

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 244891 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **421951**

(22) Data zgłoszenia: **2017.06.20**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2019.01.02 BUP 01/2019**

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

(51) MKP:

C08F 2/50 (2006.01)

C07F 5/00 (2006.01)

C07F 9/53 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

G01N 21/64 (2006.01)

G01N 21/76 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**JOANNA ORTYL, Złotniki, PL
ANNA CHACHAJ-BREKIESZ, Kraków, PL
KAROLINA DZIECIOŁOWSKA, Tarnów, PL
MACIEJ PILCH, Niepołomice, PL
IWONA KAMIŃSKA-BOREK, Radymno, PL**

(74) Pełnomocnik:

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

(54) Tytuł:

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

PL 244891 B1

Opis wynalazku

DZIEDZINA TECHNIKI

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

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

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 FOTOFOTOCHEMICZNE DO JEDNOCZESNEGO INICJOWANIA WSZYSTKICH TYPÓW FOTOPOLIMERYZACJI

Fotoinicjowana polimeryzacja zdobywa na rynkach światowych coraz większe znaczenie jako tania, 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

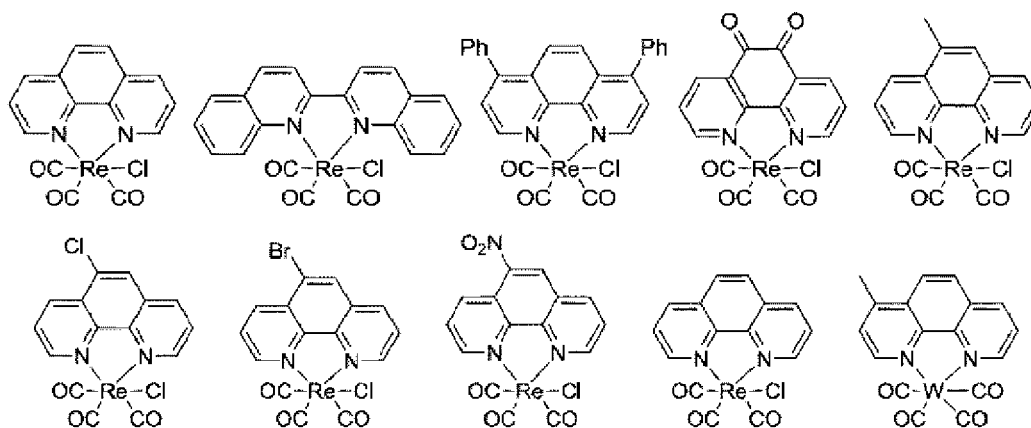
Obecnie techniki fotochemiczne wykorzystujące zjawisko fluorescencji nabierają coraz większego znaczenia w różnych dziedzinach nauki, począwszy od biologii molekularnej a skończywszy na chemii polimerów. Współczesne zastosowanie fluorescencji w chemii polimerów dotyczy zarówno procesów fotopolimeryzacji, 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 I., *Progress in Polymer Science* **1990**, 15: 361–424; (5) Bosch P., Catalina F., Corrales T., Peinado C., *Chemistry European Journal* **2005**, 11: 4314–4325). Ponadto, co jest bardzo istotne, może być wykorzystywana do pomiarów przebiegu procesów polimeryzacji zarówno w laboratorium (*off-line*) jak i w liniach produkcyjnych (*on-line*), gdzie polimeryzowana kompozycja często jest w ruchu względem urządzenia pomiarowego. Technologia FPT (*Fluorescence Probe Technology*) ((6) US 5955002; (7) WO9530890) opiera swe działanie na zastosowaniu fluorescencyjnych sond molekularnych, które reagują na zmiany zachodzące w ich mikrotoczeniu. Podstawą technologii FPT jest pomiar zmian charakterystyki fluorescencji sondy, dodawanej w ilości 0.01–0.5% do badanego układu, w miarę zmian zachodzących w badanym układzie. Związki chemiczne wykorzystywane w roli sond fluorescencyjnych winny wykazywać zdolność do

zmiany charakterystyki fluorescencji wraz ze zmianami właściwości ich otoczenia. Dlatego sondami fluorescencyjnymi w tym rozumieniu określa się jedynie te związki, których właściwości fotofizyczne i fotochemiczne zależą od właściwości fizykochemicznych mikrootoczenia ((8) Pączkowski J., *Polymer* **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)etenilo-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), stanowiące nieliczną grupę sond metaloorganicznych opracowanych przez Lees et al. ((12) K.A. Rawlins, A.J. Lees, S.J. Fuerniss, K.I. Papatomas. *Chem. Mater.*, **8**, 1540 (**1996**); (13) A.J. Lees, *Coord. Chem. Rev.*, **177**, 3 (**1998**)). Tylko nieliczne związki organiczne wykazują fosforescencję w roztworach ciekłych o intensywności porównywalnej z intensywnościami fluorescencji. Do związków tych należą niektóre kompleksy metaloorganiczne, w których oddziaływania metal-ligand ułatwiają odwrócenie spinu elektronu w czasie emisji ze stanów trypletowych. Typowymi przedstawicielami tej grupy są karbonylki renu i wolframu skoordynowane z organicznymi ligandami chelatującymi, np. chlorek trikabonylo-(4,7-difenyllo-1,10-fenantrolino)renu i tetrakarbonylo-(4-metylo-1,10-fenantrolino)wolfram.



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

LUMINESCENCYJNE SONDY MOLEKULARNE DO BADAŃ NIENISZCZĄCYCH MATERIAŁÓW POWŁOKOWYCH

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

Do pomiarów grubości warstw suchych nieniszczących stosuje się głównie:

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

W metodach od (1) do (3) wymagane jest użycie mierników elektronicznych, które mierzą grubość powłok izolacyjnych na podłożu metalowym nie wykazującym właściwości magnetycznych (NFe – na przykład aluminium, miedź, mosiądz, stal szlachetna, brąz, magnez, cynk) oraz powłok niemagnetycznych na podłożu z żelaza lub stali (Fe). Działanie mierników stosowanych do pomiarów grubości warstw suchych w metodach nieniszczących opiera się na dwóch zasadach: (1) pomiarze indukcji magnetycznej dla warstw wykonywanych na podłożach z żelaza lub stali (typu Fe) lub na zasadzie (2), zgodnie z którą dokonywany jest pomiar prądu wirowego na podłożach metalowych nie wykazujących właściwości magnetycznych (typu NFe).

