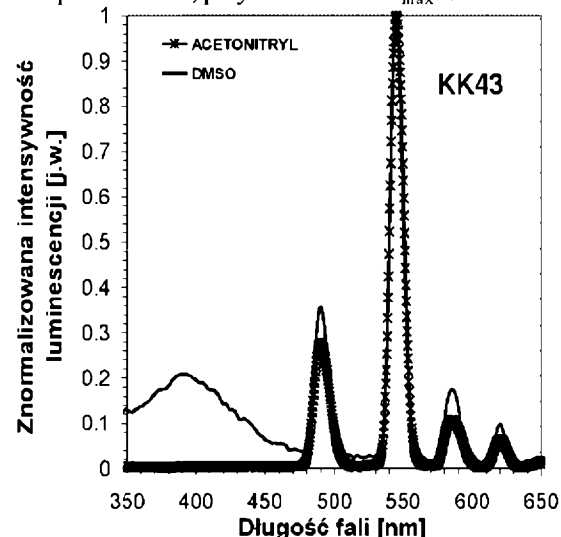
Wykres 1. Znormalizowana luminescencja dla zw. kompleksu. KK40, przy wzbudzeniu $\lambda_{\text{max}}=320$ nm.



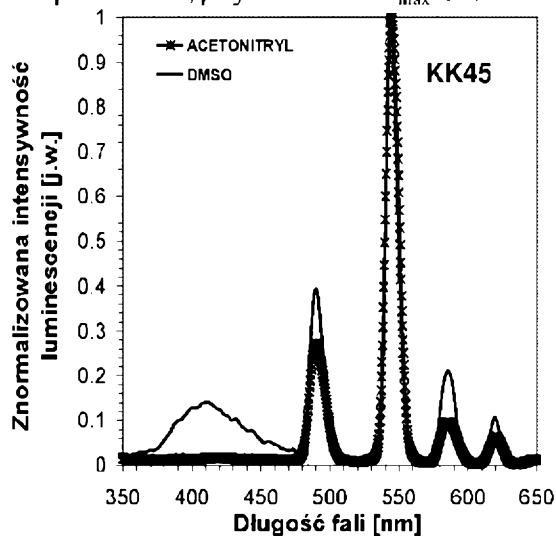
Wykres 2. Znormalizowana luminescencja dla zw. kompleksu. KK41, przy wzbudzeniu $\lambda_{\text{max}}=320$ nm.



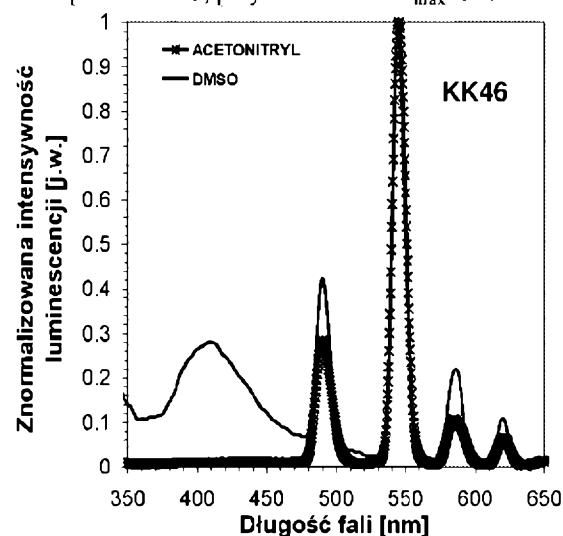
Wykres 3. Znormalizowana luminescencja dla zw. kompleksu. KK42, przy wzbudzeniu $\lambda_{\text{max}}=320$ nm.



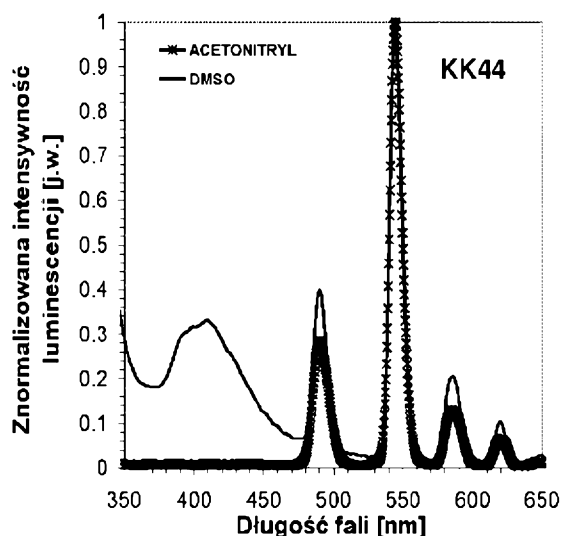
Wykres 4. Znormalizowana luminescencja dla zw. kompleksu. KK43, przy wzbudzeniu $\lambda_{\text{max}}=320$ nm.



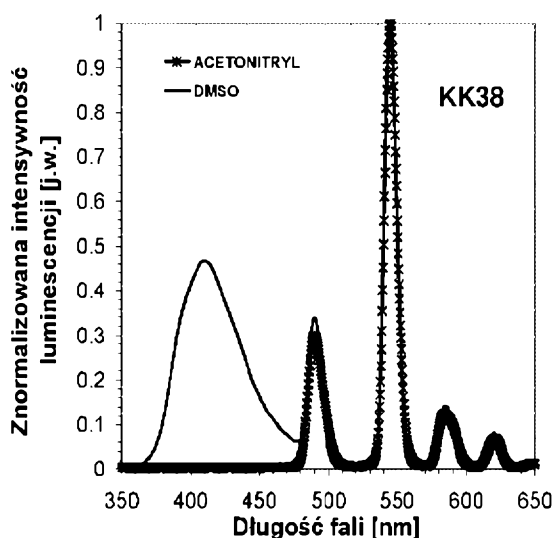
Wykres 5. Znormalizowana luminescencja dla zw. Kompleks. KK45, przy wzbudzeniu $\lambda_{\text{max}}=320$ nm.



Wykres 6. Znormalizowana luminescencja dla zw. Kompleks. KK46, przy wzbudzeniu $\lambda_{\text{max}}=320$ nm.



Wykres 7. Znormalizowana luminescencja dla zw. kompleks. KK44, przy wzbudzeniu $\lambda_{\max}=320$ nm.



Wykres 8. Znormalizowana luminescencja dla zw. kompleks. KK38, przy wzbudzeniu $\lambda_{\max}=320$ nm.

Najistotniejsze dane spektroskopowe zostały zebrane w **Tabeli 5**. Badane związki kompleksowe terbu(III) wykazywały różnorodność strukturalną a tym samym zróżnicowane właściwości spektroskopowe. Wszystkie badane związki kompleksowe terbu(III) wykazały wystarczającą luminescencję (**Wykresy 1–8**), aby ich charakterystyka spektralna mogła być łatwo mierzalna przy stężeniu sondy ok. 0.1%-wag i grubości próbki rzędu 0.1 mm. Jest to bardzo istotne, gdyż w przypadku zastosowania badanych związków w charakterze sond fluorescencyjnych do techniki FPT, ważne jest aby sonda wykazywała możliwie silną fluorescencję, (tj. nie mniejszą niż 1000 [j. wzg. – jednostki względne na dany spektrometr]) przy wzbudzeniu światłem o długości fali co najmniej 320 nm, ponieważ intensywność światła wzbudzenia o krótszych długościach fali jest silnie tłumiona przez szkiełka mikroskopowe stosowane zwykle do przygotowania próbek cienkowarstwowych.

Tabela 5. Właściwości spektroskopowe związków kompleksowych terbu(III) w acetonitrylu i dimetylosulfotlenku (DMSO), przy wzbudzeniu światłem o długości fali $\lambda = 320$ nm.

Sensor	Podstawnik pochodnej kwasu salicylowego	Ligand stabilizujący	Rozpuszczalnik	$\lambda_{\max}$ luminescencji pochodzącej od jonu terbu [nm]	$\lambda_{\max}$ fluorescencji pochodzącej od ligandów organicznych [nm]
KK1	-H	Fenantrolina	Acetonitryl	545.112	-
			DMSO	545.112	394.382
KK2	-Cl	Fenantrolina	Acetonitryl	545.112	-
			DMSO	544.782	410.650
KK3	-CF ₃	Fenantrolina	Acetonitryl	544.782	440.247
			DMSO		407.048
KK7	-F	Fenantrolina	Acetonitryl	545.441	-
			DMSO	545.771	392.201

KK9	·OCH ₃	Fenantrolina	Acetonitryl	·	392.565
			DMSO	·	431.744
KK10	·F	Fenantrolina	Acetonitryl	544.782	390.017
			DMSO	545.771	391.837
KK13	·CH ₃	Fenantrolina	Acetonitryl	544.452	387.831
			DMSO	545.441	410.650
KK14	·Br	Fenantrolina	Acetonitryl	545.441	·
			DMSO	544.782	409.930
KK38	·CH ₃	·	Acetonitryl	544.782	·
			DMSO	544.782	409.930
KK39	·CH ₃	TOPO	Acetonitryl	545.112	·
			DMSO	544.452	410.650
KK40	·CH ₃	TBPO	Acetonitryl	545.441	·
			DMSO	544.452	410.650
KK41	·Cl	·	Acetonitryl	545.112	·
			DMSO	544.452	·
KK42	·Cl	TOPO	Acetonitryl	544.782	·
			DMSO	544.452	·
KK43	·Cl	TBPO	Acetonitryl	545.112	·
			DMSO	544.782	393.655
KK44	·Br	·	Acetonitryl	544.452	·
			DMSO	544.782	409.930
KK45	·Br	TOPO	Acetonitryl	544.782	·
			DMSO	544.452	411.010
KK46	·Br	TBPO	Acetonitryl	545.112	·
			DMSO	544.782	409.930
Luminescencja – odnosi się do emisji jonów terbu Fluorescencja – odnosi się do emisji liganda salicylowego					

Wszystkie badane związki kompleksowe terbu(III) wykazywały emisję luminescencji przy wzbudzeniu światłem o długości fali 320 nm. W związku z powyższym badane związki kompleksowe terbu(III) mogą być z powodzeniem stosowane przy badaniach spektroskopowych, w których jako długość fali wzbudzenia stosuje się długości większe niż 300 nm. Dla badanych związków kompleksowych ważne jest aby zakres wzbudzenia mieścił się w zakresie do 400 nm.

Przykład 5. Badania przydatności związków kompleksowych terbu(III) do roli luminescencyjnych sond molekularnych do zastosowań w fotopolimeryzacji kationowej.

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

Monitorowanie procesu fotopolimeryzacji kationowej przy wykorzystaniu technologii FPT podczas naświetlania układu reakcyjnego światłem o długości fali $\lambda_{\max} = 320$ nm

Przygotowanie cienkowarstwowych próbek do badań fotopolimeryzacji metodą FPT.

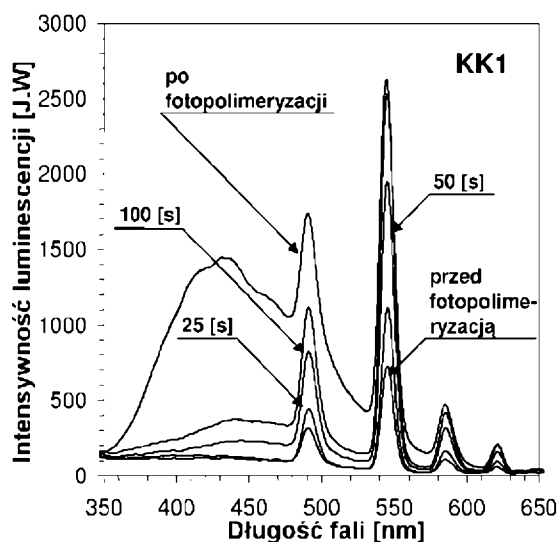
Sporządzano roztwór sondy luminescencyjnej w postaci związku kompleksowego terbu(III) o stężeniu 0,1% wag. oraz fotoinicjatora o stężeniu 1,0% wag. w monomerze. Następnie kroplę kompozycji umieszczano pomiędzy szkiełkami mikroskopowymi (Thermo Scientific) rozdzielonymi przekładkami o grubości rzędu 0,1 mm, utrzymywanymi w stałej odległości za pomocą ściskaczy. W ten sposób uzyskiwano próbki cienkowarstwowe o jednakowej grubości gotowe do pomiaru.

Badania fotopolimeryzacji.

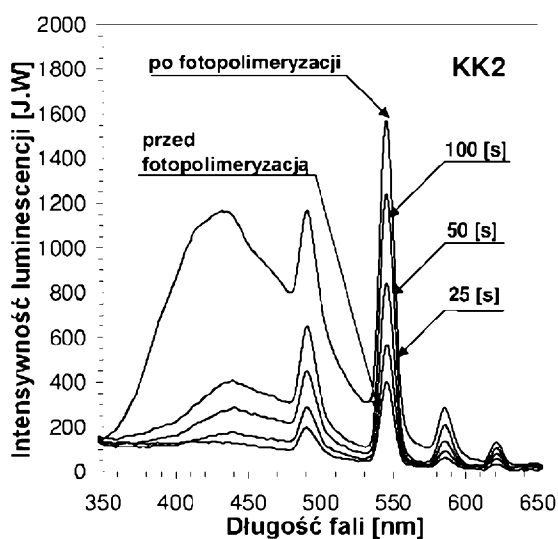
Badania fotopolimeryzacji przygotowanych próbek cienkowarstwowych wykonywano w termostatuowanej komorze, wyposażonej w odpowiednią głowicę pomiarową, gdzie utrzymywana była stała temperatura 25°C. Budowa komory pomiarowej była analogiczna jak tej przedstawionej w publikacji ((29) I. Kamińska, J. Ortyl, R. Popielarz, *Polym. Test.* **2015**, 42, 99), z tą różnicą, że pokrywa komory została

zastąpiona głowicą termostatyczną wyposażoną w ogniwo Peltiera sterowane elektronicznie. Źródłem wzbudzenia fluorescencji była dioda UV-LED, która emitowała światło o długości fali $\lambda_{\max} = 320$ nm (źródło światła w postaci UV-LED UVTOP315-BL-TO39 o $\lambda_{\max} = 320$ nm – Roithner Laser Technik) oraz szerokości widmowej w połowie wysokości pików ok. 10 nm. Dioda była zasilana ze stabilizowanego źródła prądu stałego o natężeniu 20 mA i emitowała światło prostopadle do powierzchni próbki. W celu przeprowadzenia pomiaru włączano zasilanie diody i rozpoczynano zapis charakterystyk światła luminescencji emitowanego z próbki. Czas pojedynczego pomiaru pojedynczego widma fluorescencyjnego nie przekraczał 1 s. Pomiaru wykonywano automatycznie, przy użyciu odpowiednio przygotowanych makr sterujących spektrometrem i źródłem światła wzbudzenia, które nabywały dane bezpośrednio do arkuszy kalkulacyjnych programu Microsoft Excel.

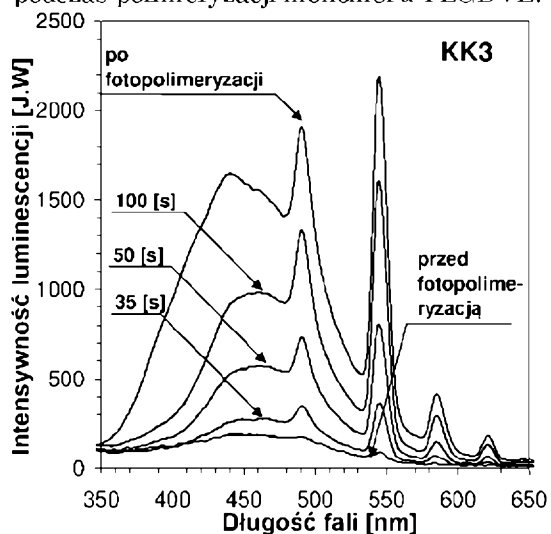
W pierwszej kolejności przeprowadzono badania wpływu każdego związku kompleksowego zawierającego terb(III) na procesy fotopolimeryzacji kationowej monomeru winylowego przy wykorzystaniu technologii FPT (ang. *Fluorescence Probe Technology*). Do tego celu wykorzystano modelowy monomer, którym był eter diwinylowy glikolu trietylenowego (TEGDVE – Sigma Aldrich), zaś fotoinicjatorem polimeryzacji kationowej była handlowo dostępna sól diarylojodoniowa w postaci heksafluorofosforanu difenylojodoniowego (HIP – Alfa Aesar).



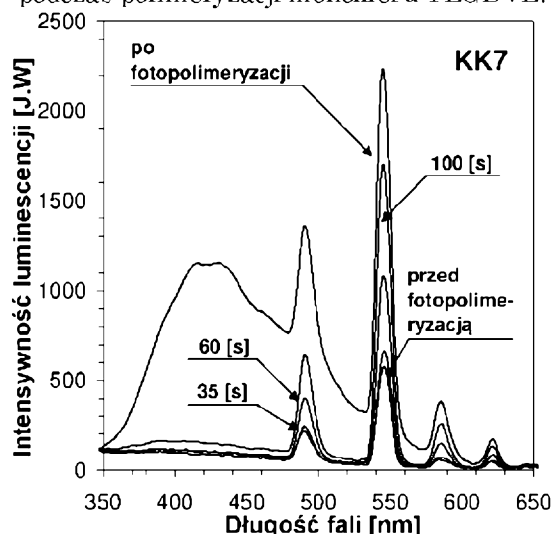
Wykres 9. Zmiany widm luminescencji KK1 podczas polimeryzacji monomeru TEGDVE.



Wykres 10. Zmiany widm luminescencji KK2 podczas polimeryzacji monomeru TEGDVE.



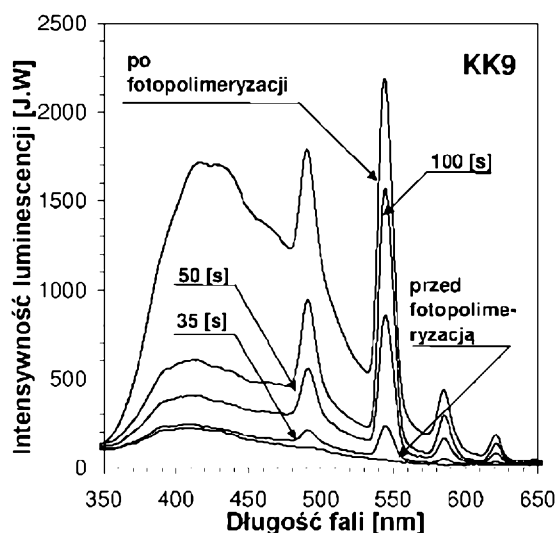
Wykres 11. Zmiany widm luminescencji KK3 podczas polimeryzacji monomeru TEGDVE.



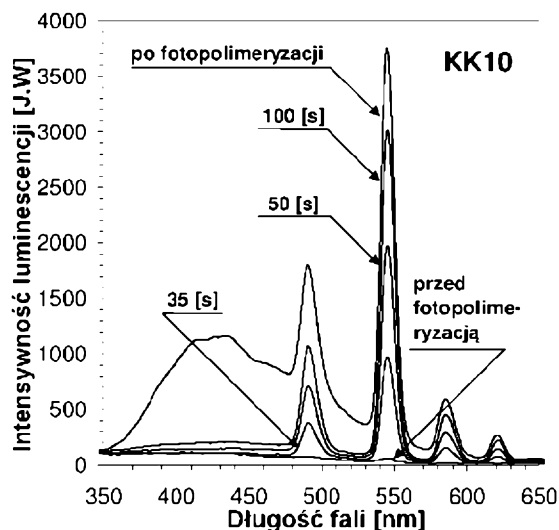
Wykres 12. Zmiany widm luminescencji KK7 podczas polimeryzacji monomeru TEGDVE.

Ocenę przydatności zsyntezowanych związków kompleksowych terbu(III) do roli molekularnych sensorów do śledzenia postępu reakcji polimeryzacji monomeru TEGDVE rozpoczęto od pomiarów zmian charakterystyki emisji badanych związków kompleksowych podczas prowadzenia tego procesu. Po przygotowaniu odpowiednich próbek (**Tabela 6**) przeprowadzono badania przy naświetlaniu układu reakcyjnego źródłem światła o $\lambda_{\text{max}} = 320$ nm. Dokładna analiza widm wykazała występowanie podobnie jak w pomiarach luminescencji 4 charakterystycznych pasm emisyjnych o λ_{max} wynoszących 490 nm, 545 nm, 585 nm, 620 nm pochodzących od jonów terbu, których położenie niemalże nie ulega zmianie podczas trwania reakcji fotopolimeryzacji (największe $\Delta\lambda = 1,5$ nm dla K10, dla pozostałych związków kompleksowych wyniosło ok. 1 nm). Dla większości analizowanych związków zaobserwowano również pasmo fluorescencyjne wbudowanych w strukturę związków kompleksowych ligandów organicznych.