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

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

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

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

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

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



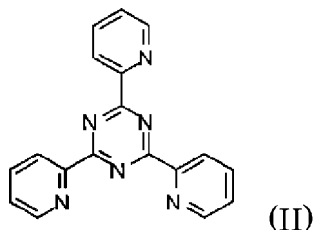
w którym RE oznacza Sm^{3+} lub Eu^{3+} lub Tb^{3+} ,

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

A oznacza resztę aromatycznego kwasu karboksylowego lub jego pochodnej;

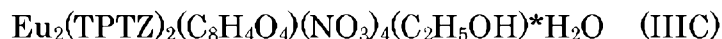
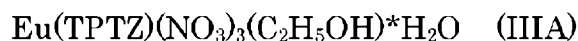
B oznacza jednowartościowy ujemny anion nieorganiczny;

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



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

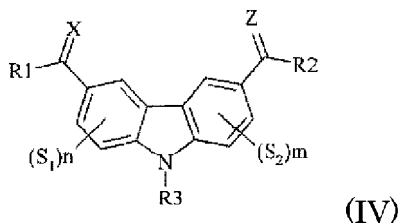
W opisie wynalazku według zgłoszenia CN102584870 omówiono m.in. widma emisji fluorescencji związków kompleksowych europu o wzorach (IIIA), (IIIB) i (IIIC):



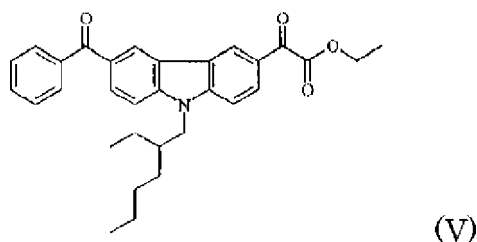
Japoński wynalazek o numerze zgłoszenia (18) JPH04276755 dotyczy światłoczułej kompozycji zawierającej organiczny fotoutleniacz, aminę aromatyczną, prekursor substancji alkalicznej i polimer posiadający grupy hydroksylowe pochodzące od związku z pierścieniem aromatycznym (np. żywica fenolowo-formaldehydowa).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

Z amerykańskiego opisu patentowego (19) US6025112 znana jest fotoutwardzalna kompozycja zawierająca jako 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 (η^5 -2,4-cyklopentadien-1-yl)[1,2,3,4,5- η](1-metyloetylo)benzen]żelazo(1⁺)heksafluoro-fosforan(1⁻).

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

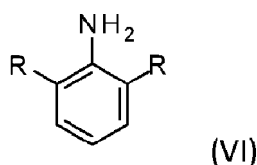


oraz ko-inicjator wybrany z grupy obejmującej alifatyczne aminy trzeciorzędowe, akrylowane lub meta-krylowane aminy (np. N-morfolinoetylo-akrylan) i pochodne dialkiloaniliny, w szczególności aminoben-zoesany. Jako korzystny fotoinicjator przytoczono m.in. związek o wzorze (V)

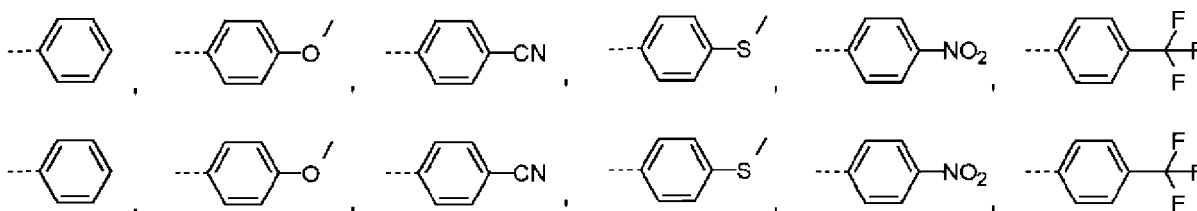


Z polskiego zgłoszenia patentowego (21) P.418196, nie opublikowanego w dacie wniesienia ni-niejszego zgłoszenia, znane są systemy fotoinicjujące do procesów fotoinicjowanej polimeryzacji katio-nowej, rodnikowej, tiol-en i hybrydowej, które zawierają

- a) co najmniej jedną sól oniową wybraną z grupy obejmującej:
 - sole jodoniowe wybrane spośród heksafluorofosforanu difenylojodoniowego, heksafluoroan-tymonianu difenylojodoniowego, heksafluorofosforanu 4-metylo-4'-izopropylodifenylojodo-niowego, heksafluorofosforanu 4,4'-dimetylodifenylojodoniowego, tetrakis pentafluorofenylo-boranu 4-metylo-4'-izopropylodifenylojodoniowego,
 - sole sulfoniowe wybrane spośród heksafluorofosforanu trifenylosulfoniowego i heksafluoro-antymonianu trifenylo-sulfoniowego oraz
- b) co najmniej jeden ko-inicjator wybrany z grupy pochodnych aniliny o wzorze ogólnym (VI)

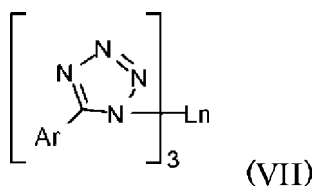


w którym R oznacza podstawnik wybrany z grupy obejmującej:

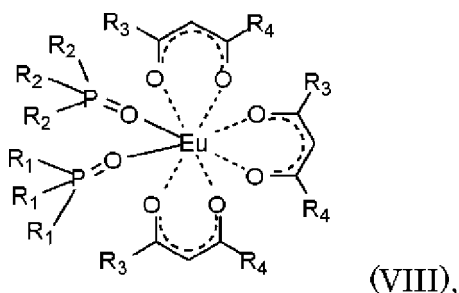


Ze zgłoszenia (21) P.418196 znane są także fluorescencyjne sondy molekularne do monito-rowania procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-en i hybrydowej, które stanowią pochodne aniliny o wyżej wymienionym wzorze ogólnym (VI). Ujawnione w powyższym zgłoszeniu patentowym ko-inicjatory, będące pochodnymi aniliny, stosowane w systemach fotoini-cjujących, 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 komplek-sowe lantanowców, w tym europu, mogące mieć zastosowanie do produkcji urządzeń typu płaskich wyświetlaczy panelowych czy diod OLED. Opisane związki kompleksowe mają wzór ogólny (VII), w którym Ln oznacza atom lantanowca, a Ar oznacza 2,2'-bipirydynę lub 1,10-fenantrolinę, które mogą mieć podstawniki takie jak atom wodoru lub halogenu, alkil lub aryl (alicykliczny lub skonden-sowany).



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



w którym R₁ oznacza butyl, propyl, pentyl, heksyl, oktyl, fenyl; R₂ oznacza butyl, propyl, pentyl, heksyl, oktyl, fenyl; R₃ oznacza metyl, etyl, propyl, butyl, fenyl, 2-tienyl lub furyl; R₄ oznacza metyl, etyl, propyl, fenyl, trifluorometyl, t-butyl lub naftyl.

Ujawnione w zgłoszeniu CN102898971 związki kompleksowe europu(III) używane są w polimerowych powłokach filmowych EVA (etylen-winyloctan), stosowanych w panelach słonecznych. Jednym z wymienionych w opisie zgłoszenia CN102898971 związków kompleksowych europu (III) był tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylfosfiny) europu(III).

Ponadto, biorąc pod uwagę znaczenie podstawników R₁, R₂, R₃ i R₄, wzorem ogólnym (VIII) objęte są również następujące związki kompleksowe europu(III):

tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-furylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylfosfiny)europ(III),
 tris[4,4,4-trifluoro-1-fenylbutano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylfosfiny)europ(III),
 tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-furylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)europ(III),
 tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)europ(III), oraz
 tris[4,4,4-trifluoro-1-fenylbutano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)europ(III).

Ostatnie dwa z wymienionych wyżej związków znane są również z publikacji ((24) Fluorescence Properties of Europium and Samarium β-Diketonates and their Use in Fluorometry; H.G. Huang, K. Hiraki, Y. Nishikawa; Nippon Kagaku Kaishi, **1981**, 66–73). Ponadto, tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)europ(III) znany jest także z publikacji ((25) Complex Formation of Europium with Thenoyltrifluoroacetone and Tri-n-octylphosphine Oxide in Micellar Solution of Nonionic Surfactant, T. Taketatsu, Chemistry Letters, **1981**, 1057–1058).

Z opisu patentowego (26) 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 (27) US5955002 znany jest sposób monitorowania właściwości kompozycji poddanej polimeryzacji kationowej, z wykorzystaniem sondy fluorescencyjnej, którą stanowi pochodna naftalenu.

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

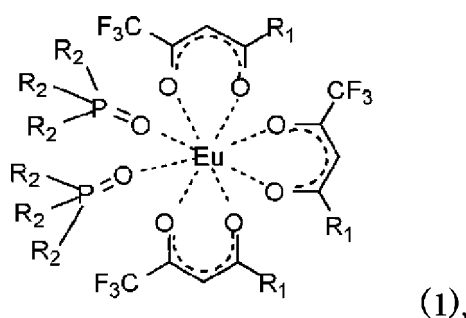
ISTOTA WYNAŁAZKU

W trakcie badań procesów polimeryzacji materiałów powłokowych nieoczekiwanie okazało się, że związki kompleksowe europu(III) mogą znaleźć zastosowanie w procesach fotoinicjowanej polime-

ryzacji 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 oniovą 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 trifenylo-sulfoniowego i heksafluoroantymonianu trifenylosulfoniowego
- oraz
- b) co najmniej jeden ko-inicjator wybrany z grupy związków kompleksowych europu(III) o wzorze ogólnym (1)



w którym R₁ oznacza podstawnik wybrany spośród następujących: grupa fenyłowa, grupa 4-fluorofenyłowa, grupa 4-metylofenyłowa, grupa 4-cyjanofenyłowa, grupa 2-tienyłowa, grupa 2-furyłowa; R₂ oznacza podstawnik wybrany spośród następujących: grupa butyłowa, grupa oktyłowa, grupa fenyłowa.

Korzystną postać wynalazku stanowią systemy fotoinicjujące, w których sól oniova 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 europu(III):

- tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylofosfiny)europ(III);
- tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-furylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylofosfiny)europ(III);
- tris[4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylofosfiny)europ(III);
- tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-metylofenylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylofosfiny)europ(III);
- tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-cyjanofenylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylofosfiny)europ(III);
- tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-fluorofenylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylofosfiny)europ(III);
- tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)bis(tlenek trioktylofosfiny)europ(III);
- tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-metylofenylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylofosfiny)europ(III);
- tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-cyjanofenylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylofosfiny)europ(III);
- tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-fluorofenylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylofosfiny)europ(III);
- tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)europ(III);
- tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-furylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)europ(III).

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

Tabela 1. Ko-inicjatory – związki kompleksowe europu(III)

K35 Eu(TTA)₃(TBPO)₂	K31 Eu(TTA)₃(TOPO)₂	K121 Eu(BTA)₃(TBPO)₂	K120 Eu(BTA)₃(TOPO)₂
tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylfosfiny)-europ(III)	tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)-europ(III)	tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylbutano-1,3-dioniano)bis(tlenek tributylfosfiny)-europ(III)	tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylbutano-1,3-dioniano)bis(tlenek trioktylofosfiny)-europ(III)
K131 Eu(MBTA)₃(TBPO)₂	K130 Eu(MBTA)₃(TOPO)₂	K127 Eu(CBTA)₃(TBPO)₂	K126 Eu(CBTA)₃(TOPO)₂
tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-metylofenylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylfosfiny)-europ(III)	tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-metylofenylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)-europ(III)	tris(4,4,4-trifluoro-1-(4-cyjanofenylo)butano-1,3-dioniano)bis(tlenek tributylfosfiny)-europ(III)	tris(4,4,4-trifluoro-1-(4-cyjanofenylo)butano-1,3-dioniano)bis(tlenek trioktylofosfiny)-europ(III)
K129 Eu(FBTA)₃(TBPO)₂	K128 Eu(FBTA)₃(TOPO)₂	K125 Eu(FTA)₃(TBPO)₂	K124 Eu(FTA)₃(TOPO)₂
tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-fluorofenylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylfosfiny)-europ(III)	tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-fluorofenylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)-europ(III)	tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-furylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylfosfiny)-europ(III)	tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-furylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)-europ(III)

Dla potrzeb niniejszego wynalazku ko-inicjator oznacza cząsteczkę, która, po zaabsorbowaniu kwantu światła, staje się donorem elektronów, (czyli jest utleniana w wyniku przeniesienia elektronu), 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 do-

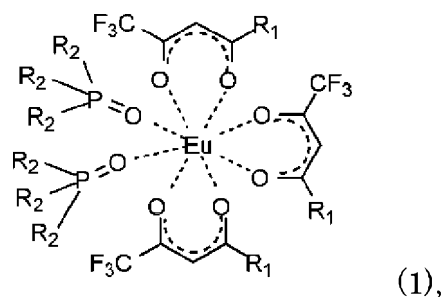
tychczas opracowanych związków chemicznych przeznaczonych do stosowania jako absorbery promieniowania, które charakteryzują się zdolnością do absorpcji światła z zakresu bliskiego ultrafioletu lub światła widzialnego i równocześnie dostatecznie niskim potencjałem utleniania, aby pełnić rolę ko-inicjatora 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 glicydydowych,
- fotopolimeryzacji rodnikowej monomerów akrylanowych i metakrylanowych,
- fotopolimeryzacji hybrydowej monomerów akrylanowych, metakrylanowych, winylowych, epoksydowych i glicydydowych, 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 europu(III) o wzorze ogólnym (1).