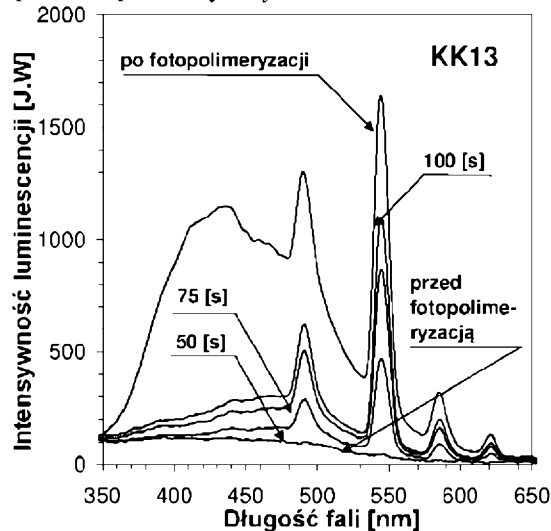
Rozpatrując wyniki otrzymane dla związków KK1-KK14 podstawionych 1,10-fenantroliną stwierdzono znaczny wzrost luminescencji w przypadku wszystkich rozpatrywanych związków kompleksowych. Niewątpliwie świadczy to o tym, że pomimo braku zmian położenia widma, związki te są wrażliwe na zmieniające się właściwości fizykochemiczne otoczenia. Największą intensywność luminescencji zaobserwowano dla związku KK14 z kwasem 5-bromo-2-hydroksybenzoesowym, przy czym wynosiła ona ok. 3800 j.w.



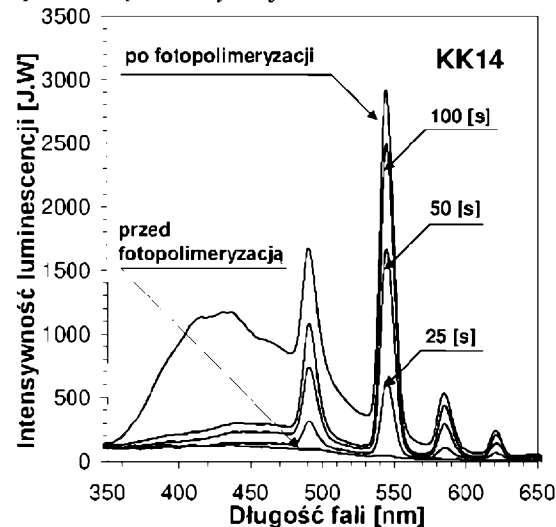
Wykres 13. Zmiany widm luminescencji KK9 podczas polimeryzacji monomeru TEGDVE.



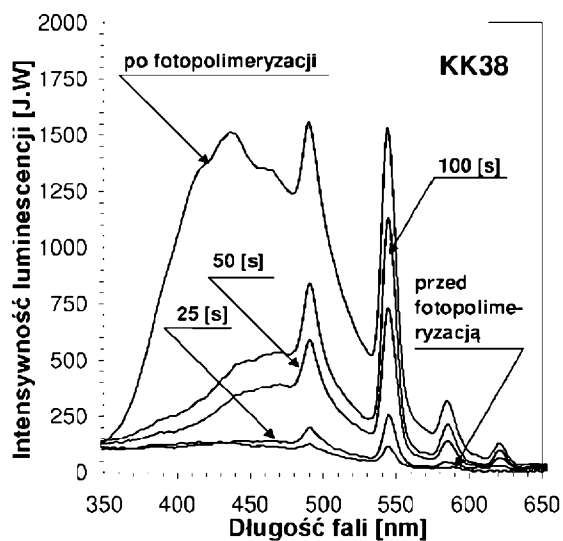
Wykres 14. Zmiany widm luminescencji KK10 podczas polimeryzacji monomeru TEGDVE.



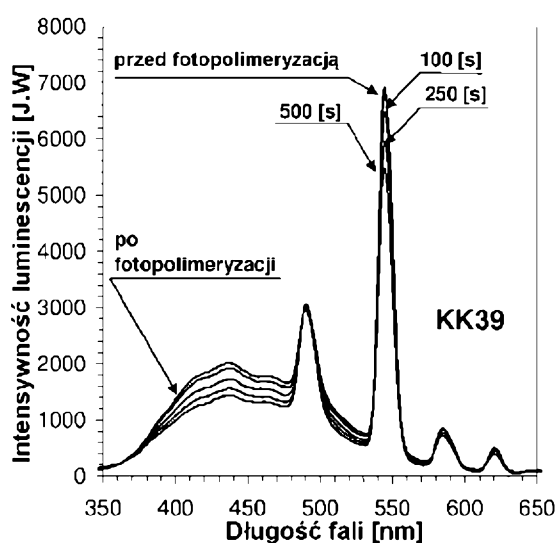
Wykres 15. Zmiany widm luminescencji KK13 podczas polimeryzacji monomeru TEGDVE.



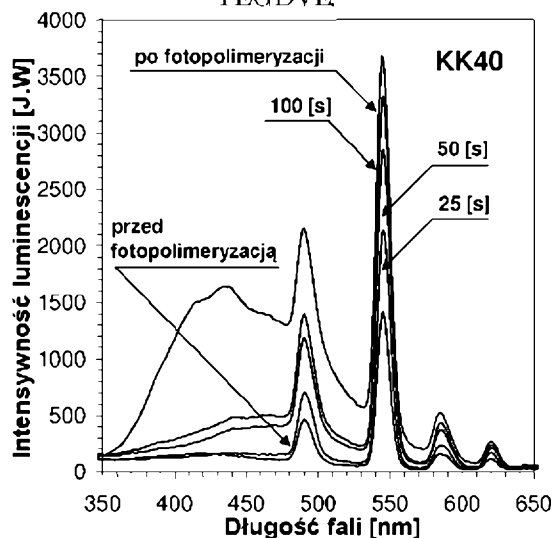
Wykres 16. Zmiany widm luminescencji KK14 podczas polimeryzacji monomeru TEGDVE.



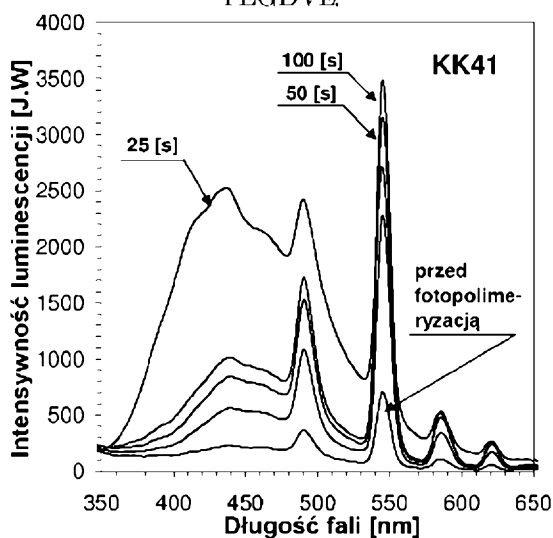
Wykres 17. Zmiany widm luminescencji KK38 podczas polimeryzacji monomeru TEGDVE.



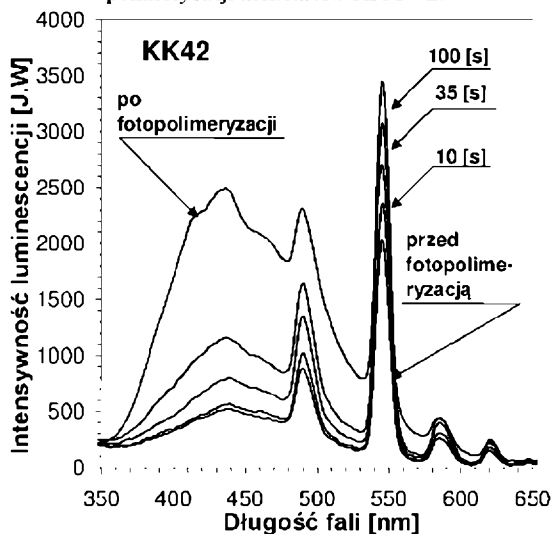
Wykres 18. Zmiany widm luminescencji KK39 podczas polimeryzacji monomeru TEGDVE.



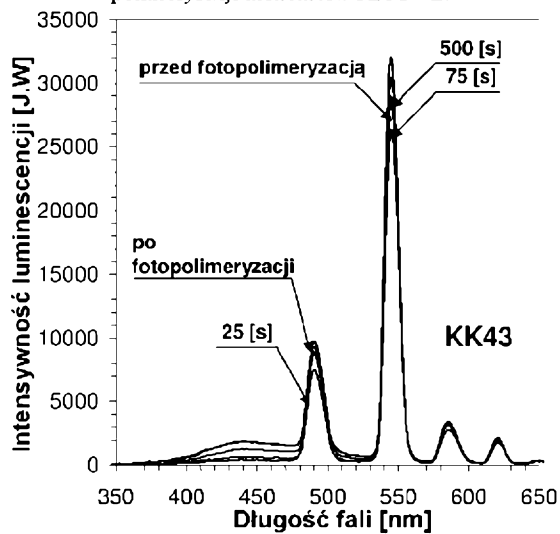
Wykres 19. Zmiany widm luminescencji KK40 podczas polimeryzacji monomeru TEGDVE.



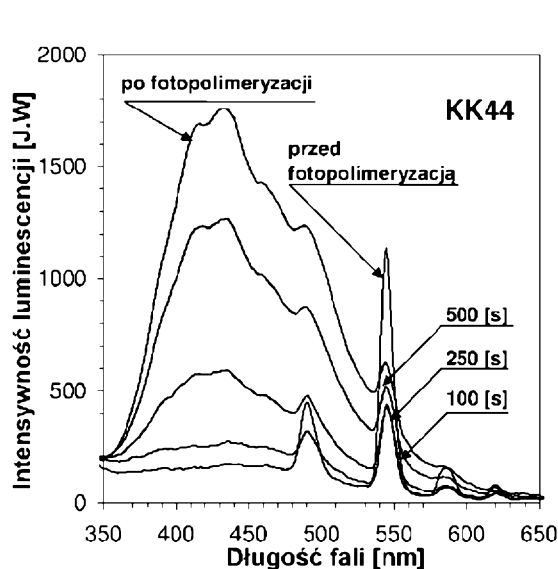
Wykres 20. Zmiany widm luminescencji KK41 podczas polimeryzacji monomeru TEGDVE.



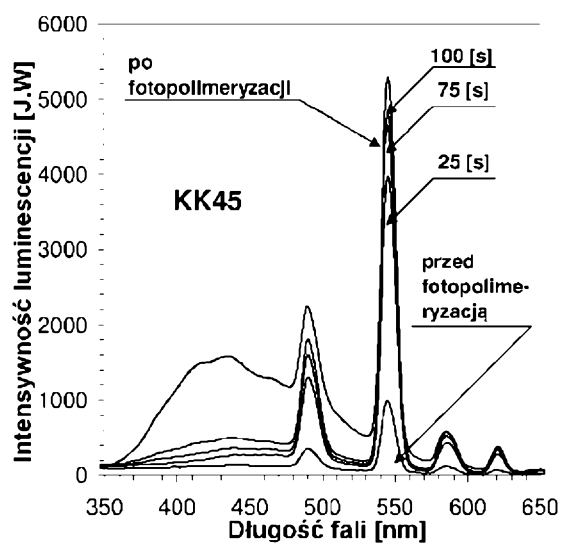
Wykres 21. Zmiany widm luminescencji KK42 podczas polimeryzacji monomeru TEGDVE.



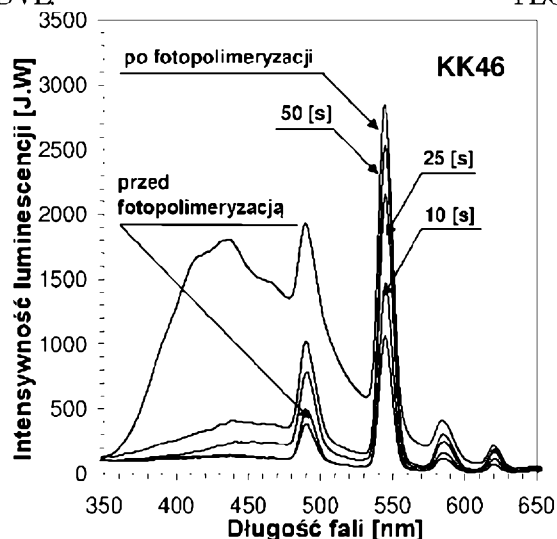
Wykres 22. Zmiany widm luminescencji KK43 podczas polimeryzacji monomeru TEGDVE.



Wykres 23. Zmiany widm luminescencji KK44 podczas polimeryzacji monomeru TEGDVE.



Wykres 24. Zmiany widm luminescencji KK45 podczas polimeryzacji monomeru TEGDVE.



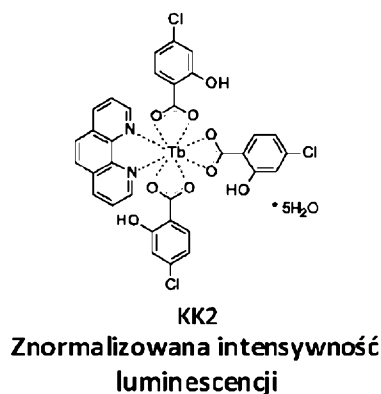
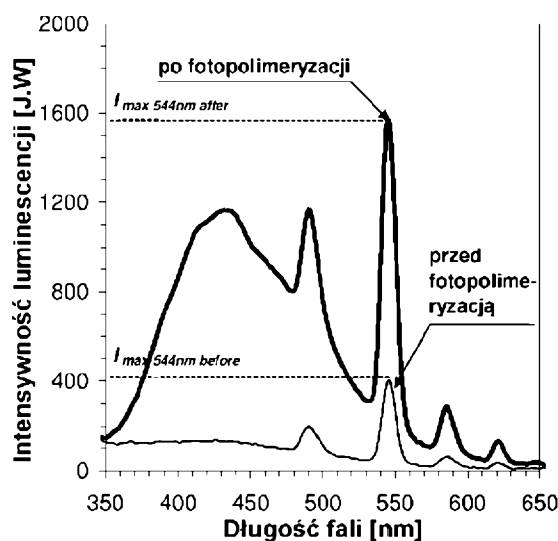
Wykres 25. Zmiany widm luminescencji KK46 podczas polimeryzacji monomeru TEGDVE.

Podobnie na przebieg reakcji fotopolimeryzacji reagowało większość związków kompleksowych z grupy KK38-KK46, zawierających w roli liganda stabilizującego zamiast fenantroliny – tlenek trioktylofosfiny (TOPO) lub tlenek tributylfosfiny (TBPO). Odmienna sytuacja wystąpiła w przypadku związków KK39, KK43 oraz KK44 – intensywność luminescencji spadała w trakcie polimeryzacji TEGDVE. Warto też nadmienić, że dla KK43, podstawionego kwasem 4-chloro-2-hydroksybenzoesowym sygnał fluorescencyjny pochodzący od liganda organicznego był o niskiej intensywności.

Tabela 6. Dane spektroskopowe dotyczące zmian intensywności luminescencji związków kompleksowych terbu(III) podczas monitorowania przebiegu reakcji fotopolimeryzacji monomeru winylowego.

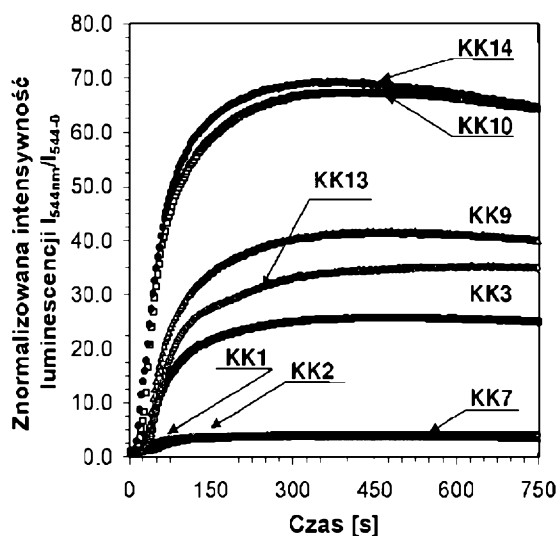
Nazwa	Podstawnik pochodnej kwasu	$\lambda_{\max}$ before lum. [nm]	Int. lum. [j.w.]	$\lambda_{\max}$ after lum. [nm]	Int. lum. [j.w.]	$ \Delta\lambda_{\max} $ [nm]	$ \Delta I $ [j.w.]
KK1	-H	545.441	724.667	544.452	2625.564	0.989	1900.897
KK2	-Cl	545.441	401.444	545.112	1568.228	0.329	1166.784
KK3	-CF ₃	545.771	87.333	544.782	2181.388	0.989	2094.055
KK7	-F	545.771	573.889	544.782	2233.575	0.989	1659.686
KK9	-OCH ₃	-	-	544.122	2192.045	-	2192.045
KK10	-F	546.759	58.444	545.112	3758.777	1.647	3700.333
KK13	-CH ₃	-	-	544.452	1639.345	-	1639.345
KK14	-Br	-	-	544.452	2910.319	-	2910.319
KK38	-CH ₃	544.782	116.889	544.122	1531.866	0.670	1414.997
KK39	-CH ₃	544.782	6904.000	544.782	5465.519	0	1438.480
KK40	-CH ₃	545.112	1413.704	544.782	3679.150	0.670	2265.446
KK41	-Cl	545.112	704.000	544.782	2715.766	0.670	2011.766
KK42	-Cl	545.441	2034.000	545.112	2705.344	0	671.344
KK43	-Cl	544.782	32022.22	544.782	28934.041	0	3088.180
KK44	-Br	544.452	1134.111	544.122	625.973	0.340	508.138
KK45	-Br	544.782	984.286	544.782	4650.157	0	3665.871
KK46	-Br	544.782	1060.444	544.452	2844.044	0.670	1783.600
Luminescencja – odnosi się do emisji jonów terbu							

W kolejnym etapie badań przeprowadzono pomiary kinetyki postępu reakcji polimeryzacji monomeru TEGDVE z wykorzystaniem parametru znormalizowanej intensywności maksimum luminescencji (I_{544}/I_{544-0}). Parametr (I_{544}/I_{544-0}) jest zdefiniowany jako stosunek maksimum intensywności luminescencji w trakcie procesu fotopolimeryzacji zlokalizowanego przy długości fali równej 544 nm, czyli maksimum emisji luminescencji pochodzącej od metalu, do początkowej intensywności pików, zlokalizowanej przy tej samej długości fali. Wprowadzenie pomiaru znormalizowanej intensywności luminescencji (I_{544}/I_{544-0}) zamiast intensywności absolutnej (I) eliminuje wpływ szeregu parametrów zarówno sondy, jak i układu pomiarowego. Należą do nich stężenie sondy w układzie, grubość warstwy badanej próbki kompozycji, odległość głowicy pomiarowej od powierzchni próbki, czułość spektrometru, itp. Zastosowanie tego parametru było możliwe z tego względu, iż w trakcie procesu fotopolimeryzacji obserwuje się zmienność intensywności luminescencji. Jest to więc parametr, którego wzrost jest ściśle związany ze wzrastającą sztywnością i lepkością badanej kompozycji. W przypadku związków kompleksowych terbu(III) może on posłużyć do śledzenia postępu fotopolimeryzacji kationowej. Na podstawie uzyskanych wyników można dojść do wniosku, że badane sensory charakteryzują się zróżnicowaną czułością podczas przebiegu fotopolimeryzacji. Spośród pierwszej grupy związków kompleksowych największy zakres zmienności odnotowano dla związków KK10 oraz KK14 zawierających odpowiednio kwas 3-fluoro-2-hydroksybenzoesowy oraz 5-bromo-2-hydroksybenzoesowy. Interesujące dane otrzymano również dla związków kompleksowych KK3, KK13 oraz KK9, dla których wartość parametru (I_{544}/I_{544-0}) mieściła się w zakresie 25–40 (**Tabela 7**). Z kolei pomiary wykonane dla związków kompleksowych z TOPO i TBPO wykazały, że należące do tej grupy związki są mniej wrażliwe na zmiany zachodzące podczas reakcji fotopolimeryzacji. W ich przypadku zakres zmienności parametru I_{544}/I_{544-0} oscylował na poziomie 0,8–4,7 a najbardziej czułym sensorem okazał się związek kompleksowy KK45 z kwasem 5-bromo-2-hydroksybenzoesowym. Najlepsze wyniki, w obydwu grupach związków kompleksowych terbu(III) skoordynowanych z tą pochodną salicylową, pozwalają stwierdzić, że jest to ligand gwarantujący otrzymanie sensorów charakteryzujących się najwyższą czułością.

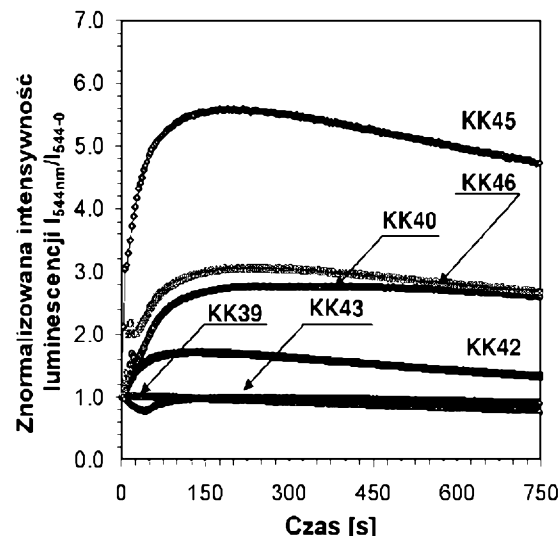


$$\frac{I}{I_0} = \frac{I(\lambda_{max})}{I_0(\lambda_{max})}$$

Wykres 26. Wyznaczanie znormalizowanej intensywności luminescencji I_{544}/I_{544-0} dla związku kompleksowego KK2.



Wykres 27. Znormalizowana intensywność luminescencji I_{544}/I_{544-0} dla zw. kompleks. KK1-KK14, w monomerze TEGDVE, przy naświetlaniu $\lambda_{max}=320\text{nm}$.



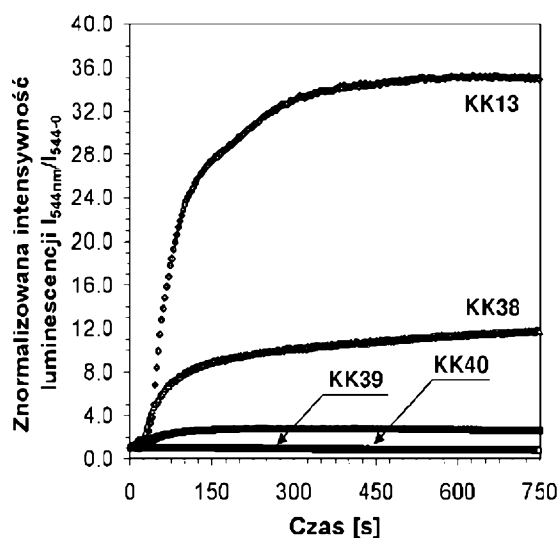
Wykres 28. Znormalizowana intensywność luminescencji I_{544}/I_{544-0} dla zw. kompleks. KK39-KK46, w monomerze TEGDVE, przy naświetlaniu $\lambda_{max}=320\text{nm}$.

Na podstawie przeprowadzonych badań można zaobserwować, iż zmienność intensywności luminescencji pochodzącej od metalu terbu w trakcie prowadzenia procesu fotopolimeryzacji kationowej jest stosunkowo duża. Zarejestrowana tak duża zmienność intensywności pozwala na efektywne monitorowanie zmienności intensywności luminescencji metalu w trakcie procesu fotopolimeryzacji przy wykorzystaniu znormalizowanej intensywności luminescencji, a co za tym idzie można stwierdzić, że te związki kompleksowe terbu(III) są dobrymi potencjalnymi sondami do kontrolowania procesu fotopolimeryzacji kationowej.

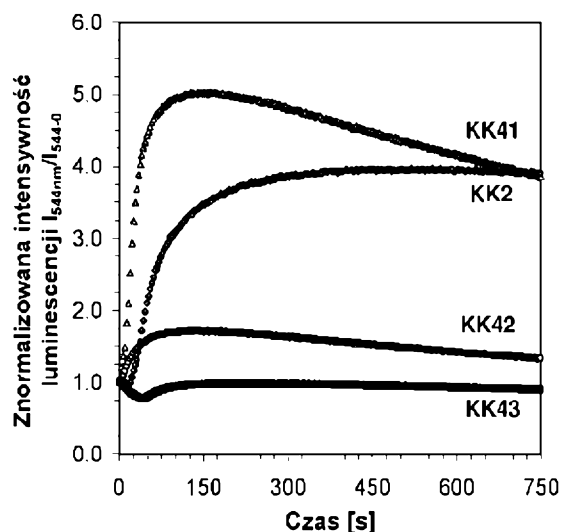
Tabela 7. Dane dotyczące profili kinetycznych otrzymanych podczas śledzenia reakcji fotopolimeryzacji monomeru winylowego z wykorzystaniem parametru I_{544}/I_{544-0} .

Nazwa	Podstawnik pochodnej kwasu	Ligan d stabilizujący	$\left(\frac{d I_{\max}/I_{\max-0}}{dt}\right)_{\max}$ [s ⁻¹]	$(I_{544}/I_{544-0})_{\max}$	$ \Delta(I_{544}/I_{544-0}) $
KK1	·H	Fenantrolina	0.0429	3.62	2.62
KK2	·Cl	Fenantrolina	0.0376	3.90	2.90
KK3	·CF ₃	Fenantrolina	0.2910	24.97	23.97
KK7	·F	Fenantrolina	0.0362	3.89	2.89
KK9	·OCH ₃	Fenantrolina	0.5080	40.02	39.02
KK10	·F	Fenantrolina	0.9370	64.31	63.31
KK13	·CH ₃	Fenantrolina	0.3970	34.87	33.87
KK14	·Br	Fenantrolina	0.8580	64.51	63.51
KK38	·CH ₃	-	0.1240	11.73	10.73
KK39	·CH ₃	TOPO	-	0.79	0.21
KK40	·CH ₃	TBPO	0.0187	2.60	1.60
KK41	·Cl	-	0.0966	3.86	2.86
KK42	·Cl	TOPO	0.0170	1.33	0.33
KK43	·Cl	TBPO	0.0028	0.93	0.07
KK44	·Br	-	0.0371	0.55	0.45
KK45	·Br	TOPO	0.0652	4.72	3.72
KK46	·Br	TBPO	0.0347	2.68	1.68

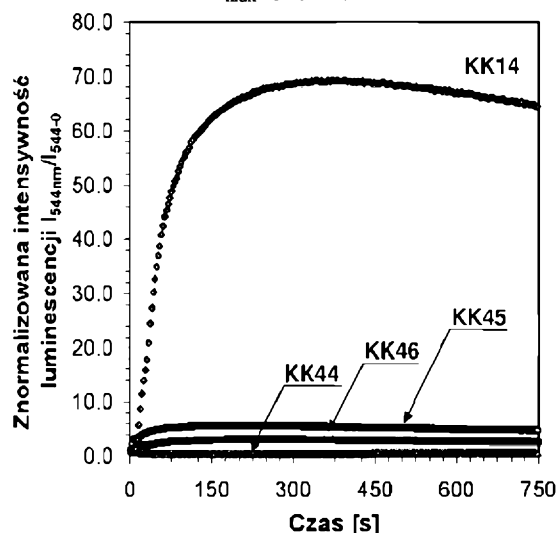
Następnie prowadzono badania porównawcze dotyczące wpływu rodzaju liganda stabilizującego na czułość związków kompleksowych terbu(III) podczas monitorowania procesów fotopolimeryzacji. W tym celu zestawiono ze sobą na wykresach profile kinetyczne otrzymane dzięki wykorzystaniu parametru znormalizowanej intensywności maksimum luminescencji zlokalizowanego przy $\lambda_{\max} = 545$ nm (I_{544}/I_{544-0}) dla związków kompleksowych zawierających pochodne kwasu salicylowego poddawane dwóm modyfikacjom podczas syntez. Jak się okazało wybór fenantroliny do roli liganda stabilizującego dla związków kompleksowych terbu(III) z kwasem salicylowym podstawionym w pozycji 5 gwarantował uzyskanie sensora charakteryzującego się największym zakresem zmienności parametru I_{544}/I_{544-0} .



Wykres 29. Znormalizowana intensywność luminescencji I_{544}/I_{544-0} dla kompleksów z kwasem 5-metylo-2-hydroksy-benzoowym, w monomerze TEGDVE, przy naświetlaniu światłem o dł. fali $\lambda_{\max}=320\text{nm}$.



Wykres 30. Znormalizowana intensywność luminescencji I_{544}/I_{544-0} dla związków kompleksowych z kwasem 4-chloro-2-hydroksy-benzoowym, w monomerze TEGDVE, przy naświetlaniu światłem o dł. fali $\lambda_{\max}=320\text{nm}$.



Wykres 31. Znormalizowana intensywność luminescencji I_{544}/I_{544-0} dla związków kompleksowych z kwasem 5-bromo-2-hydroksy-benzoowym w monomerze TEGDVE, przy naświetlaniu światłem o dł. fali $\lambda_{\max}=320\text{nm}$.

Drugie w kolejności rezultaty uzyskano dla związków kompleksowych złożonych jedynie z metalu oraz kwasu salicylowego, natomiast najmniej wrażliwe na zmiany podczas prowadzenia reakcji fotopolimeryzacji okazały się związki z TOPO i TBPO. Najprawdopodobniej jest to związane z dużą zawadą przestrzenną, która występuje w przypadku skoordynowania jonów terbu(III) z pochodnymi tlenu fosforyny. Powoduje ona zmniejszenie czułości kompleksów na zmiany lepkości, jednakże przyczynia się również do osiągnięcia wysokiej stabilności w środowisku reakcji przez związki o takiej budowie. Dlatego te związki kompleksowe mają zastosowanie do rob sensorów grubości powłok polimerowych foto utwardzanych według mechanizmu kationowego.

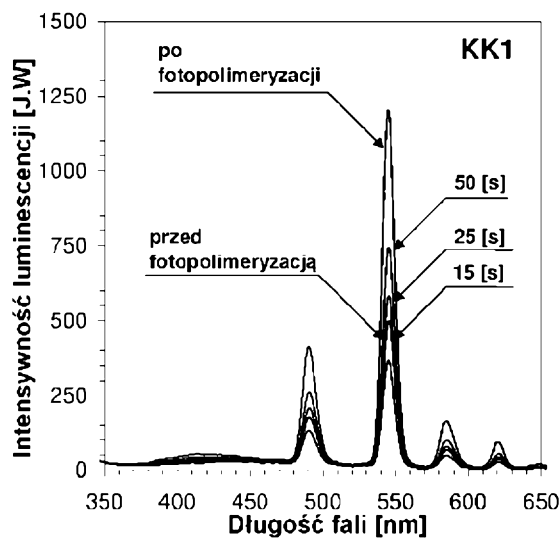
Natomiast związki kompleksowe terbu(III) z wbudowaną cząsteczką fenantroliny są znacznie mniejszych rozmiarów, co w wyraźny sposób wpływa na zwiększenie czułości tych sensorów luminescencyjnych, które z powodzeniem mają zastosowanie do roli sensorów do monitorowania kinetyki procesu fotopolimeryzacji kationowej.

Przykład 6. Badania przydatności związków kompleksowych terbu(III) do monitorowania fotopolimeryzacji rodnikowej

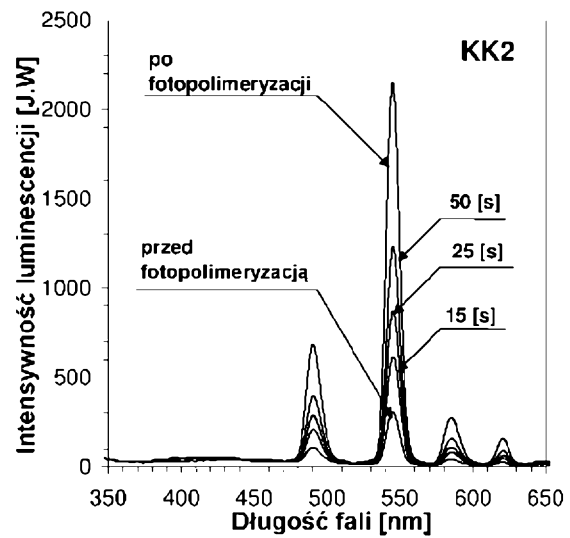
Obiecujące wyniki dotyczące oceny przydatności otrzymanych związków kompleksowych do roli luminescencyjnych sensorów molekularnych podczas śledzenia reakcji fotopolimeryzacji kationowej sprawiły, że podjęto próby monitorowania polimeryzacji rodnikowej. Do roli modelowego monomeru do

badan wybrano triakrylan trimetylolopropanu (TMPTA) firmy Sigma Aldrich, będący przedstawicielem akrylanów, czyli jednej z najbardziej popularnych grup monomerów polimeryzujących według mechanizmu rodnikowego. Jako fotoinicjator zastosowano IRGACURE 127 produkcji Ciba Mat. No. Proces fotopolimeryzacji rodnikowej 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 terbu(III). Na poniższych **Wykresach 32–48** został przedstawiony także sposób wyznaczania parametru zmienności intensywności luminescencji na przykładzie zmian maksimum emisji zlokalizowanego przy długości fali 544 nm. Przebieg procesu fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru TMPTA monitorowano stosując stosunek (I_{544}/I_{544-0}). maksimum intensywności luminescencji w trakcie procesu fotopolimeryzacji zlokalizowany przy długości fali równej 544 nm, czyli maksimum emisji luminescencji pochodzącej od metalu do początkowej intensywności pików, zlokalizowanym przy tej samej długości fali.

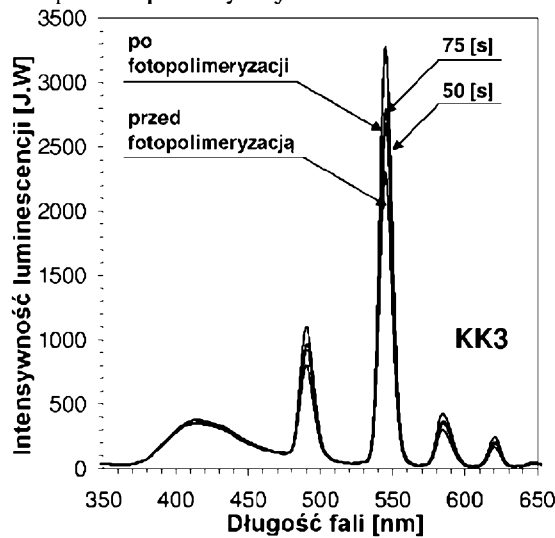
Otrzymane widma charakteryzowały się występowaniem 4 pasm emisyjnych pochodzących od jonów metalu. W odróżnieniu od wyników otrzymanych dla fotopolimeryzacji kationowej, na żadnym z widm nie zaobserwowano fluorescencji pochodzącej od ligandów organicznych. Ponadto wnikliwa analiza danych wykazała brak przesunięcia pików luminescencyjnych metalu podczas reakcji przemiany monomeru w polimer. Wyjątkiem od tej reguły są związki kompleksowe KK1 oraz KK7, jednakże w ich przypadku zmiana położenia widma wyniosła zaledwie 0,33 nm.



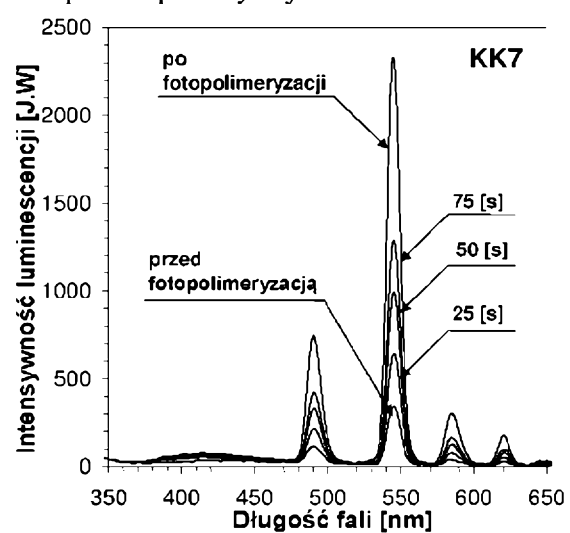
Wykres 32. Zmiany widm luminescencji KK1 podczas polimerizacji monomeru TMPTA.



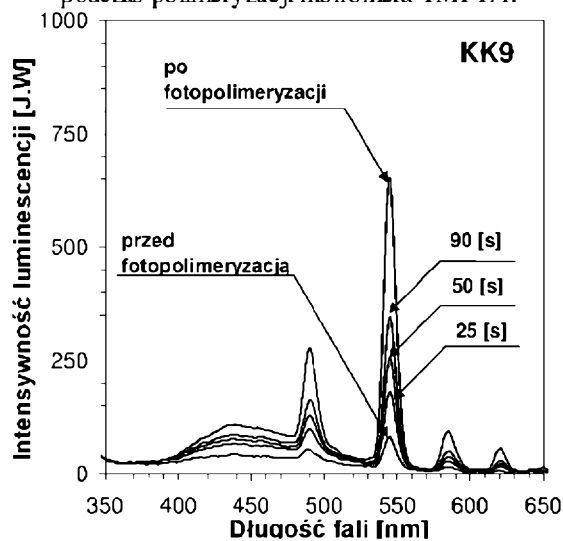
Wykres 33. Zmiany widm luminescencji KK2 podczas polimerizacji monomeru TMPTA.



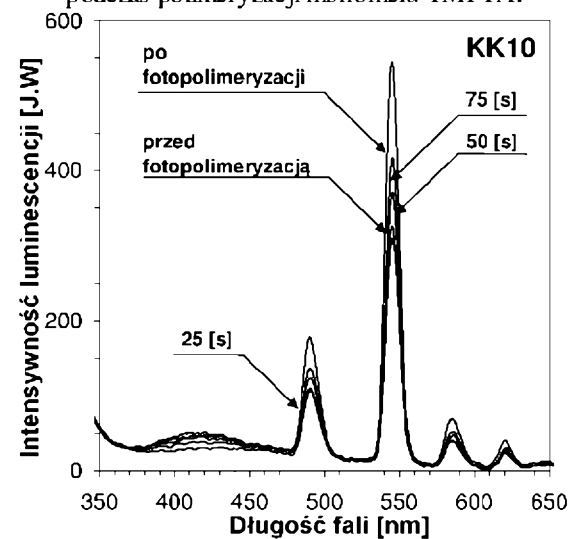
Wykres 34. Zmiany widm luminescencji KK3 podczas polimerizacji monomeru TMPTA.



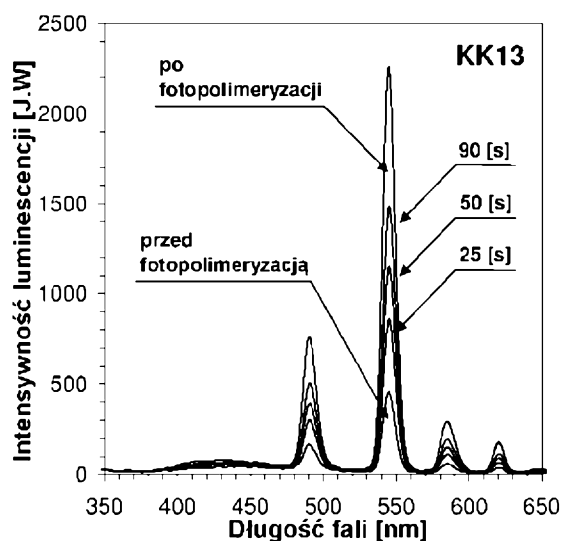
Wykres 35. Zmiany widm luminescencji KK7 podczas polimerizacji monomeru TMPTA.



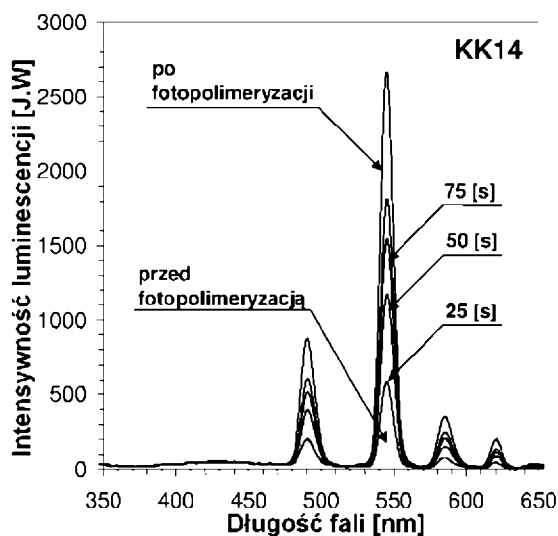
Wykres 36. Zmiany widm luminescencji KK9 podczas polimerizacji monomeru TMPTA.



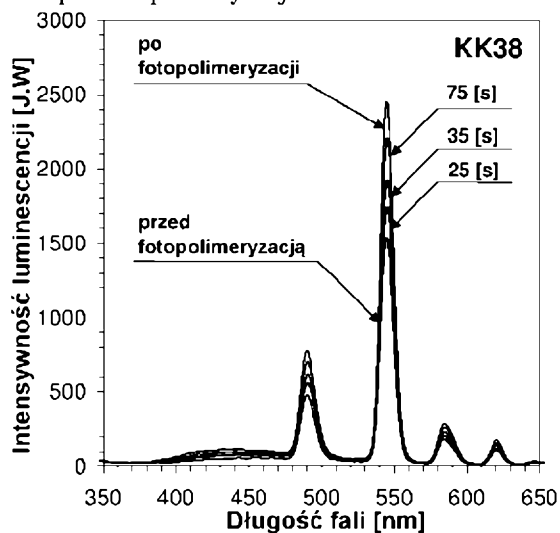
Wykres 37. Zmiany widm luminescencji KK10 podczas polimerizacji monomeru TMPTA.



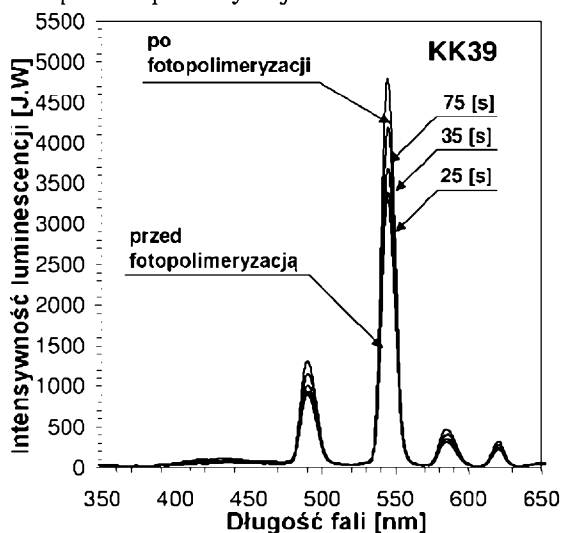
Wykres 38. Zmiany widm luminescencji KK13 podczas polimeryzacji monomeru TMPTA.