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



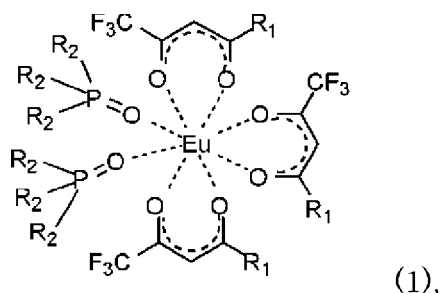
w którym R₁ oznacza podstawnik wybrany spośród następujących: grupa fenyłowa, grupa 4-fluorofenyłowa, grupa 4-metylofenyłowa, grupa 4-cyjanofenyłowa, grupa 2-tienylova, grupa 2-furyłowa; R₂ oznacza podstawnik wybrany spośród następujących: grupa butylova, grupa oktylova, jako ko-inicjatorów w systemach 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 w systemach fotoinicjujących stosuje się związki kompleksowe europu(III) wybrane spośród następujących:

- tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylofosfiny)europ(III);
- tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-furylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylofosfiny)europ(III);
- tris[4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylofosfiny)europ(III);
- tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-metylofenylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylofosfiny)europ(III);
- tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-cyjanofenylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylofosfiny)europ(III);
- tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-fluorofenylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylofosfiny)europ(III);
- tris[4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)europ(III);
- tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-metylofenylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylofosfiny)europ(III);
- tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-cyjanofenylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylofosfiny)europ(III);
- tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-fluorofenylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylofosfiny)europ(III);
- tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)europ(III);
- tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-furylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)europ(III).

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

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



w którym R_1 oznacza podstawnik wybrany spośród następujących: grupa fenylova, grupa 4-fluorofeny-
lova, grupa 4-metylofenylova, grupa 4-cyjanofenylova, grupa 2-tienylova, grupa 2-furylova; R_2 ozna-
cza podstawnik wybrany spośród następujących: grupa butylova, grupa oktylova,
z wyjątkiem następującej grupy związków:

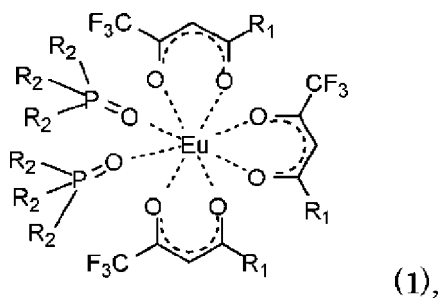
tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylofosfiny)europ(III),
tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-furylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylofosfiny)europ(III),
tris[4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylofosfiny)europ(III),
tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-furylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)europ(III),
tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)europ(III), oraz
tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)bis(tlenek trioktylofosfiny)europ(III).

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

tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-metylofenylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylofosfiny)europ(III),
tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-metylofenylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)europ(III),
tris(4,4,4-trifluoro-1-(4-cyjanofenylo)butano-1,3-dioniano)bis(tlenek tributylofosfiny)europ(III),
tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-cyjanofenylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)europ(III),
tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-fluorofenylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylofosfiny)europ(III),
tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-fluorofenylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)europ(III).

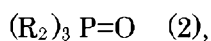
W przeglądanych źródłach literaturowych nie natrafiono na wzmianki o nowych związkach kom-
pleksowych europu(III), według niniejszego wynalazku.

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



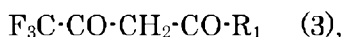
w którym R_1 oznacza podstawnik wybrany spośród następujących: grupa fenylova, grupa 4-fluorofeny-
lova, grupa 4-metylofenylova, grupa 4-cyjanofenylova, grupa 2-tienylova, grupa 2-furylova; R_2 ozna-
cza podstawnik wybrany spośród następujących: grupa butylova, grupa oktylova,
charakteryzuje się tym, że sól europu(III)

poddaje się reakcji z pochodną tlenku fosfiny o wzorze ogólnym (2)



w którym podstawnik R_2 ma takie znaczenie jak we wzorze ogólnym (1),

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



w którym podstawnik R_1 ma takie znaczenie jak we wzorze ogólnym (1), przy czym reakcję prowadzi się w rozpuszczalniku organicznym, w obecności czynnika alkalicznego, a po zakończeniu reakcji wydziela się produkt. Powyższy sposób opisany jest szczegółowo w przykładzie 1.

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

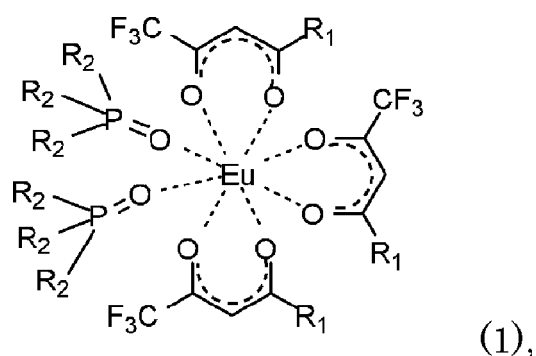
Korzystnie jako rozpuszczalnik organiczny stosuje się etanol, N,N-dimetyloformamid lub acetonitryl.

Korzystnie jako czynnik alkaliczny stosuje się stały NaOH, roztwór NaOH, roztwór KOH, stały KOH lub roztwór amoniaku $NH_3(aq)$.

Korzystnie reakcję prowadzi się w temperaturze $65^\circ C$.

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

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



w którym R_1 oznacza podstawnik wybrany spośród następujących: grupa fenyłowa, grupa 4-fluorofenyłowa, grupa 4-metylofenyłowa, grupa 4-cyjanofenyłowa, grupa 2-tienylova, grupa 2-furyłowa; R_2 oznacza podstawnik wybrany spośród następujących: grupa butylova, grupa oktylova, jako luminescencyjnych sond molekularnych do monitorowania procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-en i hybrydowej.

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

tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylofosfiny)europ(III),
 tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-furylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylofosfiny)europ(III),
 tris[4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylofosfiny)europ(III),
 tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-furylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)europ(III),
 tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)europ(III),
 tris[4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)europ(III),
 tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-metylofenylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylofosfiny)europ(III),
 tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-metylofenylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)europ(III),
 tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-cyjanofenylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylofosfiny)europ(III),
 tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-cyjanofenylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)europ(III),
 tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-fluorofenylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylofosfiny)europ(III),
 tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-fluorofenylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)europ(III).

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

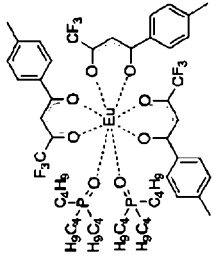
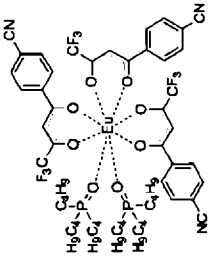
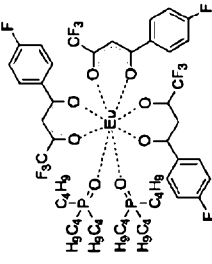
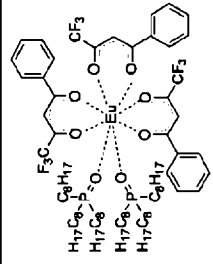
Przedmiotem niniejszego wynalazku jest więc także zastosowanie związków kompleksowych europu(III) o wzorze ogólnym (1)

Reakcję otrzymywania związków kompleksowych europu(III) o wzorze ogólnym (1) można alternatywnie prowadzić w N,N-dimetyloformamidzie lub w acetonitrylu, stosując jako czynnik alkaliczny $\text{NH}_3(\text{aq})$ lub KOH; jako sól europu(III) można stosować alternatywnie $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ lub $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3$.

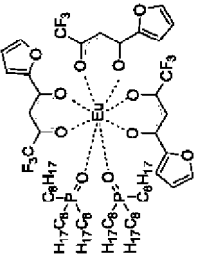
Przykładowe związki kompleksowe europu(III) wytworzone według powyższego schematu i procedury zestawiono w **Tabeli 2**, zawierającej wyniki badań spektroskopowych i inne dane i informacje o otrzymanych związkach.

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

Nr związku (akronim)	Związek	Nazwa związku	Analiza NMR	Wydajność
K35 Eu(TTA)₃(TBPO)₂		tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-thienyl)butano-1,3-dionato]bis(tlenek tributylfosfiny)europ(III)	^1H NMR (400 MHz, acetone) δ 7.25 (d, $J = 4.8$ Hz, 3H), 6.76 (s, 3H), 6.68 – 6.63 (m, 3H), 5.00 (s, 3H), 2.78 (br s, 12H), 2.31 (br s, 12H), 1.76 – 1.65 (m, 12H), 1.03 (t, $J = 7.3$ Hz, 18H). Literatura: (23)	76%
K125 Eu(TTA)₃(TBPO)₂		tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-furyl)butano-1,3-dionato]bis(tlenek tributylfosfiny)europ(III)	^1H NMR (400 MHz, acetone) δ 6.76 – 6.70 (m, 3H), 6.57 (br s, 3H), 6.46 (br s, 3H), 5.24 (br s, 3H), 2.00 (br s, 24H), 1.59 (br s, 12H), 0.98 (t, $J = 7.1$ Hz, 18H). Literatura: (23)	47%
K121 Eu(TTA)₃(TBPO)₂		tris[4,4,4-trifluoro-1-fenyl)butano-1,3-dionato]bis(tlenek tributylfosfiny)europ(III)	^1H NMR (400 MHz, acetone) δ 7.34 – 7.13 (m, 15H), 3.09 – 1.99 (m, 15H), 1.63 (br s, 24H), 0.97 (t, $J = 7.1$ Hz, 18H). Literatura: (23)	98%

K131 $\text{Eu}(\text{MBTA})_3(\text{TBPO})_2$		<tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-metylofenylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek)tributylofosfinyeurop(iii) <="" td=""><td> ^1H NMR (400 MHz, acetone) δ 7.13 (d, J = 7.4 Hz, 6H), 6.99 (d, J = 7.4 Hz, 6H), 2.85 – 2.21 (m, 24H), 1.66 (br s, 24H), 0.99 (t, J = 6.7 Hz, 18H). </td><td>99%</td></tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-metylofenylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek)tributylofosfinyeurop(iii)>	^1H NMR (400 MHz, acetone) δ 7.13 (d, J = 7.4 Hz, 6H), 6.99 (d, J = 7.4 Hz, 6H), 2.85 – 2.21 (m, 24H), 1.66 (br s, 24H), 0.99 (t, J = 6.7 Hz, 18H).	99%
K127 $\text{Eu}(\text{CBTA})_3(\text{TBPO})_2$		<tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-cyano)fenylo]butano-1,3-dioniano]bis(tlenek)tributylofosfinyeurop(iii) <="" td=""><td> ^1H NMR (400 MHz, acetone) δ 8.19 – 8.13 (m, 6H), 7.99 – 7.91 (m, 6H), 2.67 (s, 3H), 1.37 – 1.16 (m, 36H), 0.98 – 0.84 (m, 18H). </td><td>91%</td></tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-cyano)fenylo]butano-1,3-dioniano]bis(tlenek)tributylofosfinyeurop(iii)>	^1H NMR (400 MHz, acetone) δ 8.19 – 8.13 (m, 6H), 7.99 – 7.91 (m, 6H), 2.67 (s, 3H), 1.37 – 1.16 (m, 36H), 0.98 – 0.84 (m, 18H).	91%
K129 $\text{Eu}(\text{FBTA})_3(\text{TBPO})_2$		<tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-fluorofenylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek)tributylofosfinyeurop(iii) <="" td=""><td> ^1H NMR (400 MHz, acetone) δ 7.44 (s, 6H), 7.05 – 6.96 (m, 6H), 2.52 – 1.90 (m, 15H), 1.58 (br s, 24H), 0.96 (t, J = 6.3 Hz, 18H). </td><td>95%</td></tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-fluorofenylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek)tributylofosfinyeurop(iii)>	^1H NMR (400 MHz, acetone) δ 7.44 (s, 6H), 7.05 – 6.96 (m, 6H), 2.52 – 1.90 (m, 15H), 1.58 (br s, 24H), 0.96 (t, J = 6.3 Hz, 18H).	95%
K120 $\text{Eu}(\text{BTA})_3(\text{TOPO})_2$		<tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano]bis(tlenek)trioktylofosfinyeurop(iii) <="" td=""><td> ^1H NMR (400 MHz, acetone) δ 7.38 (d, J = 6.1 Hz, 6H), 7.28 – 7.19 (m, 9H), 5.28 (s, 3H), 2.99 (s, 12H), 2.45 (s, 12H), 1.63 (s, 12H), 1.41 (s, 12H), 1.32 – 1.26 (m, 36H), 0.87 (t, J = 6.8 Hz, 18H). Literatura: (23), (24) </td><td>91%</td></tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano]bis(tlenek)trioktylofosfinyeurop(iii)>	^1H NMR (400 MHz, acetone) δ 7.38 (d, J = 6.1 Hz, 6H), 7.28 – 7.19 (m, 9H), 5.28 (s, 3H), 2.99 (s, 12H), 2.45 (s, 12H), 1.63 (s, 12H), 1.41 (s, 12H), 1.32 – 1.26 (m, 36H), 0.87 (t, J = 6.8 Hz, 18H). Literatura: (23), (24)	91%