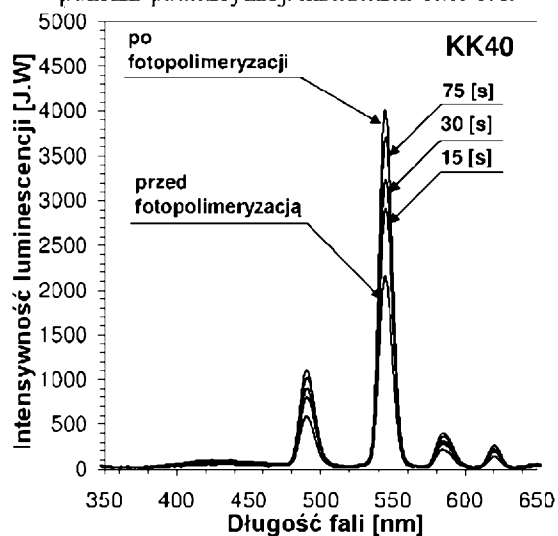
Wykres 39. Zmiany widm luminescencji KK14 podczas polimeryzacji monomeru TMPTA.



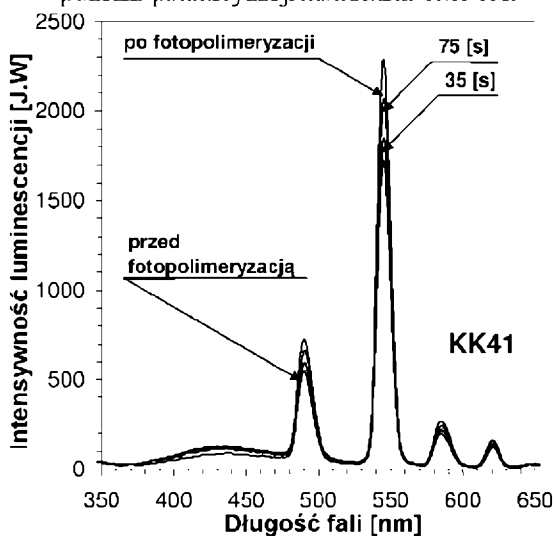
Wykres 40. Zmiany widm luminescencji KK38 podczas polimeryzacji monomeru TMPTA.



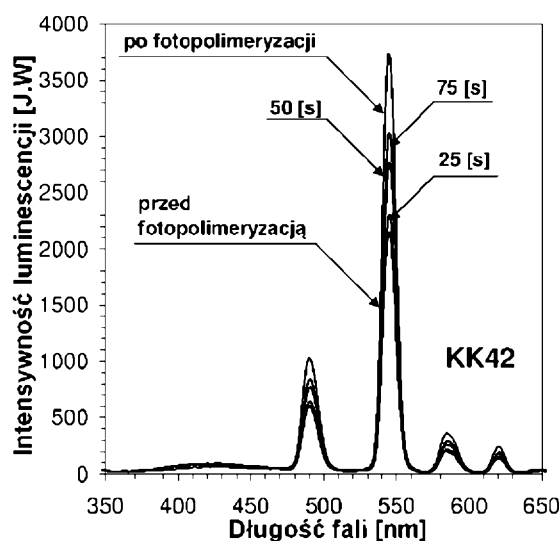
Wykres 41. Zmiany widm luminescencji KK39 podczas polimeryzacji monomeru TMPTA.



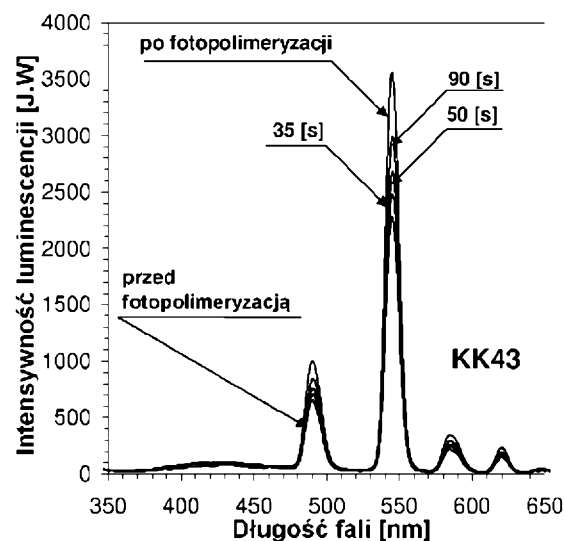
Wykres 42. Zmiany widm luminescencji KK40 podczas polimeryzacji monomeru TMPTA.



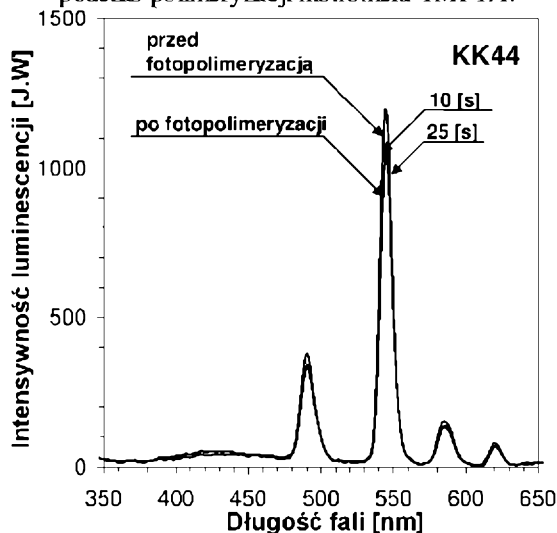
Wykres 43. Zmiany widm luminescencji KK41 podczas polimeryzacji monomeru TMPTA.



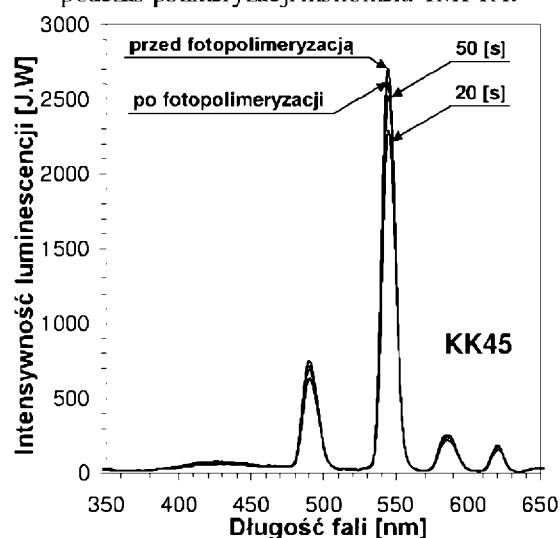
Wykres 44. Zmiany widm luminescencji KK42 podczas polimeryzacji monomeru TMPTA.



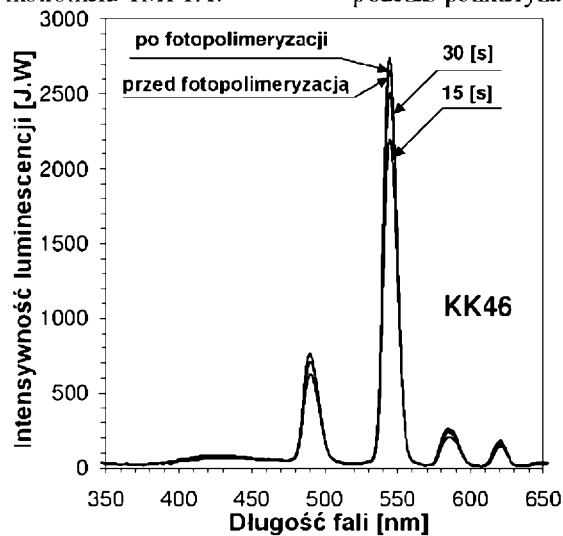
Wykres 45. Zmiany widm luminescencji KK43 podczas polimeryzacji monomeru TMPTA.



Wykres 46. Zmiany widm luminescencji KK44 podczas polimeryzacji monomeru TMPTA.



Wykres 47. Zmiany widm luminescencji KK45 podczas polimeryzacji monomeru TMPTA.



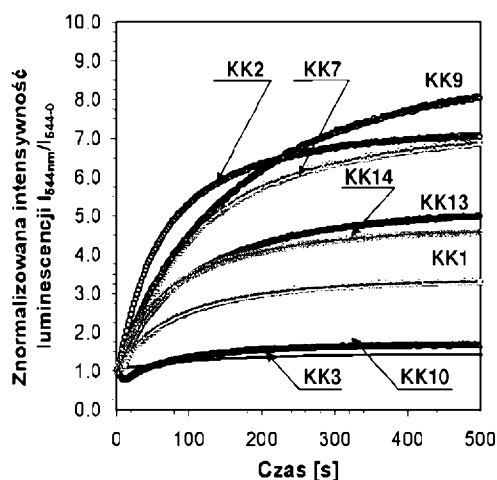
Wykres 48. Zmiany widm luminescencji KK46 podczas polimeryzacji monomeru TMPTA.

Wszystkie badane związki, oprócz związków kompleksowych KK44, KK45 i KK46, zawierające kwas 5-bromo-2-hydroksybenzoesowy w swojej strukturze, wykazały zmiany intensywności luminescencji podczas procesu fotopolimeryzacji rodnikowej. Analizując dokładnie zmiany intensywności luminescencji stwierdzono, że najbardziej stabilne podczas wykonywania pomiarów okazały się związki KK44, KK45 i KK46, dla których ta zmiana wyniosła odpowiednio 12,89%, 3,736 oraz 3,242%. Dla porównania dla związku kompleksowego KK2 poziom zmian wartości intensywności luminescencji przy długości fali 545 nm oscylował na poziomie 604,559%. Ze względu na wysoką stabilność KK44, KK45 i KK46 mogą mieć zastosowanie do roli sensorów molekularnych do kontroli grubości powłoki polimerowej utwardzanej na drodze procesu fotopolimeryzacji rodnikowej (**Tabela 8**).

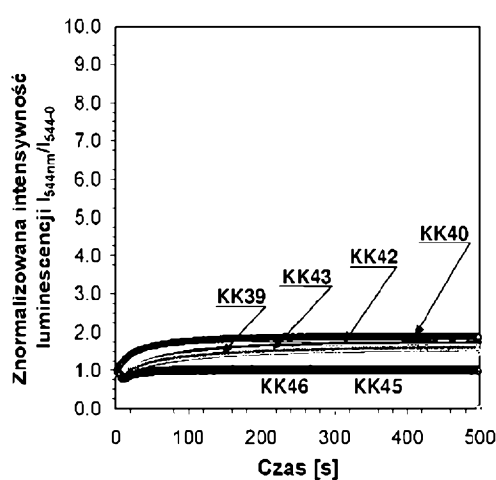
Tabela 8. Dane spektroskopowe dotyczące zmian intensywności luminescencji przed i po procesie fotopolimeryzacji monomeru akrylowego TMPTA.

skrót	Intensywność luminescencji dla $\lambda_{\text{max}}^{\text{Before}}$ [j.w.]	$\lambda_{\text{max}}^{\text{B}}$ (before) przed polim.	Intensywność luminescencji dla $\lambda_{\text{max}}^{\text{After}}$ [j.w.]	$\lambda_{\text{max}}^{\text{A}}$ (after) po polim.	$\Delta\lambda_{\text{max}} = \lambda_{\text{max}}^{\text{A}} - \lambda_{\text{max}}^{\text{B}}$ [nm]	$ \Delta I = \lambda_{\text{max}}^{\text{Before}} - \lambda_{\text{max}}^{\text{After}} $	Zmiana intensywności luminescencji wyrażona w %
KK1	364.271	545.112	1201.084	544.782	0.33	836.813	229.723
KK2	304.444	545.112	2144.991	545.112	0	1840.546	604.559
KK3	2299.667	545.112	3273.802	545.112	0	974.135	42.360
KK7	339.000	545.112	2329.935	544.782	0.33	1990.935	587.296
KK9	81.111	544.782	653.047	544.782	0	571.936	705.126
KK10	325.389	545.112	544.583	545.112	0	219.194	67.364
KK13	451.667	544.782	2255.724	544.782	0	1804.057	399.422
KK14	582.000	544.782	2663.470	544.782	0	2081.470	357.641
KK38	1533.000	544.782	2447.410	544.782	0	914.410	59.648
KK39	3288.519	544.782	4790.650	544.782	0	1502.132	45.678
KK40	2150.370	544.782	4012.454	544.782	0	1862.084	86.594
KK41	1718.889	545.112	2284.906	545.112	0	566.017	32.929
KK42	2148.111	544.782	3735.700	544.782	0	1587.589	73.906
KK43	2278.778	544.782	3559.010	544.782	0	1280.232	56.181
KK44	1197.444	544.782	1043.092	544.782	0	154.353	12.890
KK45	2705.889	544.782	2604.796	544.782	0	101.093	3.736
KK46	2654.000	544.782	2740.045	544.782	0	86.045	3.242

Reasumując: związki kompleksowe terbu(III), z wyłączeniem związków KK44, KK45 oraz KK46, mogą z powodzeniem zostać zastosowane jako sondy do monitorowania przebiegu polimeryzacji rodnikowej monomeru TMPTA, a parametrem służącym do kontrolowania procesu może być stosunek intensywności luminescencji pików przy długości fali równej 544 nm do maksimum intensywności luminescencji przy tej samej długości fali przed procesem fotopolimeryzacji. Ta grupa związków kompleksowych charakteryzuje się bowiem wysoką czułością podczas monitorowania procesów fotopolimeryzacji rodnikowej, co obrazuje stosunkowo duży zakres zmienności parametru I_{544}/I_{544-0} (**Tabela 9**)



Wykres 49. Znormalizowana intensywność luminescencji I_{544}/I_{544-0} dla związków kompleksowych KK1-KK14, w monomerze TMPTA

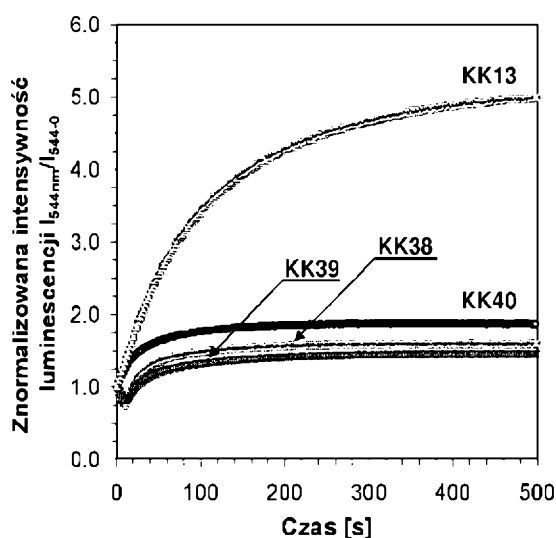


Wykres 50. Znormalizowana intensywność luminescencji I_{544}/I_{544-0} dla związków kompleksowych KK39-KK46, w monomerze TMPTA

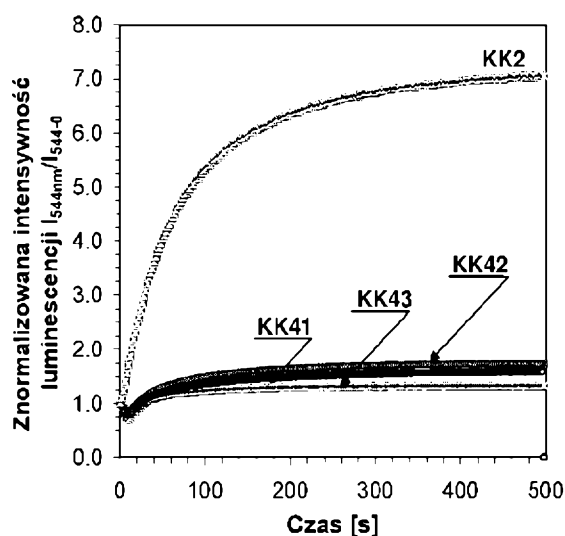
Tabela 9. Dane dotyczące profili kinetycznych otrzymanych podczas śledzenia reakcji fotopolimeryzacji monomeru akrylowego z wykorzystaniem parametru I_{544}/I_{544-0} .

Nazwa	Podstawnik pochodnej kwasu salicylowego	Ligand stabilizujący	$\left(\frac{dI_{max}/I_{max-0}}{dt}\right)_{MAX}$ [s ⁻¹]	$(I_{544}/I_{544-0})_{max}$	$ \Delta(I_{544}/I_{544-0}) $
KK1	-H	Fenantrolina	0.0251	3.29	2.29
KK2	-Cl	Fenantrolina	0.0749	7.06	6.06
KK3	-CF ₃	Fenantrolina	0.00360	1.42	0.42
KK7	-F	Fenantrolina	0.0481	6.87	5.87
KK9	-OCH ₃	Fenantrolina	0.0509	8.05	7.05
KK10	-F	Fenantrolina	0.0103	1.68	0.68
KK13	-CH ₃	Fenantrolina	0.0345	4.99	3.99
KK14	-Br	Fenantrolina	0.0405	4.58	3.58
KK38	-CH ₃	-	0.0199	1.59	0.59
KK39	-CH ₃	TOPO	0.0122	1.45	0.45
KK40	-CH ₃	TBPO	0.0211	1.86	0.86
KK41	-Cl	-	0.0149	1.33	0.33
KK42	-Cl	TOPO	0.0146	1.74	0.74
KK43	-Cl	TBPO	0.0120	1.59	0.59
KK44	-Br	-	0.00297	0.87	0.13
KK45	-Br	TOPO	0.00397	0.96	0.04
KK46	-Br	TBPO	0.00632	1.03	0.03

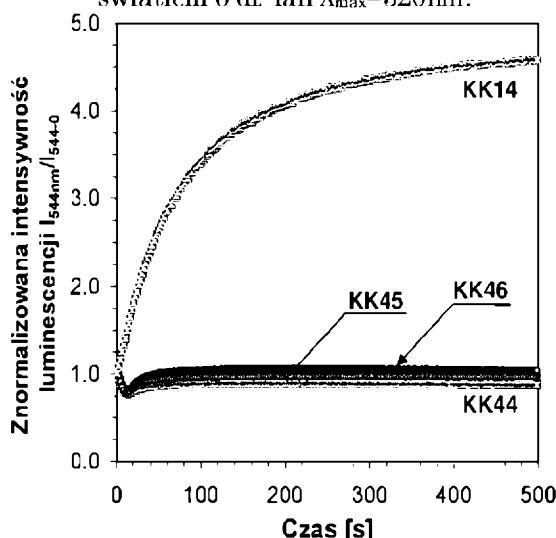
Podobnie jak w przypadku danych otrzymanych podczas śledzenia procesów fotopolimeryzacji kationowej postanowiono sprawdzić jak na czułość opracowanych związków kompleksowych wpływa rodzaj wybranego liganda stabilizującego. Analiza wykresów wykazała, że wbudowanie fenantroliny w strukturę związków kompleksowych terbu(III) pozwala na otrzymanie sensorów o dużej czułości. W przypadku tlenków fosforyny nie jest możliwe analizowanie reakcji fotopolimeryzacji rodnikowej za pomocą parametru I_{544}/I_{544-0} ze względu na zbyt małą wrażliwość wspomnianych związków na zmiany zachodzące w ich mikrośrodowisku.



Wykres 51. Znormalizowana intensywność luminescencji I_{544}/I_{544-0} dla zw. kompleks. z kwasem 5-metylo-2-hydroksy-benzoesowym, w monomerze TMPTA, przy naświetlaniu światłem o dł. fali $\lambda_{\max}=320\text{nm}$.



Wykres 52. Znormalizowana intensywność luminescencji I_{544}/I_{544-0} dla zw. kompleks. z kwasem 4-chloro-2-hydroksybenzoesowym, w monomerze TMPTA, przy naświetlaniu światłem o dł. fali $\lambda_{\max}=320\text{nm}$.



Wykres 53. Znormalizowana intensywność luminescencji I_{544}/I_{544-0} dla zw. kompleks. z kwasem 5-bromo-2-hydroksybenzoesowym, w monomerze TMPTA, przy naświetlaniu światłem o długości fali $\lambda_{\max}=320\text{nm}$.

Przykład 7. Badania przydatności opracowanych związków kompleksowych do roli sensorów grubości powłok polimerowych

W celu zbadania przydatności opracowanych związków kompleksowych terbu(III) do roli luminescencyjnych sensorów grubości powłok polimerowych wykonano szereg pomiarów przebiegu procesu fotopolimeryzacji rodnikowej z użyciem wybranych związków kompleksowych, które wykazywały najmniejszą zmienność intensywności luminescencji podczas polimeryzacji monomeru akrylowego TMPTA. Wraz ze wzrostem grubości powłoki polimerowej obserwuje się wzrost intensywności emisji pochodzącej od metalu terbu zarówno przed jak i po procesie polimeryzacji. Zależność intensywności luminescencji poszczególnych związków kompleksowych od grubości powłok polimerowych przedstawiono na **Wykresach 54–57 i 60–63**.