K130 Eu(MBTA)₃(TOPO)₂		tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-metylofenylo)butano-1,3-dionianolbis(dienek) tributylfosfny)europ(III)]	¹ H NMR (400 MHz, acetone) δ 7.19 (br s, 6H), 7.02 (br s, 6H), 5.10 (br s, 3H), 2.52 (s, 9H), 1.62 (br s, 12H), 1.45 – 1.24 (m, 72H), 0.87 (br s, 18H).	91%
K126 Eu(CBTA)₃(TOPO)₂		tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-cyjanofenylo)butano-1,3-dionianolbis(dienek) tributylfosfny)europ(III)]	¹ H NMR (400 MHz, acetone) δ 7.78 – 7.68 (m, 12H), 6.06 (br s, 3H), 2.63 (br s, 12H), 1.86 (br s, 12H), 1.55 (br s, 12H), 1.35 – 1.26 (m, 48H), 0.88 (t, <i>J</i> = 6.9 Hz, 18H).	99%
K128 Eu(FBTA)₃(TOPO)₂		tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-fluorofenylo)butano-1,3-dionianolbis(dienek) tributylfosfny)europ(III)]	¹ H NMR (400 MHz, acetone) δ 7.55 – 7.46 (m, 6H), 7.05 – 6.99 (m, 6H), 5.43 (br s, 3H), 2.95 (br s, 12H), 2.33 (br s, 12H), 1.62 (br s, 12H), 1.45 – 1.22 (m, 48H), 0.87 (t, <i>J</i> = 6.8 Hz, 18H).	91%
K31 Eu(TTA)₃(TOPO)₂		tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dionianolbis(dienek) trioktylofosfny)europ(III)]	¹ H NMR (400 MHz, acetone) δ 7.88 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 3H), 7.32 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 3H), 7.05 (s, 3H), 3.42 (s, 3H), 1.89 – 1.25 (m, 84H), 0.99 – 0.82 (m, 18H) Literatura: (23), (24), (25)	96%

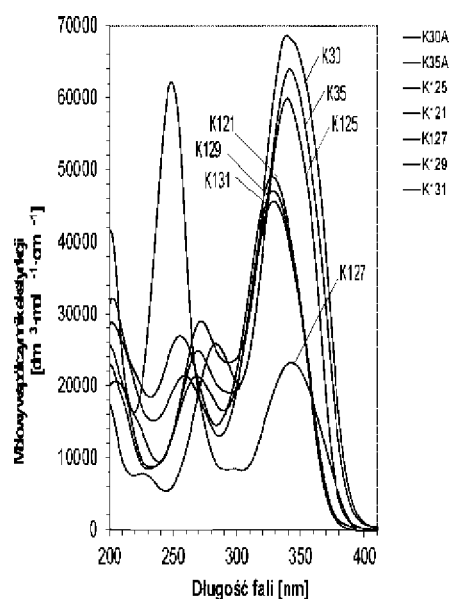
K124 Eu(fTA)₃(TOPO)₂		tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-furyl)butano-1,3-dioxianol]bis(tlenek trioktylofosfny)europ(III)	¹H NMR (400 MHz, acetone) δ 6.74 (s, 3H), 6.66 (s, 3H), 6.49 (s, 3H), 5.26 (br s, 3H), 2.68 (brs, 12H), 2.17 (brs, 12H), 1.57 (brs, 12H), 1.42 – 1.27 (m, 48H), 0.88 (t, <i>J</i> = 6.7 Hz, 18H). Literatura: (23)	90%
--	---	---	---	------------

Przykład 2. Badania charakterystyki absorpcji i luminescencji związków kompleksowych europu(III) w celu określenia ich przydatności do pełnienia funkcji sensorów luminescencyjnych.

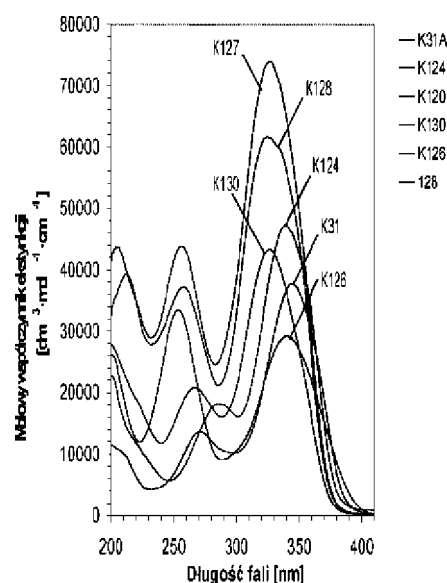
Pomiary absorpcji i luminescencji związków kompleksowych europu(III).

Pomiary absorpcji wykonywano stosując spektrometr EPP2000C (StellarNet Inc.) charakteryzujący się zakresem widmowym mieszczącym się w przedziale 190–850 nm. Pomiary wykonywano w kuwecie kwarcowej (o drodze optycznej równej 1 cm) i naświetlano lampą deuterowo-halogenową.

Pomiary luminescencji przeprowadzono z wykorzystaniem spektrometru EPP2000C produkcji firmy StellarNet Inc. oraz jednej z dwóch diod: UV-LED UVTOP315-BL-TO39 o $\lambda_{\max} = 320$ nm (Roithner Laser Technik) oraz UV-LED o $\lambda_{\max} = 365$ nm (UVLAB 365 nm o mocy nominalnej na wyjściu 0,4W). Układ pomiarowy oprócz powyżej wymienionych elementów zawierał kabel światłowodowy firmy Fibrochem Sp. z o. o. umożliwiający transmisję światła między poszczególnymi elementami.



Wykres 1. Zależność ekstynkcji od długości fali dla związków kompleksowych europu(III) z TBPO w acetonitrylu.



Wykres 2. Zależność ekstynkcji od długości fali dla związków kompleksowych europu(III) z TOPO w acetonitrylu.

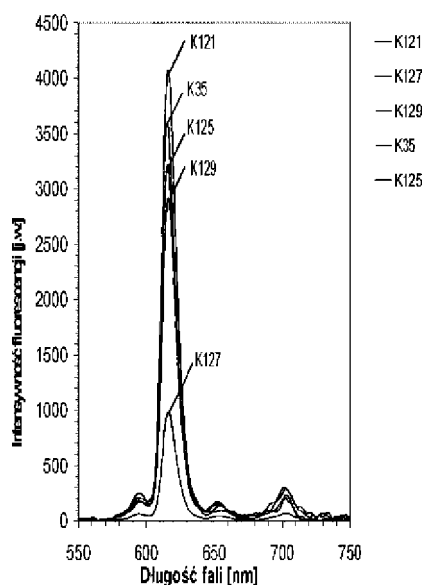
W celu sprawdzenia przydatności związków kompleksowych europu(III) do roli optycznych sensorów chemicznych (= luminescencyjne sensory molekularne) wykonano pomiary absorpcji oraz luminescencji w modelowym rozpuszczalniku, którym był acetonitryl (Spectrophotometric Grade – Sigma Aldrich – rozpuszczalnik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

Tabela 3. Właściwości spektroskopowe dla badanych sensorów optycznych w acetonitrylu