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

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

I_{lumin} – intensywność luminescencji

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

φ_l – *constans* – wydajność kwantowa luminescencji

ΔI_{abs} – zmiana intensywności absorpcji, gdzie:

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

I_0 – intensywność światła padającego na próbkę

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

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

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

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

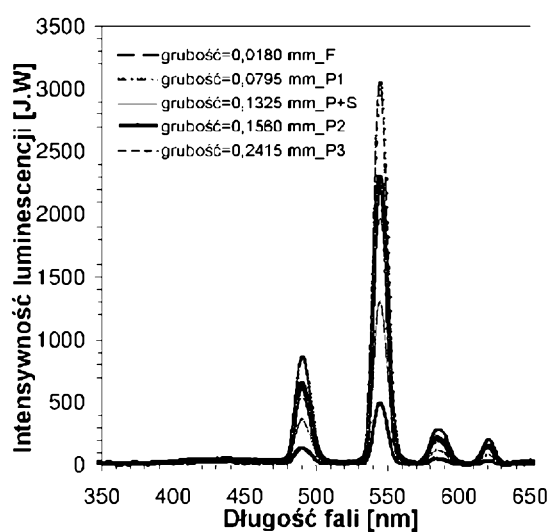
ε – ekstynkcja mierzona dla związku kompleksowego terbu(III) w monomerze TMPTA przy długości fali wzbudzenia $\lambda_{max} = 320$ nm; [$\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]

b – grubość warstwy powłoki polimerowej [cm]

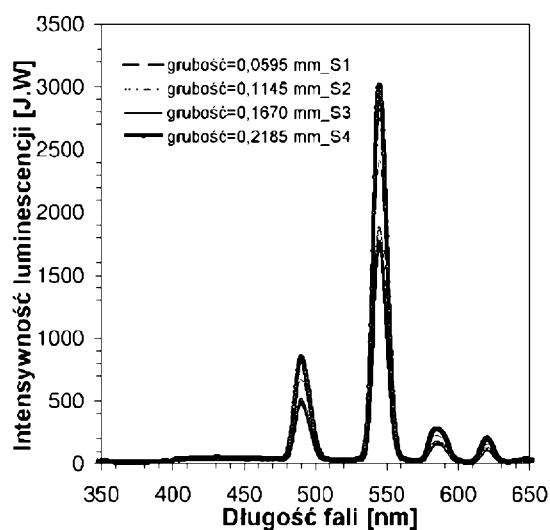
c – stężenie związku kompleksowego terbu(III) w próbce polimeryzującej [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$]

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

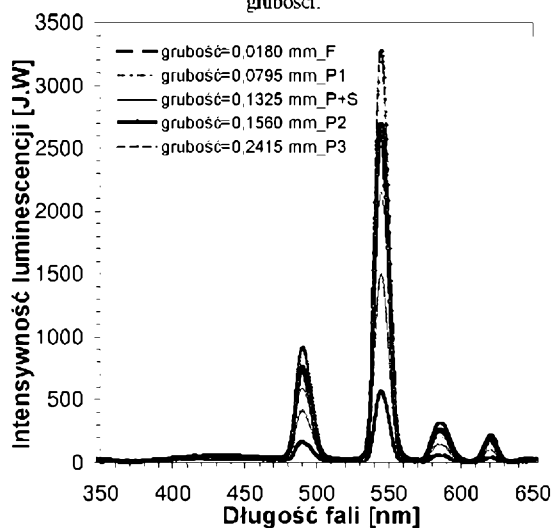
W każdym przypadku – dla wszystkich zbadanych związków kompleksowych terbu(III) otrzymano liniową zależność intensywności luminescencji od $1 \cdot 10^{-A}$ o dużym współczynniku dopasowania, co jednoznacznie świadczy o tym, iż związki te mogą z powodzeniem zostać wykorzystane jako sensory grubości powłok polimerowych. [Wykresy 58–59 i 64–65]



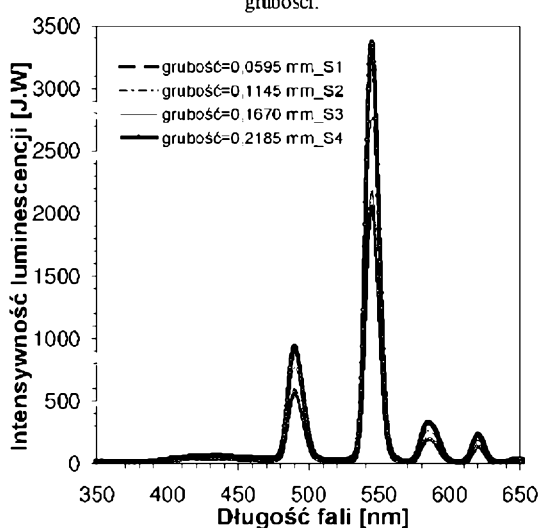
Wykres 54. Zależność intensywności luminescencji fali dla KK45 przed procesem fotopolimeryzacji, przy zastosowaniu różnych grubości.



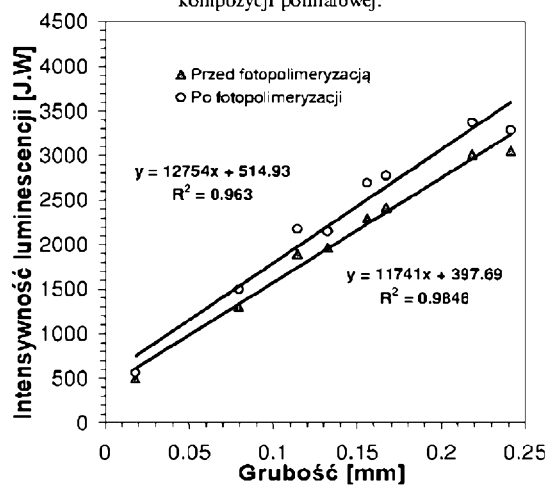
Wykres 55. Zależność intensywności luminescencji dla KK45 przed procesem fotopolimeryzacji, przy zastosowaniu różnych grubości.



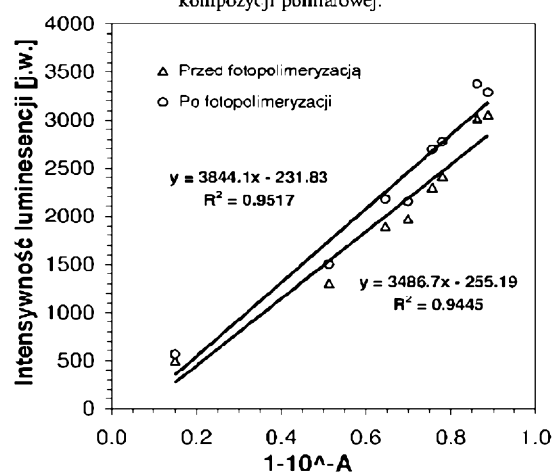
Wykres 56. Zależność intensywności luminescencji dla KK45 po procesie fotopolimeryzacji, przy zastosowaniu różnych grubości kompozycji pomiarowej.



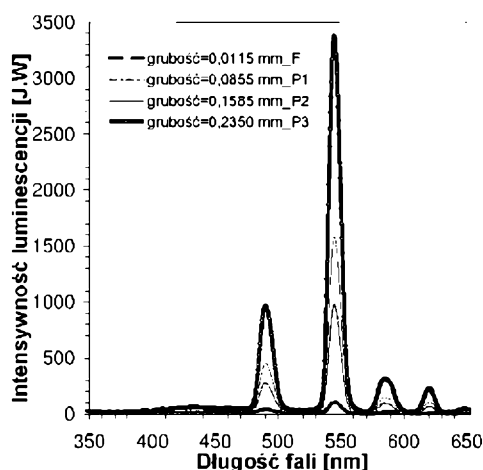
Wykres 57. Zależność intensywności luminescencji dla KK45 po procesie fotopolimeryzacji, przy zastosowaniu różnych grubości kompozycji pomiarowej.



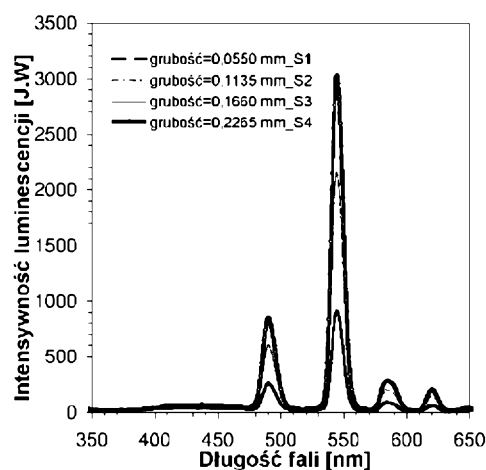
Wykres 58. Zależność intensywności luminescencji od grubości kompozycji pomiarowej dla związku kompleksowego KK45.



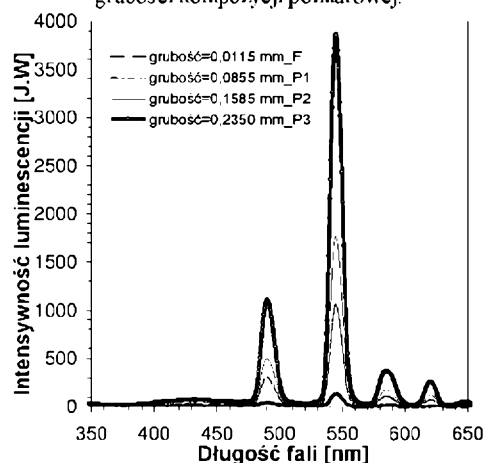
Wykres 59. Zależność intensywności luminescencji od grubości kompozycji pomiarowej dla związku kompleksu KK45, z uwzględnieniem wartości absorpcji związku kompleksowego KK45 w próbce o określonej grubości.



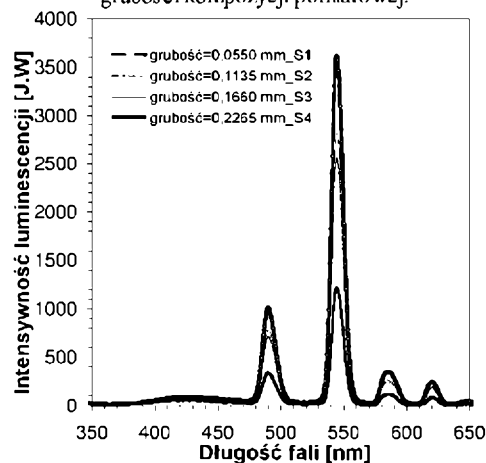
Wykres 60. Zależność intensywności luminescencji od długości fali dla KK46 przed procesem fotopolimeryzacji, przy zastosowaniu różnych grubości kompozycji pomiarowej.



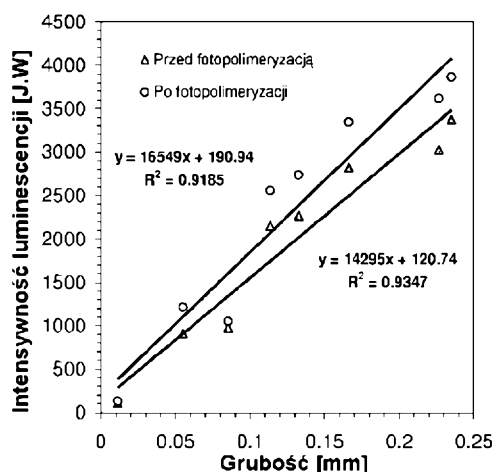
Wykres 61. Zależność intensywności luminescencji od długości fali dla KK46 przed procesem fotopolimeryzacji, przy zastosowaniu różnych grubości kompozycji pomiarowej.



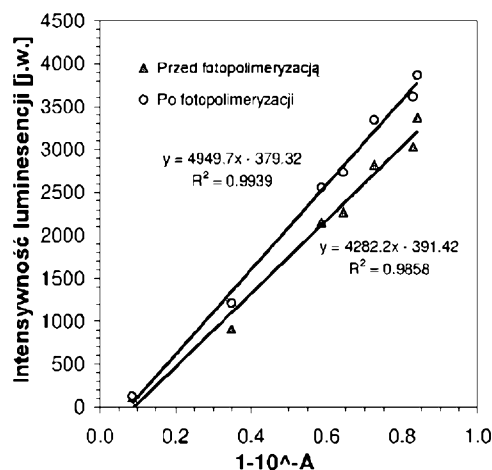
Wykres 62. Zależność intensywności luminescencji od długości fali dla KK46 po procesie fotopolimeryzacji, przy zastosowaniu różnych grubości kompozycji pomiarowej.



Wykres 63. Zależność intensywności luminescencji od długości fali dla KK46 po procesie fotopolimeryzacji, przy zastosowaniu różnych grubości kompozycji pomiarowej.



Wykres 64. Zależność intensywności luminescencji od grubości kompozycji pomiarowej dla związku kompleksowego KK46.



Wykres 65. Zależność intensywności luminescencji od grubości kompozycji pomiarowej dla zw. kompleksowego KK46, z uwzględnieniem wartości absorpcji zw. kompleksowego KK46 w próbce o określonej grubości.

Tabela 9. Dane spektroskopowe dotyczące zmian intensywności luminescencji związku kompleksowego KK45 przed i po procesie fotopolimeryzacji monomeru akrylowego TMPTA przy zastosowaniu różnych grubości kompozycji polimerowej

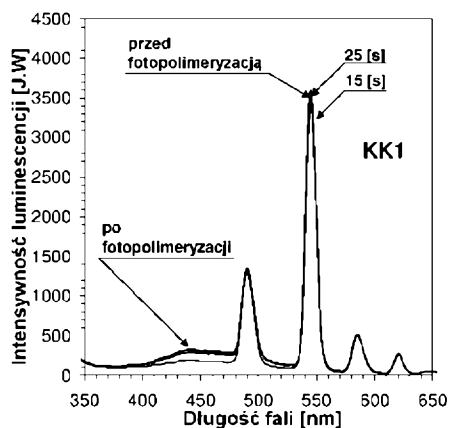
Nazwa	Grubość	λ_{max} BEFORE przed polim. [nm]	Intensywność luminescencji dla λ_{max} BEFORE [j.w.]	λ_{max} AFTER po polim. [nm]	Intensywność luminescencji dla λ_{max} AFTER [j.w.]	$ \Delta\lambda_{max} $ [j.w.]	Zmiana intensywności luminescencji [%]
KK45-F	0.0180	544.452	492.778	544.122	560.556	67.779	13.754
KK45-S1	0.0595	544.122	1761.778	544.452	2052.508	290.730	6.502
KK45-P1	0.0795	544.122	1300.000	544.122	1497.236	197.236	5.172
KK45-S2	0.1145	544.122	1888.778	544.122	2174.524	285.746	5.129
KK45-P+S	0.1325	544.122	1965.889	544.452	2149.255	183.366	9.327
KK45-P2	0.1560	544.122	2298.000	544.452	2690.142	392.142	7.064
KK45-S3	0.1670	544.122	2413.333	544.452	2772.700	359.367	4.891
KK45-S4	0.2185	544.122	3010.111	544.122	3370.372	360.261	1.968
KK45-P3	0.2415	544.452	3051.000	544.122	3284.544	233.544	7.655
KK46-F	0.0115	545.112	106.778	545.112	126.978	20.200	18.918
KK46-S1	0.0550	544.782	907.222	544.782	1211.404	304.182	33.529
KK46-P1	0.0855	544.782	974.667	544.782	1051.548	76.881	7.888
KK46-S2	0.1135	544.782	2148.333	544.782	2554.606	406.272	18.911
KK46-P+S	0.1325	544.782	2269.000	544.782	2731.756	462.756	20.395
KK46-P2	0.1585	544.782	1581.556	544.782	1764.600	183.044	11.574
KK46-S3	0.1660	544.782	2818.667	544.782	3343.177	524.510	18.608
KK46-S4	0.2265	544.782	3030.333	544.782	3613.575	583.241	19.247
KK46-P3	0.2350	544.782	3370.889	544.782	3865.137	20.200	0.599

λ_{max} BEFORE - dla widma emisji przed fotopolimeryzacją rodnikową
 λ_{max} AFTER - dla widma emisji po procesie fotopolimeryzacji rodnikowej
 $I_{\lambda_{max}}$ dla λ_{max} BEFORE - Intensywność luminescencji przy maksimum widma emisji dla λ_{max} BEFORE
 $I_{\lambda_{max}}$ dla λ_{max} AFTER - Intensywność luminescencji przy maksimum widma emisji dla λ_{max} AFTER
 $|\Delta\lambda_{max}|$ - zmiana położenia widma luminescencji w maksimum emisji przed i po procesie fotopolimeryzacji rodnikowej
 $|\Delta I_{\lambda_{max}}|$ - zmiana intensywności widma luminescencji w maksimum emisji przed i po procesie fotopolimeryzacji rodnikowej

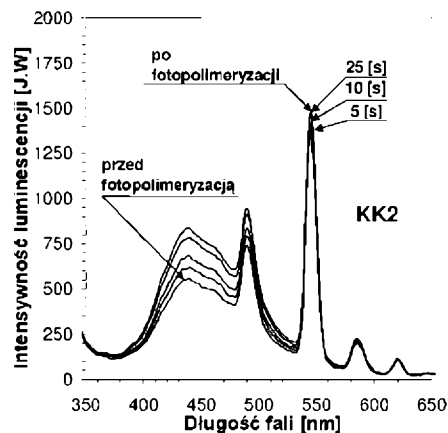
Dla badanych związków kompleksowych KK45 oraz KK46 odnotowano wzrost intensywności luminescencji jonów metalu wraz ze wzrostem grubości kompozycji pomiarowej. Korelacja intensywności luminescencji z grubością próbki jest zależnością liniową, co w jednoznaczny sposób wskazuje że badane związki kompleksowe terbu(III) mogą być z powodzeniem wykorzystane jako sensory grubości w badaniach aplikacyjnych przy wykorzystaniu spektroskopii fluorescencyjnej.

Przykład 8. Badania przydatności związków kompleksowych terbu(III) do monitorowania fotopolimeryzacji tiol-en.

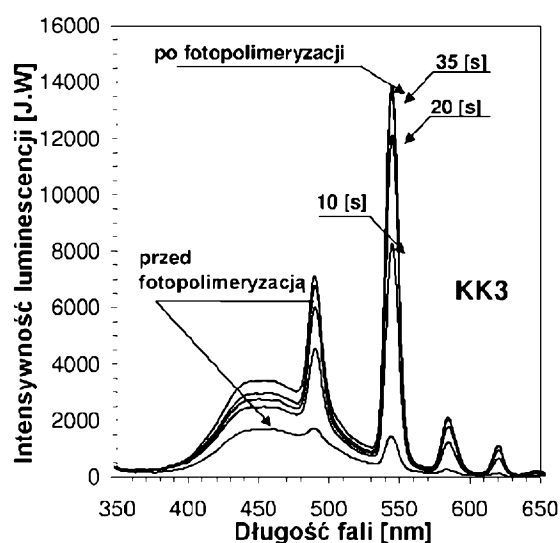
Kolejnym etapem badań było przeprowadzenie możliwości monitorowania fotopolimeryzacji typu tiol-en, w których użyto dwóch monomerów: triakrylan trimetylopropanu (TMPTA) oraz tris(3-merkaptopropionian) trimetylopropanu (MERCAPTO). Proces fotopolimeryzacji inicjowano przy użyciu fotoinicjatora 2,2-dimetoksy-2-fenylacetofenon (OMEGA), a jako potencjalnych sond użyto związków kompleksowych metalu terbu (III)



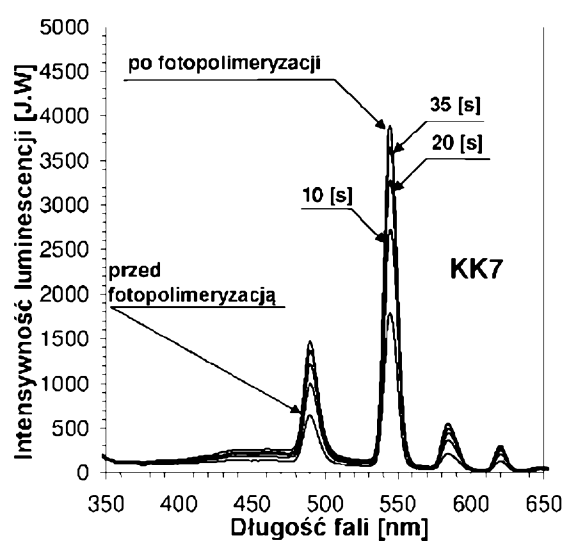
Wykres 66. Zmiany widm luminescencji KK1 podczas polimeryzacji tiol-en.



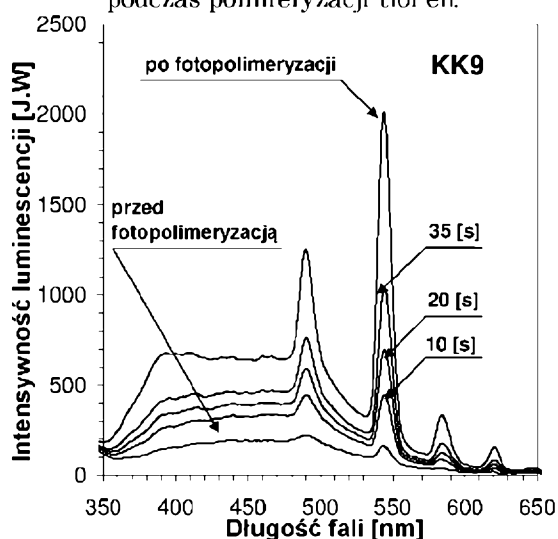
Wykres 67. Zmiany widm luminescencji KK2 podczas polimeryzacji tiol-en.



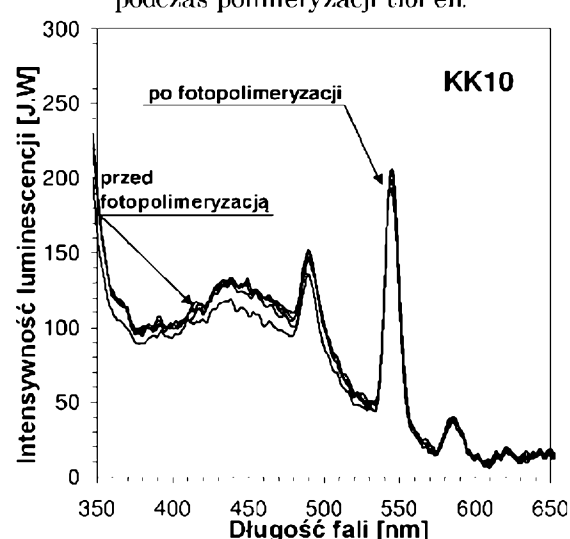
Wykres 68. Zmiany widm luminescencji KK3 podczas polimeryzacji tiol-en.



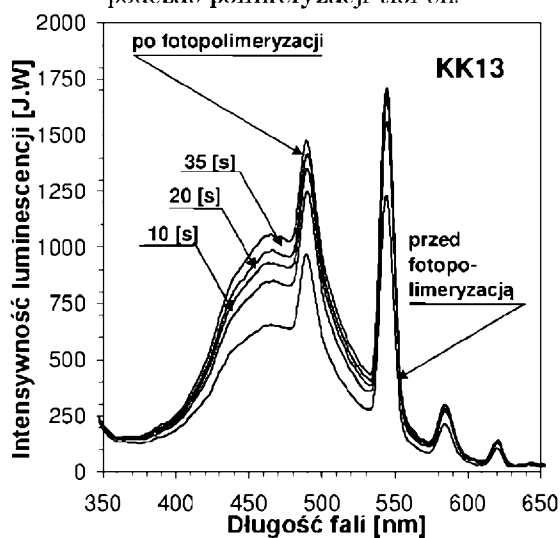
Wykres 69. Zmiany widm luminescencji KK7 podczas polimeryzacji tiol-en.



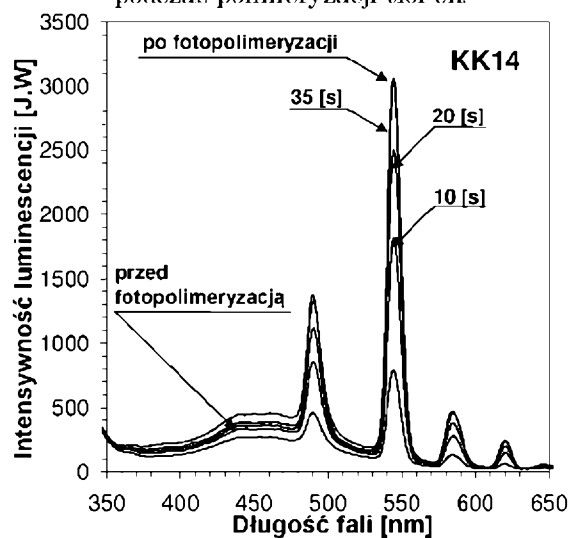
Wykres 70. Zmiany widm luminescencji KK9 podczas polimeryzacji tiol-en.



Wykres 71. Zmiany widm luminescencji KK10 podczas polimeryzacji tiol-en.

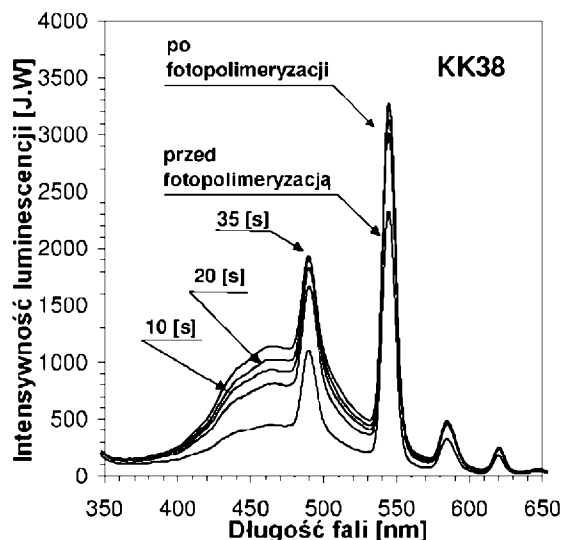


Wykres 72. Zmiany widm luminescencji KK13 podczas polimeryzacji tiol-en.

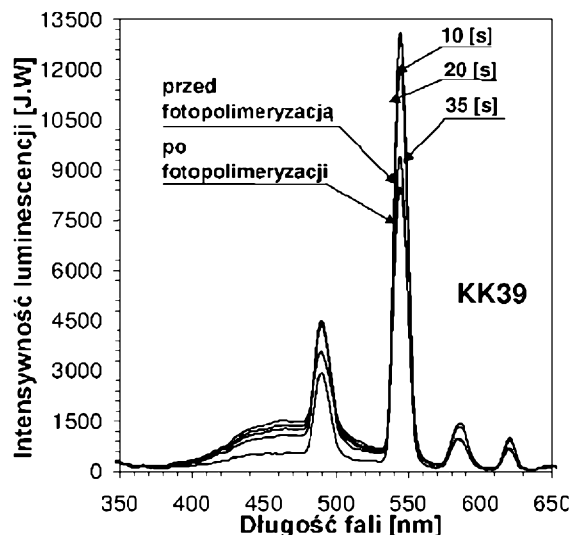


Wykres 73. Zmiany widm luminescencji KK14 podczas polimeryzacji tiol-en.

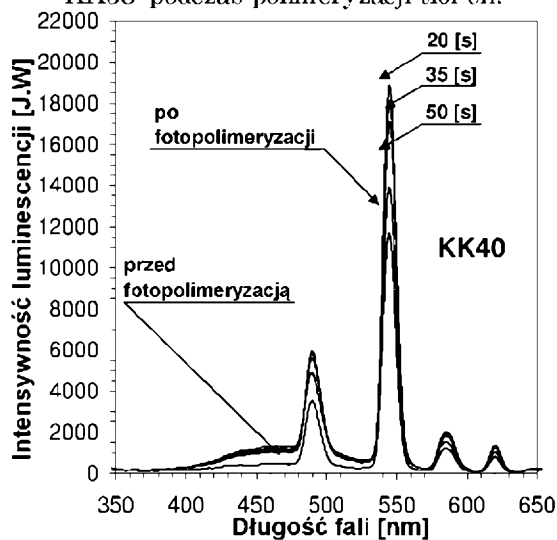
Analizując dane dla związków kompleksowych z ligandem w postaci fenantroliny stwierdzono, że wszystkie rozpatrywane związki kompleksowe zmieniają swoją charakterystykę emisji. Tylko dla związku KK1 zawierającego salicylan sodu jako ligand organiczny zaobserwowano spadek intensywności luminescencji, dla pozostałych związków kompleksowych intensywność wzrastała w trakcie procesu fotopolimeryzacji tiol-en. Tylko dla niektórych związków kompleksowych odnotowano wyraźne sygnały fluorescencji pochodzących od ligandów organicznych, były to związki KK2, KK3, KK9, KK10 oraz KK13.



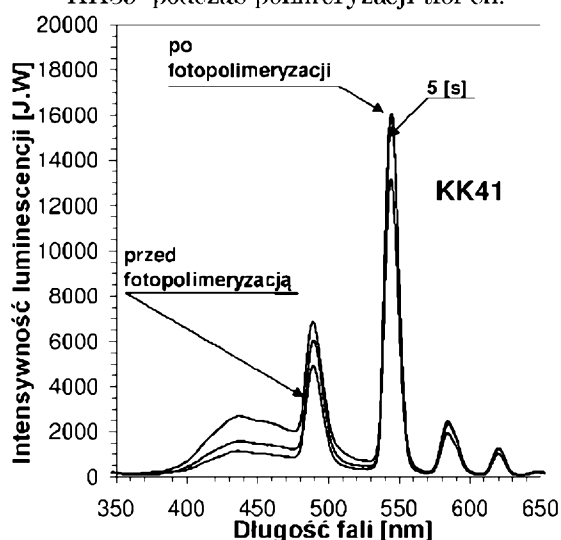
Wykres 74. Zmiany widm luminescencji KK38 podczas polimeryzacji tiol-en.



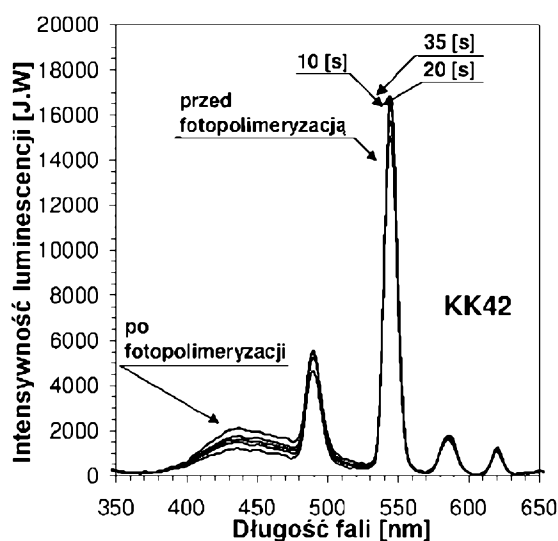
Wykres 75. Zmiany widm luminescencji KK39 podczas polimeryzacji tiol-en.



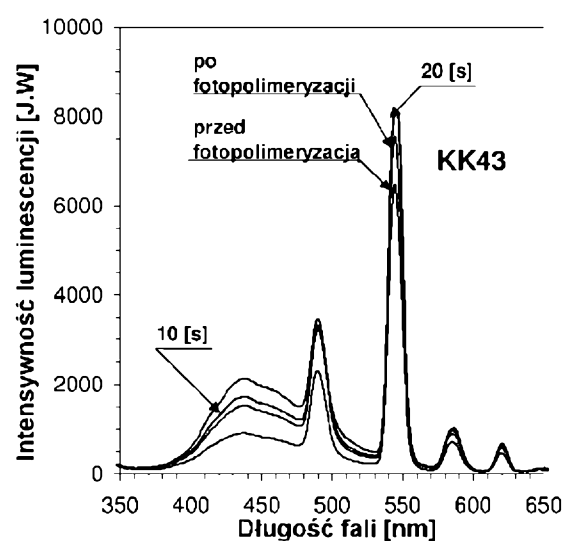
Wykres 76. Zmiany widm luminescencji KK40 podczas polimeryzacji tiol-en.



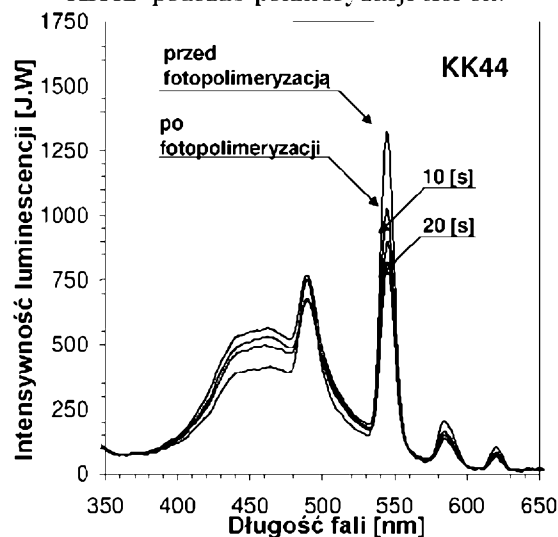
Wykres 77. Zmiany widm luminescencji KK41 podczas polimeryzacji tiol-en.



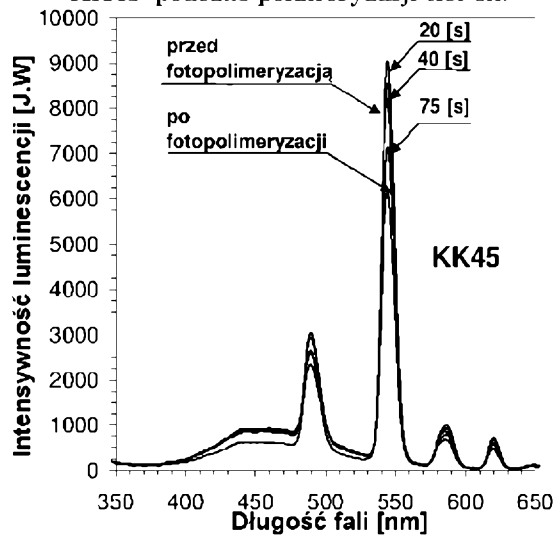
Wykres 78. Zmiany widm luminescencji KK42 podczas polimeryzacji tiol-en.



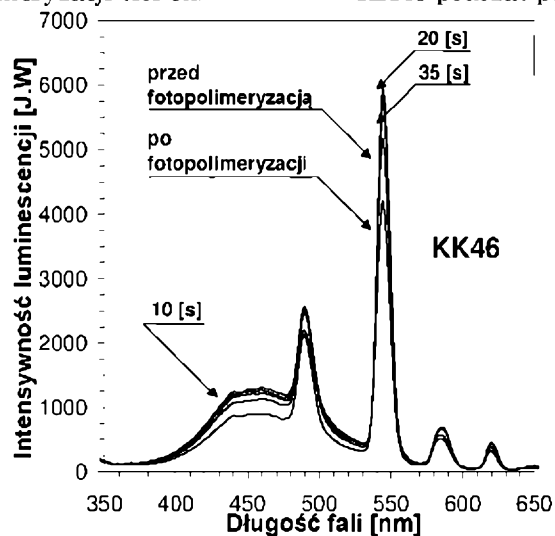
Wykres 79. Zmiany widm luminescencji KK43 podczas polimeryzacji tiol-en.



Wykres 80. Zmiany widm luminescencji KK44 podczas polimeryzacji tiol-en.



Wykres 81. Zmiany widm luminescencji KK45 podczas polimeryzacji tiol-en.



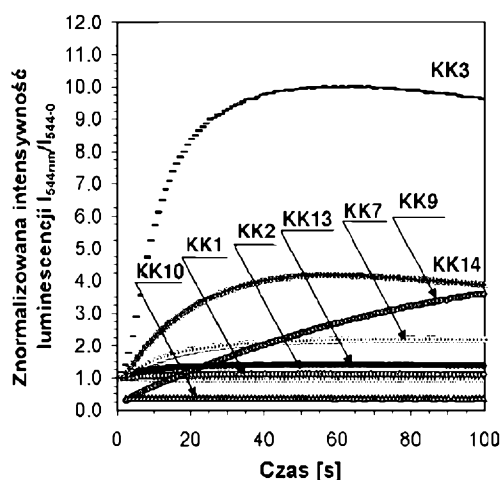
Wykres 82. Zmiany widm luminescencji KK46 podczas polimeryzacji tiol-en.

W przypadku grupy związków kompleksowych powstałych podczas drugiej modyfikacji stwierdzono, że wykazują one zróżnicowane zachowania. Wszystkie związki zawierające kwas 5-bromo-2-hydroksybenzoesowy oraz związek kompleksowy z kwasem 5-metylo-2-hydroksybenzoesowym oraz TOPO wykazały spadek intensywności luminescencji. Podobnie jak w przypadku pierwszej serii, na widmach niektórych związków zanotowano piki fluorescencji salicylanów. Były to związki kompleksowe KK38, KK43, KK44 i KK46.

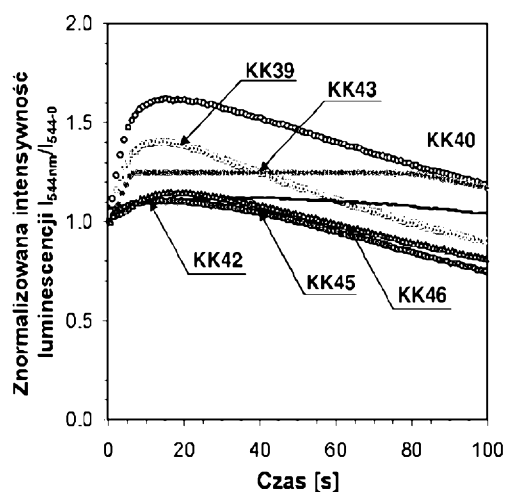
Tabela 10. Dane spektroskopowe dotyczące zmian intensywności luminescencji związków kompleksowych terbu(III) podczas monitorowania przebiegu fotopolimeryzacji tiol-en.

Nazwa	Podstawnik pochodnej kwasu salicylowego	$\lambda_{\max}$ before luminescencji [nm]	Intensywność luminescencji [j.w.]	$\lambda_{\max}$ after luminescencji [nm]	Intensywność luminescencji [j.w.]
KK1	-ONa	544.782	3600.000	544.782	3462.141
KK2	-Cl	544.782	1347.778	544.782	1473.243
KK3	-CF ₃	544.122	1442.222	544.452	13862.160
KK7	-F	544.782	1783.000	544.782	3893.019
KK9	-OCH ₃	543.462	161.000	544.122	2012.609
KK10	-F	544.452	193.111	544.782	199.089
KK13	-CH ₃	544.122	1229.333	544.122	1687.223
KK14	-Br	544.452	790.333	544.452	3054.783
KK38	-CH ₃	544.452	2321.222	544.452	3012.972
KK39	-CH ₃	544.122	9396.296	544.122	8481.875
KK40	-CH ₃	544.452	11679.259	544.452	13898.850
KK41	-Cl	544.122	13147.111	544.782	16076.450
KK42	-Cl	544.122	15038.889	544.452	15707.800
KK43	-Cl	544.452	6458.223	544.452	7551.236
KK44	-Br	544.452	1321.667	544.452	1023.805
KK45	-Br	544.122	8210.223	544.122	6150.226
KK46	-Br	544.122	5172.222	544.122	4198.997

Na **Wykresach 83 i 84** zaprezentowano krzywe kinetyczne otrzymane dzięki zastosowaniu parametru I_{544}/I_{544-0} . Okazało się, że największą czułością i największym nachyleniem krzywej kinetycznej charakteryzował się związek kompleksowy KK3 podstawiony kwasem 4-(trifluorometylo)salicylowym, dla którego końcowa wartość $I_{\max}/I_{\max-0}$ wyniosła 9,61. Na uwagę z tej grupy związków zasługują również KK9 oraz KK14, dla których te wartości mieściły się w zakresie 2,80–3,20.



Wykres 83. Znormalizowana intensywność luminescencji I_{544}/I_{544-0} dla związków kompleksowych KK1-KK14, podczas polimeryzacji tiol-en.



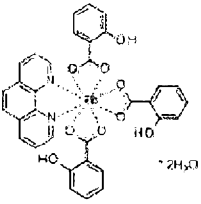
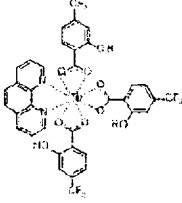
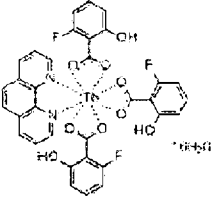
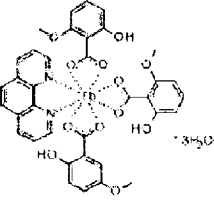
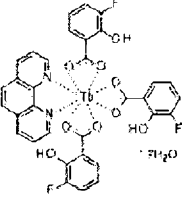
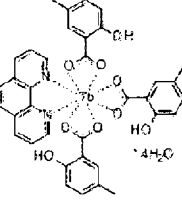
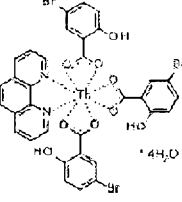
Wykres 84. Znormalizowana intensywność luminescencji I_{544}/I_{544-0} dla związków kompleksowych KK39-KK46, podczas polimeryzacji tiol-en.

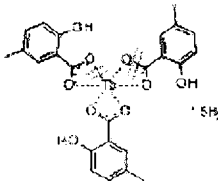
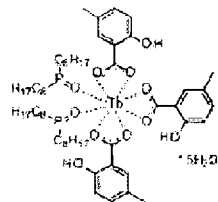
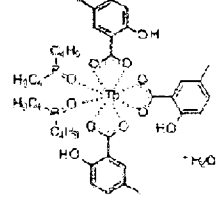
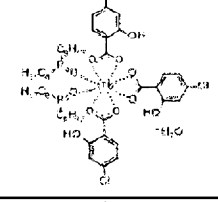
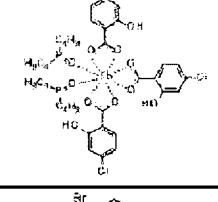
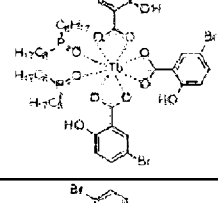
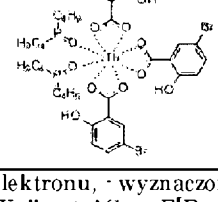
Przykład 9. Wyznaczenie właściwości elektrochemicznych i termodynamicznych opracowanych związków kompleksowych terbu(III) w celu określenia ich przydatności do roli ko-inicjatorów w systemach inicjujących procesy fotopolimeryzacji.