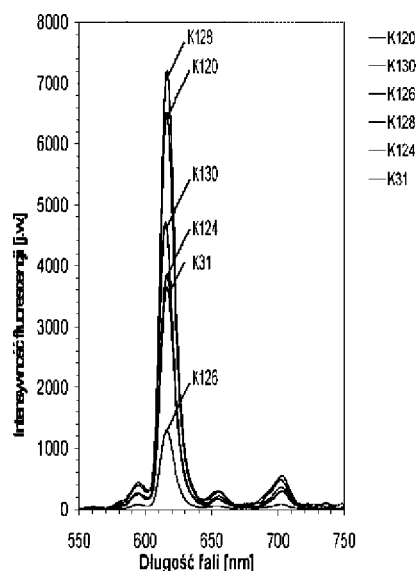
Związek kompleksowy	Ligand	Podstawnik diketonowy	λ_{max} absorbancji [nm]	Ekstynkcja [dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹]
K30 – związek wzorcowy Eu(TTA) ₃	BRAK	4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dion (TTA)	338,8	68630
K35 Eu(TTA) ₃ (TBPO) ₂	tlenek tributylo- fosfiny	4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dion (TTA)	341,4	68630
K125 Eu(FTA) ₃ (TBPO) ₂		4,4,4-trifluoro-1-(2-furylo)butano-1,3-dion (FTA)	339,6	59903
K121 Eu(BTA) ₃ (TBPO) ₂		4,4,4-trifluoro-1-fenylbutano-1,3-dion (MBTA)	328,2	49003
K131 Eu(MBTA) ₃ (TBPO) ₂		4,4,4-trifluoro-1-(4-metylofenylo)butano-1,3-dion (BTA)	328,6	43187
K127 Eu(CBTA) ₃ (TBPO) ₂		4,4,4-trifluoro-1-(4-cyjanofenylo)butano-1,3-dion (CBTA)	342,7	23212
K129 Eu(FBTA) ₃ (TBPO) ₂		4,4,4-trifluoro-1-(4-fluorofenylo)butano-1,3-dion (FBTA)	328,6	46998
K31 Eu(TTA) ₃ (TOPO) ₂	tlenek trioktylo- fosfiny	4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dion (TTA)	344,5	37682
K124 Eu(FTA) ₃ (TOPO) ₂		4,4,4-trifluoro-1-(2-furylo)butano-1,3-dion (FTA)	339,2	47244
K120 Eu(BTA) ₃ (TOPO) ₂		4,4,4-trifluoro-1-fenylbutano-1,3-dion (MBTA)	327,3	73909
K130 Eu(MBTA) ₃ (TOPO) ₂		4,4,4-trifluoro-1-(4-metylofenylo)butano-1,3-dion (BTA)	326,0	43304
K126 Eu(CBTA) ₃ (TOPO) ₂		4,4,4-trifluoro-1-(4-cyjanofenylo)butano-1,3-dion (CBTA)	340,5	29147
K128 Eu(FBTA) ₃ (TOPO) ₂		4,4,4-trifluoro-1-(4-fluorofenylo)butano-1,3-dion (FBTA)	324,7	61572

Przeanalizowano również charakterystykę luminescencji związków kompleksowych europu(III) przy dwóch różnych długościach fali wzbudzenia $\lambda_{\text{max}} = 320$ nm oraz $\lambda_{\text{max}} = 365$ nm w rozpuszczalniku, którym był acetonitryl. Każdy z otrzymanych związków kompleksowych europu(III) wykazuje charakterystyczną czerwoną luminescencję dla europu w momencie naświetlania lampą UV przy długości fali 320 nm. Związki kompleksowe europu(III), których akronimy wpisano na poniższych Wykresach 3 – 6, posiadają wąskie piki emisji charakterystyczne dla związków kompleksowych metali ziem rzadkich. Intensywność fluorescencji tych związków kompleksowych silnie zależy zarówno od rodzaju zastosowanego ligandu diketonowego, a także wprowadzonego do struktury związku kompleksowego ligandu stabilizującego. Emisja związków kompleksowych europu(III) pochodzi z przejść elektronowych w obrębie powłoki f (4f → 4f). Efektywność emisji jonów Eu(III) w tych układach zależy od wydajności przejść LMCT (ang. ligand-metal charge transfer), jak również od elektrono-donorowo-akceptorowych właściwości podstawników obecnych w strukturze ligandów skoordynowanych z metalem centralnym. Piki emisyjne,

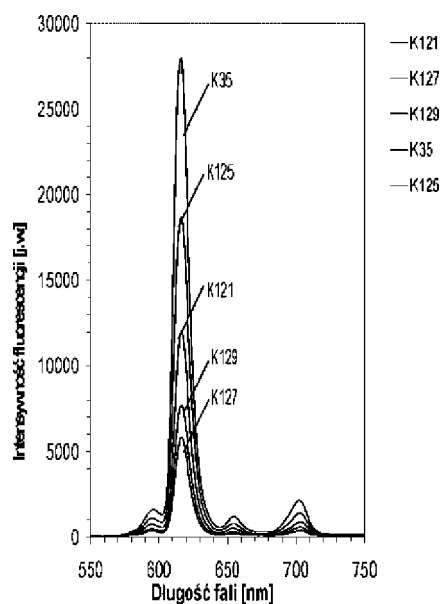
które występują przy długościach fali: 580 nm, 592 nm, 612 nm, 652 nm, 703 nm odpowiadają przejściom elektronowym f-f. Przejścia te to: $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (zazwyczaj silnie zabronione), $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, $D_0 \rightarrow ^7F_0$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$. Spośród nich dominująca emisja przypada dla przejścia dipolowego ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) przy długości fali 612 nm. Dane dotyczące wartości $\lambda_{\max}$ fluorescencji i intensywności fluorescencji badanych związków kompleksowych europu(III) zestawiono w poniższej Tabeli 4.



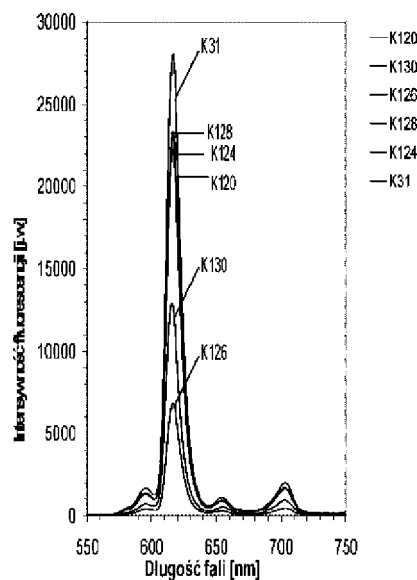
Wykres 3. Zależność intensywności luminescencji od długości fali dla związków kompleksowych europu(III) przy wzbudzeniu światłem o długości fali 320 nm przy czasie integracji 5 ms.



Wykres 4. Zależność intensywności luminescencji od długości fali dla związków kompleksowych europu(III) przy wzbudzeniu światłem o długości fali 320 nm przy czasie integracji 5 ms.