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

Tabela 11. Struktura, właściwości elektrochemiczne i termodynamiczne stosowanych ko-inicjatorów.

Identyfikator	Struktura	$E_{red}^{1/2}$ [V]	$E_{ox}^{1/2}$ [V]	ΔE [V]
KK1	$Tb(2 \cdot HMBA)_3(Phen) \cdot (H_2O)_2$ 	219,5	1,86	-0,22
				-21,16
KK3	$Tb(4 \cdot FM \cdot 2 \cdot HMBA)_3(Phen)$ 	219,6	1,18	-0,90
				-86,50
KK7	$Tb(6 \cdot F \cdot 2 \cdot HMBA)_3(Phen) \cdot (H_2O)_6$ 	219,3	2,00	-0,07
				-6,98
KK9	$Tb(6 \cdot MO \cdot 2 \cdot HMBA)_3(Phen) \cdot (H_2O)_3$ 	219,3	1,35	-0,72
				-69,53
KK10	$Tb(3 \cdot F \cdot 2 \cdot HMBA)_3(Phen) \cdot (H_2O)_7$ 	219,5	1,93	-0,14
				-13,88
KK13	$Tb(2 \cdot H \cdot 5 \cdot MBA)_3(Phen) \cdot (H_2O)_4$ 	219,5	1,72	-0,36
				-34,58
KK14	$Tb(5 \cdot Br \cdot 2 \cdot HMBA)_3(Phen) \cdot (H_2O)_4$ 	219,5	1,83	-0,25
				-23,88

KK38	$\text{Tb}(2\cdot\text{H}\cdot 5\text{MBA})_3(\text{H}_2\text{O})_5$		219,6	1,74	-0,34
					-32,44
KK39	$\text{Tb}(2\cdot\text{H}\cdot 5\text{MBA})_3(\text{TOPO})_2(\text{H}_2\text{O})_5$		219,5	1,72	-0,36
					-34,26
KK40	$\text{Tb}(2\cdot\text{H}\cdot 5\text{MBA})_3(\text{TBPO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$		219,3	1,72	-0,35
					-34,01
KK42	$\text{Tb}(4\cdot\text{Cl}\cdot 2\cdot\text{HBA})_3(\text{TOPO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$		219,6	1,06	-1,02
					-98,46
KK43	$\text{Tb}(4\cdot\text{Cl}\cdot 2\cdot\text{HBA})_3(\text{TBPO})_2$		219,5	1,09	-0,99
					-95,31
KK45	$\text{Tb}(5\cdot\text{Br}\cdot 2\cdot\text{HBA})_3(\text{TOPO})_2$		219,6	0,96	-1,11
					-107,46
KK46	$\text{Tb}(5\cdot\text{Br}\cdot 2\cdot\text{HBA})_3(\text{TBPO})_2$		219,5	0,96	-1,12
					-107,63

^a potencjały półfali utlenienia dla donora elektronu, - wyznaczone w MeCN (**Wykresy 85 i 86**).

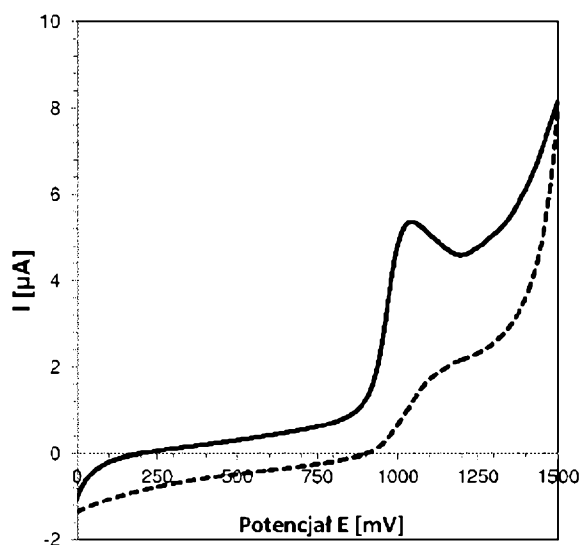
^b obliczone przy użyciu równania Rehma-Wellera: $\Delta G_{\text{el}} = F[E_{\text{ox}}(\text{D/D}^+) - E_{\text{red}}(\text{A}^-/\text{A})] - Ze^2/ea - E_{00}$

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

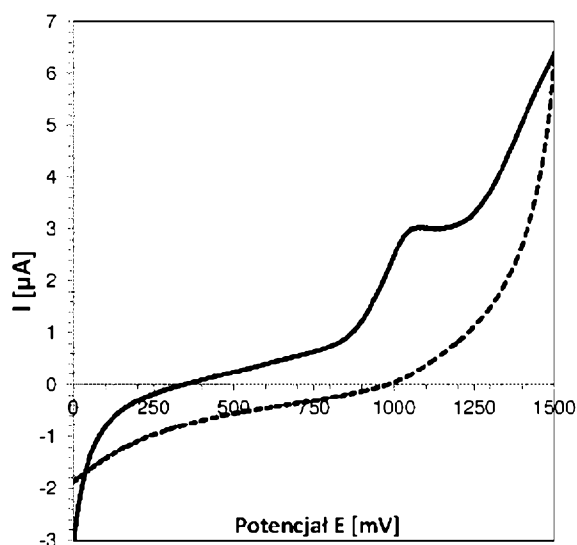
$E_{\text{red}}(\text{A}^-/\text{A}) = -0,2 \text{ V}$ dla soli diaryljodoniowej - potencjał redukcji akceptora elektronów ((30) Bachofner HE, Beringer FM, Meites I. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**;80:4269)

E_{00} – energia przejścia 00 wyznaczona na podstawie widm wzbudzenia i emisji luminescencji

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



Wykres 85. Woltamogram (krzywa zależności prądu od napięcia polaryzującego) utleniania związku kompleksowego terbu(III) KK45, na podstawie którego wyznaczano potencjał półfali.



Wykres 86. Woltamogram (krzywa zależności prądu od napięcia polaryzującego) utleniania związku kompleksowego terbu(III) KK4, na podstawie którego wyznaczano potencjał półfali.

Elektrolitem podstawowym był heksafluorofosforan tetrabutylamoniowy (0,1 M). Wyniki badań i obliczeń zestawiono w **Tabeli 11**. Obliczone ujemne wartości ΔG_{et} wskazują, że proces przeniesienia elektronu w badanych układach związków kompleksowy terbu(III) – sól oniowa jest termodynamicznie dozwolony.

Przykład 10. Badanie kinetyki fotopolimeryzacji metodą photoDSC w celu określenia przydatności opracowanych związków kompleksowych terbu(III) do roli ko-inicjatorów w systemach inicjujących.

Podstawowym celem podjętych badań było ustalenie przydatności nowo opracowanych systemów fotoinicjujących zawierających opracowane związki kompleksowe terbu(III) oraz sól oniową, do inicjowania procesów fotopolimeryzacji monomerów. Do zbadania efektywności opracowanych układów w porównaniu z jednoskładnikowym fotoinicjatorem handlowym, którym był heksafluorofosforan difenylodoniowy (Alfa Aesar), przeprowadzono próby fotopolimeryzacji kationowej eteru diwinylowego glikolu trietylenowego (TEGDVE, Sigma Aldrich).

Metodą wykorzystaną do monitorowania stopnia konwersji monomeru była izotermiczna różnicowa kalorymetria skaningowa foto-DSC (PhotoDSC), która umożliwia pomiar strumienia ciepła płynącego z próbki w trakcie reakcji, a więc dostarcza informacji na temat zależności szybkości reakcji od czasu.

Tabela 12. Nowe związki kompleksowe terbu(III) wykorzystane do badań DSC.

Nowe związki kompleksowe terbu(III) wykorzystane do badań foto-DSC		
SERIA 1		
	KK43 $\text{Tb}(4\text{-Cl}\cdot 2\text{-HBA})_3(\text{TBPO})_2$	
SERIA 2		
	KK42 $\text{Tb}(4\text{-Cl}\cdot 2\text{-HBA})_3(\text{TOPO})_2\cdot \text{H}_2\text{O}$	
SERIA 3		
	KK46 $\text{Tb}(5\text{-Br}\cdot 2\text{-HBA})_3(\text{TBPO})_2$	
SERIA 3		
	KK45 $\text{Tb}(5\text{-Br}\cdot 2\text{-HBA})_3(\text{TOPO})_2$	
SERIA 3		
	KK40 $\text{Tb}(2\text{-H}\cdot 5\text{MBA})_3(\text{TBPO})_2\cdot \text{H}_2\text{O}$	
SERIA 3		
	KK39 $\text{Tb}(2\text{-H}\cdot 5\text{MBA})_3(\text{TOPO})_2\cdot (\text{H}_2\text{O})_5$	
SERIA 4		
	KK38 $\text{Tb}(2\text{-H}\cdot 5\text{MBA})_3\cdot (\text{H}_2\text{O})_5$	
SERIA 4		
	KK1 $\text{Tb}(2\text{-HMBA})_3(\text{Phen})\cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	
SERIA 4		
	KK3 $\text{Tb}(4\text{-FM}\cdot 2\text{-HMBA})_3(\text{Phen})$	
SERIA 4		
	KK13 $\text{Tb}(2\text{-H}\cdot 5\text{MBA})_3(\text{Phen})\cdot (\text{H}_2\text{O})_4$	

Stopień konwersji monomeru wyznacza się jako stosunek sumarycznej ilości ciepła wydzielonego w próbce od momentu rozpoczęcia polimeryzacji, skorygowanej o efekty cieplne nie wynikające z procesu polimeryzacji, do całkowitej ilości ciepła polimeryzacji, odpowiadającej 100% konwersji. Pomiar wykonywano na skaningowym kalorymetrze różnicowym (PhotoDSC) – TA Instruments DSC Q100. Pomiar wykonywano w atmosferze azotu, w otwartych naczynkach aluminiowych o średnicy 5 mm. Jako źródło światła stosowana była średniociśnieniowa lampa rtęciowa (TA Instruments PCA – Omni Cure® 1000), zaopatrzona w filtr dzięki czemu dostarczała światło o długości fali 365 nm i natężeniu 50 mW/cm².

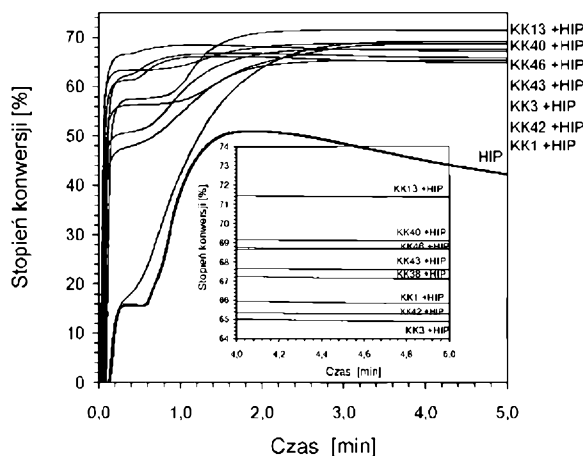
Tabela 13. Porównanie efektywności inicjacji polimeryzacji monomeru winylowego TEGDVE z udziałem inicjatora jodoniowego HIP oraz badanych związków kompleksowych terbu (III) w roli ko-inicjatorów pod wpływem naświetlania światłem UV o długości fali 365 nm i intensywności 50 mW/cm².

Numer próbki	Heat flow max. – emisja ciepła max. ΔH_{max} [W/g]	Entalpia całkowita ΔH_{total} [J/g]	Konwersja [%]
Próbka wzorcowa IIP+TEGDVE	29,96	325,14	50,90
KK42+HIP	247,24	705,18	65,35
KK43+IIP	228,62	811,62	67,68
KK45+HIP	49,17	980,10	65,89
KK46+IIP	349,35	850,49	69,16
KK38+HIP	252,70	728,93	68,48
KK39+HIP	215,88	803,44	68,69
KK40+HIP	30,48	1068,82	74,41
KK13+HIP	189,87	807,75	71,53
KK3+HIP	259,31	723,82	66,14
KK1+HIP	258,65	732,13	66,75

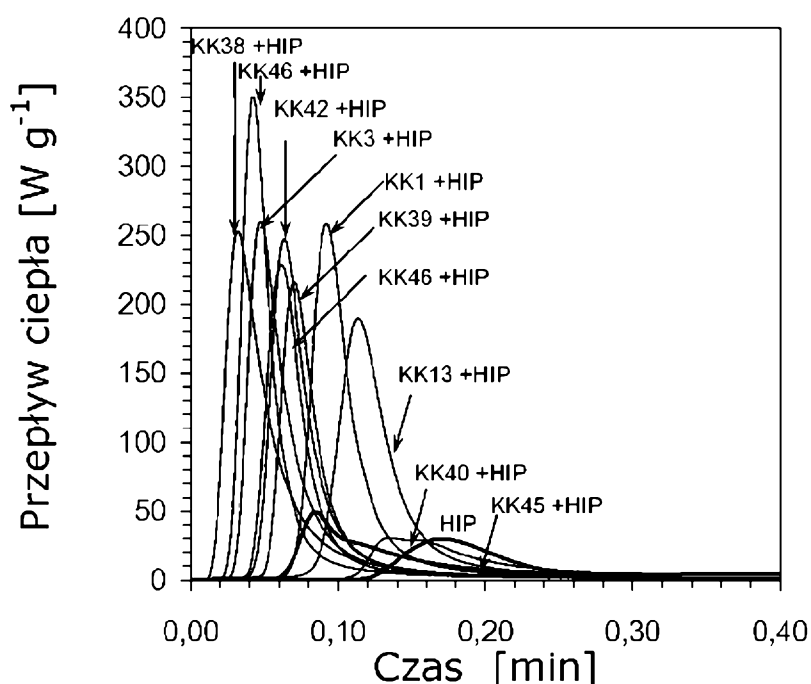
Przygotowanie próbek do fotopolimeryzacji

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

Wszystkie wybrane do doświadczeń nowe systemy fotoinicjujące opracowane w oparciu o ko-inicjator, którym były odpowiednie związki kompleksowe terbu(III), oraz o sól oniową w postaci heksafluorofosforanu difenylojodoniowego, są zdolne do inicjacji fotopolimeryzacji kationowej pod wpływem światła o długości fali $\lambda = 365$ nm, co obrazują **Wykresy 87 i 88** oraz dane zawarte w **Tabeli 13**. Na podstawie przeprowadzonych badań porównawczych okazało się, że systemy fotoinicjujące złożone ze związków kompleksowych terbu(III) i soli oniowej są niezwykle efektywne w inicjowaniu fotopolimeryzacji.



Wykres 87. Stopnie konwersji fotopolimeryzacji monomeru winylowego TEGDVE wyznaczone dla kompozycji złożonych z soli jodoniowej w postaci heksafluorofosforanu difenylojodoniowego (HIP) oraz otrzymanych związków kompleksowych terbu(III) w roli ko-inicjatorów w trakcie fotopolimeryzacji przy naświetlaniu światłem o długości fali 365nm i mocy 50mW/cm².

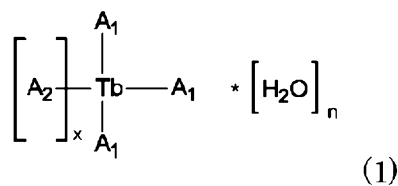


Wykres 88. Ilość ciepła wydzielonego w trakcie fotopolimeryzacji monomeru winylowego TEGDVE wyznaczone dla kompozycji złożonych z soli jodoniowej w postaci heksafluorofosforanu difenylojodoniowego (HIP) oraz otrzymanych związków kompleksowych terbu(III) w roli ko-inicjatorów w trakcie fotopolimeryzacji przy naświetlaniu światłem o długości fali 365nm i mocy 50mW/cm².

Przedstawione przykłady wykazały, że wynalazek będący przedmiotem niniejszego zgłoszenia nadaje się do stosowania.

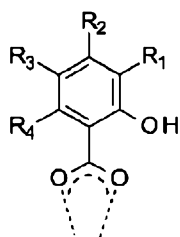
Zastrzeżenia patentowe

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



w którym:

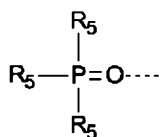
- A₁ oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (2)



(2),

w którym podstawnik R_1 oznacza atom wodoru lub atom fluoru; podstawnik R_2 oznacza atom wodoru, atom chloru, grupę metylową, grupę trifluorometylową; podstawnik R_3 oznacza atom wodoru, atom bromu, grupę metylową; podstawnik R_4 oznacza atom wodoru, atom fluoru, grupę metoksyłową;

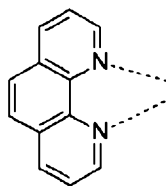
– A_2 oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (3)



(3),

w którym podstawnik R_5 oznacza grupę butylową lub grupę oktylową;

– albo A_2 oznacza ugrupowanie o wzorze (4)



(4),

– x oznacza 0, 1 lub 2;

– n oznacza liczbę całkowitą od 0 do 7.

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'-dimetylodifenylojodoniowego, tetrakis pentafluorofenyloboranu 4-metylo-4'-izopropylodifenylojodoniowego, a ko-inicjator wybrany jest spośród następujących związków kompleksowych terbu(III):

tris(5-bromo-2-hydroksybenzoesano)terb(III)-tetrahydrat;

tris(2-hydroksy-5-metylobenzoesano)terb(III)-pentahydrat;

tris(4-chloro-2-hydroksybenzoesano)terb(III)-dihydrat;

tris(4-chloro-2-hydroksybenzoesano)bis(tlenek tributylofosfiny)terb(III);

tris(2-hydroksy-5-metylobenzoesano)bis(tlenek tributylofosfiny)terb(III)-monohydrat;

tris(5-bromo-2-hydroksybenzoesano)bis(tlenek tributylofosfiny)terb(III);

tris(4-chloro-2-hydroksybenzoesano)bis(tlenek trioktylofosfiny)terb(III)-monohydrat;

tris(2-hydroksy-5-metylobenzoesano)bis(tlenek trioktylofosfiny)terb(III)-pentahydrat;

tris(5-bromo-2-hydroksybenzoesano)bis(tlenek trioktylofosfiny)terb(III);

(1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksy-4-metylobenzoesano)terb(III)-dihydrat;

(1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksybenzoesano)terb(III)-dihydrat;

tris(4-chloro-2-hydroksybenzoesano)(1,10-fenantrolina)terb(III)-pentahydrat;

(1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksy-4-trifluorometylobenzoesano)terb(III);

(1,10-fenantrolina)tris(6-fluoro-2-hydroksybenzoesano)terb(III)-heksahydrat;

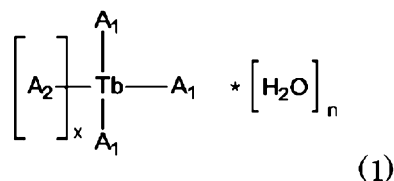
(1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksy-6-metoksybenzoesano)terb(III)-trihydrat;

(1,10-fenantrolina)tris(3-fluoro-2-hydroksybenzoesano)terb(III)-heptahydrat;

(1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksy-5-metylobenzoesano)terb(III)-tetrahydrat;

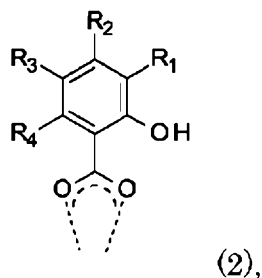
tris(5-bromo-2-hydroksybenzoesano)(1,10-fenantrolina)terb(III)-tetrahydrat.

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



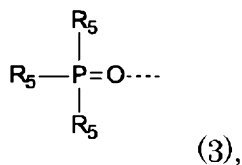
w którym:

- A_1 oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (2)



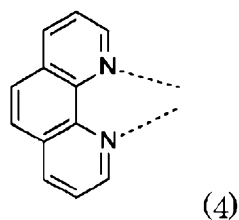
w którym podstawnik R_1 oznacza atom wodoru lub atom fluoru; podstawnik R_2 oznacza atom wodoru, atom chloru, grupę metylową, grupę trifluorometylową; podstawnik R_3 oznacza atom wodoru, atom bromu, grupę metylową; podstawnik R_4 oznacza atom wodoru, atom fluoru, grupę metoksylową;

- A_2 oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (3)



w którym podstawnik R_5 oznacza grupę butylową lub grupę oktylową;

- albo A_2 oznacza ugrupowanie o wzorze (4)



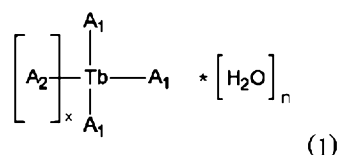
- x oznacza 0, 1 lub 2;

- n oznacza liczbę całkowitą od 0 do 7

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

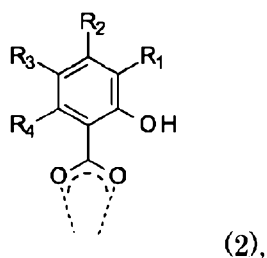
4. Zastosowanie według zastrz. 3, **znamiennie tym**, że jako ko-inicjatory stosuje się związki kompleksowe terbu(III) wybrane spośród następujących:
- tris(5-bromo-2-hydroksybenzoesano)terb(III)-tetrahydrat;
 - tris(2-hydroksy-5-metylobenzoesano)terb(III)-pentahydrat;
 - tris(4-chloro-2-hydroksybenzoesano)terb(III)-dihydrat;

- tris(4-chloro-2-hydroksybenzoesano)bis(tlenek tributylofosfiny)terb(III);
 tris(2-hydroksy-5-metylobenzoesano)bis(tlenek tributylofosfiny)terb(III)-monohydrat;
 tris(5-bromo-2-hydroksybenzoesano)bis(tlenek tributylofosfiny)terb(III);
 tris(4-chloro-2-hydroksybenzoesano)bis(tlenek trioktylofosfiny)terb(III)-monohydrat;
 tris(2-hydroksy-5-metylobenzoesano)bis(tlenek trioktylofosfiny)terb(III)-pentahydrat;
 tris(5-bromo-2-hydroksybenzoesano)bis(tlenek trioktylofosfiny)terb(III);
 (1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksy-4-metylobenzoesano)terb(III)-dihydrat;
 (1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksybenzoesano)terb(III)-dihydrat;
 tris(4-chloro-2-hydroksybenzoesano)(1,10-fenantrolina)terb(III)-pentahydrat;
 (1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksy-4-trifluorometylobenzoesano)terb(III);
 (1,10-fenantrolina)tris(6-fluoro-2-hydroksybenzoesano)terb(III)-heksahydrat;
 (1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksy-6-metoksybenzoesano)terb(III)-trihydrat;
 (1,10-fenantrolina)tris(3-fluoro-2-hydroksybenzoesano)terb(III)-heptahydrat;
 (1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksy-5-metylobenzoesano)terb(III)-tetrahydrat;
 tris(5-bromo-2-hydroksybenzoesano)(1,10-fenantrolina)terb(III)-tetrahydrat.
5. Nowe związki kompleksowe terbu(III) o wzorze ogólnym (1)



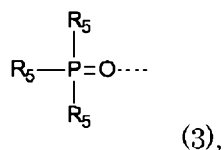
w którym:

- A₁ oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (2)



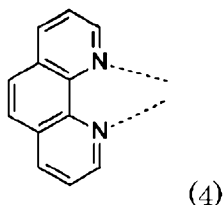
w którym podstawnik R₁ oznacza atom wodoru lub atom fluoru; podstawnik R₂ oznacza atom wodoru, atom chloru, grupę metylową, grupę trifluorometylową; podstawnik R₃ oznacza atom wodoru, atom bromu, grupę metylową; podstawnik R₄ oznacza atom wodoru, atom fluoru, grupę metoksyłową;

- A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (3)



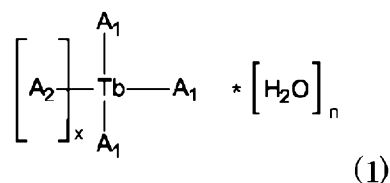
w którym podstawnik R₅ oznacza grupę butylową lub grupę oktylową;

- albo A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze (4)



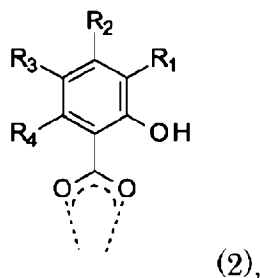
- x oznacza 0, 1 lub 2;
 – n oznacza liczbę całkowitą od 0 do 7,

- z wyjątkiem związku kompleksowego terbu(III) o nazwie bis(1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksybenzoesano)terb(III) oraz związku kompleksowego terbu(III) o nazwie (1,10-fenantrolina)-tris(2-hydroksybenzoesano)terb(III) i jego hydratów.
6. Związki kompleksowe terbu(III) według zastrz. 5 wybrane spośród następujących:
- tris(5-bromo-2-hydroksybenzoesano)terb(III)-tetrahydrat;
 - tris(2-hydroksy-5-metylobenzoesano)terb(III)-pentahydrat;
 - tris(4-chloro-2-hydroksybenzoesano)terb(III)-dihydrat;
 - tris(4-chloro-2-hydroksybenzoesano)bis(tlenek tributylofosfiny)terb(III);
 - tris(2-hydroksy-5-metylobenzoesano)bis(tlenek tributylofosfiny)terb(III)-monohydrat;
 - tris(5-bromo-2-hydroksybenzoesano)bis(tlenek tributylofosfiny)terb(III);
 - tris(4-chloro-2-hydroksybenzoesano)bis(tlenek trioktylofosfiny)terb(III)-monohydrat;
 - tris(2-hydroksy-5-metylobenzoesano)bis(tlenek trioktylofosfiny)terb(III)-pentahydrat;
 - tris(5-bromo-2-hydroksybenzoesano)bis(tlenek trioktylofosfiny)terb(III);
 - (1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksy-4-metylobenzoesano)terb(III)-dihydrat;
 - tris(4-chloro-2-hydroksybenzoesano)(1,10-fenantrolina)terb(III)-pentahydrat;
 - (1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksy-4-trifluorometylobenzoesano)terb(III);
 - (1,10-fenantrolina)tris(6-fluoro-2-hydroksybenzoesano)terb(III)-heksahydrat;
 - (1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksy-6-metoksybenzoesano)terb(III)-trihydrat;
 - (1,10-fenantrolina)tris(3-fluoro-2-hydroksybenzoesano)terb(III)-heptahydrat;
 - (1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksy-5-metylobenzoesano)terb(III)-tetrahydrat;
 - tris(5-bromo-2-hydroksybenzoesano)(1,10-fenantrolina)terb(III)-tetrahydrat.
7. Sposób wytwarzania nowych związków kompleksowych terbu(III) o wzorze ogólnym (1),



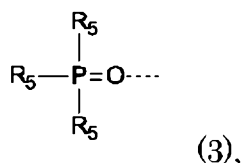
w którym:

- A_1 oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (2)



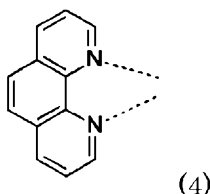
w którym podstawnik R_1 oznacza atom wodoru lub atom fluoru; podstawnik R_2 oznacza atom wodoru, atom chloru, grupę metylową, grupę trifluorometylową; podstawnik R_3 oznacza atom wodoru, atom bromu, grupę metylową; podstawnik R_4 oznacza atom wodoru, atom fluoru, grupę metoksyową;

- A_2 oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (3)



w którym podstawnik R_5 oznacza grupę butylową lub grupę oktylową;

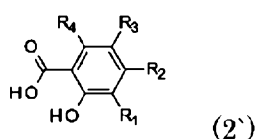
- albo A_2 oznacza ugrupowanie o wzorze (4)



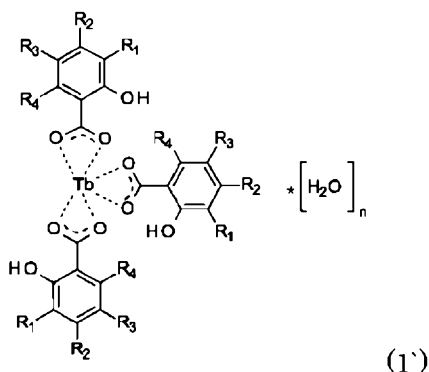
- x oznacza 0, 1 lub 2;
- n oznacza liczbę całkowitą od 0 do 7,
z wyjątkiem związku kompleksowego terbu(III) o nazwie bis(1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksybenzoesano)terb(III) oraz związku kompleksowego terbu(III) o nazwie (1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksybenzoesano)terb(III) i jego hydratów

znamienny tym, że

- A) w przypadku gdy wytwarza się związki kompleksowe terbu(III) o wzorze ogólnym (1), w którym $x = 0$, to sól terbu(III) poddaje się reakcji z pochodną kwasu salicylowego o wzorze ogólnym (2')

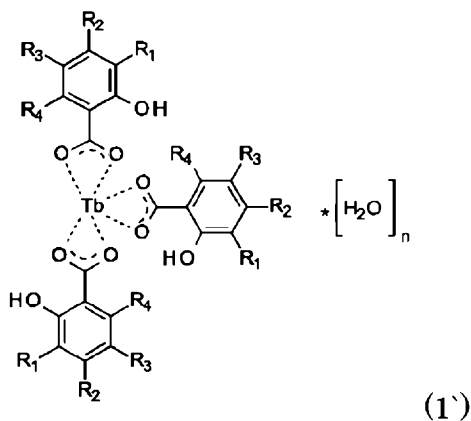


w którym podstawniki R_1 , R_2 , R_3 i R_4 mają takie znaczenie jak we wzorze ogólnym (2), przy czym reakcję prowadzi się w rozpuszczalniku organicznym, w obecności czynnika alkalicznego, a po jej zakończeniu wydziela się produkt, to jest związek kompleksowy terbu(III) o wzorze ogólnym (1')

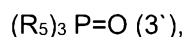


w którym znaczenie podstawników R_1 , R_2 , R_3 i R_4 jest takie jak we wzorze ogólnym (2);

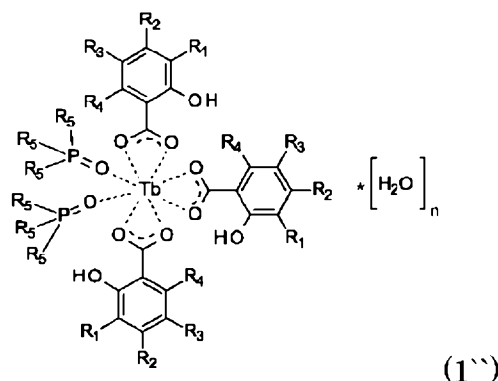
- B) w przypadku gdy wytwarza się związki kompleksowe terbu(III) o wzorze ogólnym (1), w którym $x = 2$ oraz A_2 oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (3) określonym powyżej, to związek kompleksowy terbu(III) o wzorze ogólnym (1')



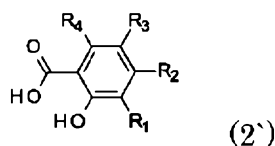
poddaje się reakcji z pochodną tlenku fosfiny o wzorze ogólnym (3')



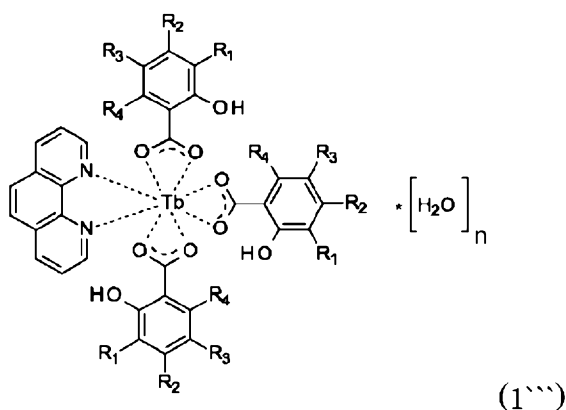
w którym znaczenie podstawnika R_5 jest takie jak we wzorze ogólnym (3), przy czym reakcję prowadzi się w rozpuszczalniku organicznym, w obecności czynnika alkalicznego, a po jej zakończeniu wydziela się produkt, to jest związek kompleksowy terbu(III) o wzorze ogólnym (1'')



w którym znaczenie podstawników R_1 , R_2 , R_3 i R_4 jest takie jak we wzorze ogólnym (2), a znaczenie podstawnika R_5 jest takie jak we wzorze ogólnym (3); w przypadku gdy wytwarza się związki kompleksowe terbu(III) o wzorze ogólnym (1), w którym $x = 1$ oraz A_2 oznacza ugrupowanie o wzorze (4) określonym powyżej, to sól terbu(III) poddaje się reakcji z pochodną kwasu salicylowego o wzorze ogólnym (2')



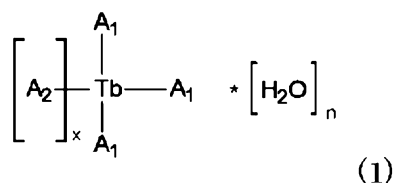
w którym podstawniki R_1 , R_2 , R_3 i R_4 mają takie znaczenie jak we wzorze ogólnym (2), oraz z 1,10-fenantroliną przy czym reakcję prowadzi się w rozpuszczalniku organicznym, w obecności czynnika alkalicznego, a po zakończeniu reakcji wydziela się produkt, to jest związek kompleksowy terbu(III) o wzorze ogólnym (1''')



w którym znaczenie podstawników R_1 , R_2 , R_3 i R_4 jest takie jak we wzorze (2).

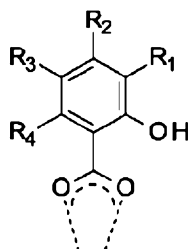
8. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że w przypadku wytwarzania związków kompleksowych terbu(III) według punktu A) jako sól terbu(III) stosuje się trójchlorek, trójazotan lub trójoctan, jako rozpuszczalnik organiczny stosuje się etanol, metanol lub acetonitryl, jako czynnik alkaliczny stosuje się wodny roztwór amoniaku $NH_3(aq)$ lub wodny roztwór NaOH lub KOH, a reakcję prowadzi się w temperaturze $70^\circ C$.

9. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że w przypadku wytwarzania związków kompleksowych terbu(III) według punktu B) jako rozpuszczalnik organiczny stosuje się etanol, N,N-dimetyloformamid lub benzen, natomiast jako czynnik alkaliczny stosuje się roztwór amoniaku $\text{NH}_3(\text{aq})$, a reakcję prowadzi się w temperaturze 90°C .
10. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że w przypadku wytwarzania związków kompleksowych terbu(III) według punktu C) jako sól terbu(III) stosuje się trójklorek, trójazotan lub trójoctan, jako rozpuszczalnik organiczny stosuje się etanol lub metanol, jako czynnik alkaliczny stosuje się wodny roztwór amoniaku $\text{NH}_3(\text{aq})$ lub wodny roztwór NaOH lub KOH, a reakcję prowadzi się w temperaturze 60°C .
11. Sposób według zastrz. 7 albo 8, **znamienny tym**, że wytwarza się następujące związki kompleksowe terbu(III):
 tris(5-bromo-2-hydroksybenzoesano)terb(III)-tetrahydrat;
 tris(2-hydroksy-5-metylobenzoesano)terb(III)-pentahydrat;
 tris(4-chloro-2-hydroksybenzoesano)terb(III)-dihydrat.
12. Sposób według zastrz. 7 albo 9, **znamienny tym**, że wytwarza się następujące związki kompleksowe terbu(III):
 tris(4-chloro-2-hydroksybenzoesano)bis(tlenek tributylofosfiny)terb(III);
 tris(2-hydroksy-5-metylobenzoesano)bis(tlenek tributylofosfiny)terb(III)-monohydrat;
 tris(5-bromo-2-hydroksybenzoesano)bis(tlenek tributylofosfiny)terb(III);
 tris(4-chloro-2-hydroksybenzoesano)bis(tlenek trioktylofosfiny)terb(III)-monohydrat;
 tris(2-hydroksy-5-metylobenzoesano)bis(tlenek trioktylofosfiny)terb(III)-pentahydrat;
 tris(5-bromo-2-hydroksybenzoesano)bis(tlenek trioktylofosfiny)terb(III).
13. Sposób według zastrz. 7 albo 10, **znamienny tym**, że wytwarza się następujące związki kompleksowe terbu(III):
 (1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksy-4-metylobenzoesano)terb(III)-dihydrat;
 tris(4-chloro-2-hydroksybenzoesano)(1,10-fenantrolina)terb(III)-pentahydrat;
 (1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksy-4-trifluorometylobenzoesano)terb(III);
 (1,10-fenantrolina)tris(6-fluoro-2-hydroksybenzoesano)terb(III)-heksahydrat;
 (1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksy-6-metoksybenzoesano)terb(III)-trihydrat;
 (1,10-fenantrolina)tris(3-fluoro-2-hydroksybenzoesano)terb(III)-heptahydrat;
 (1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksy-5-metylobenzoesano)terb(III)-tetrahydrat;
 tris(5-bromo-2-hydroksybenzoesano)(1,10-fenantrolina)terb(III)-tetrahydrat.
14. Zastosowanie związków kompleksowych terbu(III) o wzorze ogólnym (1)



w którym:

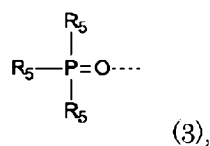
- A_1 oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (2)



(2),

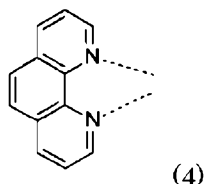
w którym podstawnik R_1 oznacza atom wodoru lub atom fluoru; podstawnik R_2 oznacza atom wodoru, atom chloru, grupę metylową, grupę trifluorometylową; podstawnik R_3 oznacza atom wodoru, atom bromu, grupę metylową; podstawnik R_4 oznacza atom wodoru, atom fluoru, grupę metoksyłową;

- A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (3)

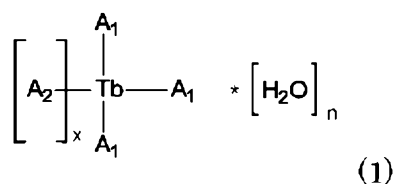


w którym podstawnik R₅ oznacza grupę butylową lub grupę oktylową;

- albo A₂ oznacza ugrupowanie o wzorze (4)

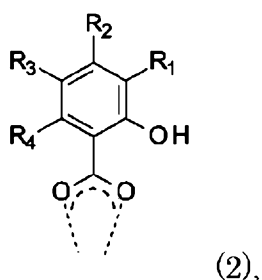


- x oznacza 0, 1 lub 2;
 - n oznacza liczbę całkowitą od 0 do 7,
- jako luminescencyjnych sond molekularnych do monitorowania procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-en i hybrydowej.
15. Zastosowanie według zastrz. 14, **znamiennie tym**, że jako luminescencyjne sondy molekularne stosuje się związki kompleksowe terbu(III) wybrane spośród następujących:
- (1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksybenzoesano)terb(III)-dihydrat;
 - tris(4-chloro-2-hydroksybenzoesano)(1,10-fenantrolina)terb(III)-pentahydrat;
 - (1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksy-4-trifluorometylobenzoesano)terb(III);
 - (1,10-fenantrolina)tris(6-fluoro-2-hydroksybenzoesano)terb(III)-heksahydrat;
 - (1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksy-6-metoksybenzoesano)terb(III)-trihydrat;
 - (1,10-fenantrolina)tris(3-fluoro-2-hydroksybenzoesano)terb(III)-heptahydrat;
 - (1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksy-5-metylobenzoesano)terb(III)-tetrahydrat;
 - (1,10-fenantrolina)tris(2-hydroksy-5-metylobenzoesano)terb(III)-tetrahydrat;
 - tris(2-hydroksy-5-metylobenzoesano)terb(III)-pentahydrat;
 - tris(2-hydroksy-5-metylobenzoesano)bis(tlenek trioktylofosfiny)terb(III)-pentahydrat;
 - tris(2-hydroksy-5-metylobenzoesano)bis(tlenek tributyllofosfiny)terb(III)-monohydrat;
 - tris(4-chloro-2-hydroksybenzoesano)terb(III)-dihydrat;
 - tris(4-chloro-2-hydroksybenzoesano)bis(tlenek trioktylofosfiny)terb(III)-monohydrat;
 - tris(4-chloro-2-hydroksybenzoesano)bis(tlenek tributyllofosfiny)terb(III).
16. Zastosowanie związków kompleksowych terbu(III) o wzorze ogólnym (1)



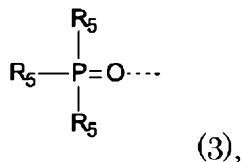
w którym:

- A₁ oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (2)



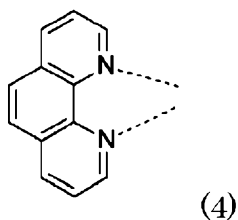
w którym podstawnik R_1 oznacza atom wodoru lub atom fluoru; podstawnik R_2 oznacza atom wodoru, atom chloru, grupę metylową, grupę trifluorometylową; podstawnik R_3 oznacza atom wodoru, atom bromu, grupę metylową; podstawnik R_4 oznacza atom wodoru, atom fluoru, grupę metoksyłową;

- A_2 oznacza ugrupowanie o wzorze ogólnym (3)



w którym podstawnik R_5 oznacza grupę butylową lub grupę oktylową;

- albo A_2 oznacza ugrupowanie o wzorze (4)



- x oznacza 0, 1 lub 2;

- n oznacza liczbę całkowitą od 0 do 7,

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

- Zastosowanie według zastrz. 16, **znamiennie tym**, że jako luminescencyjne sensory molekularne stosuje się związki kompleksowe terbu(III) wybrane spośród następujących:
 tris(2-hydroksy-5-metylobenzoesano)bis(tlenek trioktylofosfiny)terb(III)-pentahydrat;
 tris(2-hydroksy-5-metylobenzoesano) bis(tlenek tributyllofosfiny)terb(III)-monohydrat;
 tris(4-chloro-2-hydroksybenzoesano)bis(tlenek trioktylofosfiny)terb(III)-monohydrat;
 tris(4-chloro-2-hydroksybenzoesano)bis(tlenek tributyllofosfiny)terb(III);
 tris(5-bromo-2-hydroksybenzoesano)terb(III)-tetrahydrat;
 tris(5-bromo-2-hydroksybenzoesano)bis(tlenek trioktylofosfiny)terb(III);
 tris(5-bromo-2-hydroksybenzoesano)bis(tlenek tributyllofosfiny)terb(III).