Wykres 5. Zależność intensywności luminescencji od długości fali dla związków kompleksowych europu(III) przy wzbudzeniu światłem o długości fali 365 nm przy czasie integracji 100 ms.



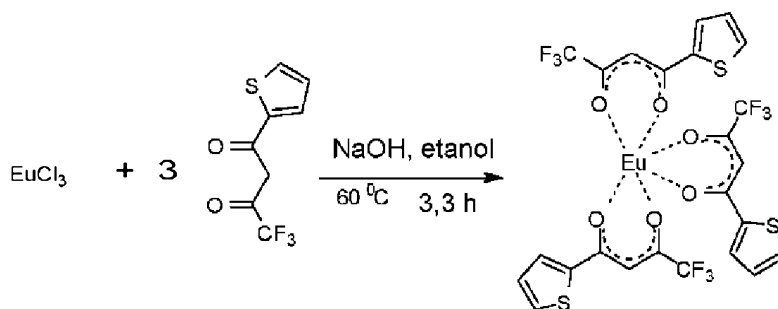
Wykres 6. Zależność intensywności luminescencji od długości fali dla związków kompleksowych europu(III) przy wzbudzeniu światłem o długości fali 365 nm przy czasie integracji 100 ms.

Tabela 4. Zestawienie wartości $\lambda_{\max}$ fluorescencji i intensywności fluorescencji

Związek kompleksowy	$\lambda_{\max}$ fluorescencji [nm]		Intensywność fluorescencji [j.w.]	
	Przy $\lambda_{\text{ex}}=320$ nm Czas integracji 5 ms	Przy $\lambda_{\text{ex}}=365$ nm Czas integracji 100 ms	Dla $\lambda_{\text{ex}}=320$ nm Czas integracji 5 ms	Dla $\lambda_{\text{ex}}=365$ nm Czas integracji 100 ms
K30 – związek wzorcowy Eu(TTA) ₃	615,0	615,0	2547	27968
K35 Eu(TTA) ₃ (TBPO) ₂	615,5	615,9	3593	27968
K125 Eu(FTA) ₃ (TBPO) ₂	615,9	616,4	3210	28049
K121 Eu(BTA) ₃ (TBPO) ₂	616,4	616,4	4073	18021
K127 Eu(CBTA) ₃ (TBPO) ₂	616,4	616,4	981	8751
K129 Eu(FBTA) ₃ (TBPO) ₂	616,4	616,4	2915	19312
K31 Eu(TTA) ₃ (TOPO) ₂	616,9	616,4	3643	28041
K124 Eu(FTA) ₃ (TOPO) ₂	616,9	615,9	3850	22260
K120 Eu(BTA) ₃ (TOPO) ₂	616,9	615,9	6507	23068
K130 Eu(MBTA) ₃ (TOPO) ₂	615,5	615,5	4711	19381
K126 Eu(CBTA) ₃ (TOPO) ₂	615,9	616,4	1299	10260
K128 Eu(FBTA) ₃ (TOPO) ₂	616,4	616,4	7193	23385

Pomiary absorpcji i luminescencji jak również analizę charakterystyki luminescencji przy dwóch różnych długościach fali wzbudzenia $\lambda_{\max} = 320$ nm oraz $\lambda_{\max} = 365$ nm w rozpuszczalniku, którym był acetonitryl przeprowadzono także dla znanego związku wzorcowego K30, którym był tris(4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-diono)europ(III) – Eu(TTA)₃[CAS: 14054-87-6].

Syntezę związku Eu(TTA)₃ przeprowadzono według następującego schematu reakcji:



W probówce ciśnieniowej umieszczono 4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)-1,3-butanodion (1.5 mmol) w etanolu (7.0 cm³), dodano stały NaOH (1.5 mmol) i mieszano 20 minut w temperaturze pokojowej. Następnie dodano roztwór EuCl₃·6H₂O (183 mg, 0.5 mmol) w wodzie (3.0 cm³) i ogrzewano przez trzy

godziny w temperaturze 60°C, a następnie ochłodzono i zateżono na wyparce. Oleistą pozostałość ekstrahowano czterokrotnie niewielkimi porcjami heksanu. Rozpuszczalnik odparowano, a produkt w formie oleju wysuszono pod próżnią (wydajność 41%).

Dane spektroskopowe dla $\text{Eu}(\text{TTA})_3$:

^1H NMR (400 MHz, aceton) δ 7.07 (d, J = 5.1 Hz, 3H), 6.17 (dd, J = 5.0, 3.7 Hz, 3H), 5.83 (s, 3H), 5.26 (d, J = 3.5 Hz, 3H).

Przykład 3. Badania przydatności związków kompleksowych europu(III) do roli luminescencyjnych sond molekularnych do zastosowań w fotopolimeryzacji kationowej.

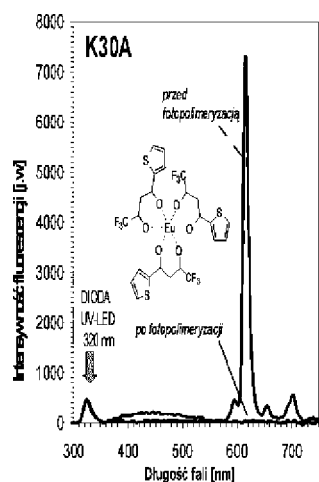
Podstawowym celem realizowanych badań było ustalenie przydatności związków kompleksowych europu(III) do monitorowania procesów polimeryzacji. Cel ten został zrealizowany poprzez rejestrację zmian widm luminescencyjnych związków kompleksowych europu(III) w toku fotochemicznie inicjowanych procesów polimeryzacji.

Monitowanie procesu fotopolimeryzacji przy wykorzystaniu technologii FPT podczas naświetlania układu reakcyjnego światłem o długości fali λ_{max} = 320 nm

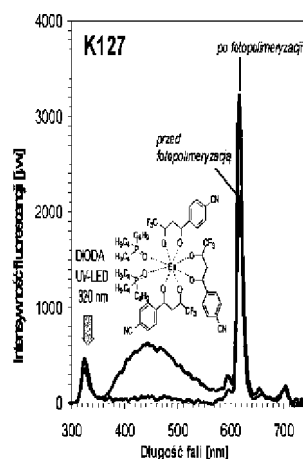
Układ pomiarowy do tego typu badań zawierał m.in. spektrometr EPP2000C (StellarNet Inc), diodę UV-LED UVTOP315-BL-TO39 o λ_{max} = 320 nm (Roithner Laser Technik) umieszczoną w głowicy pomiarowej i połączoną ze spektrometrem kablem światłowodowym o średnicy rdzenia wynoszącej 2 mm, produkcji firmy Fibrochem Sp. z o. o. W celu utrzymania stałej temperatury podczas pomiarów głowicę pomiarową połączono z ogniwem Peltiera. Do badań z wykorzystaniem technologii FPT wybrano eter diwinyłowy glikolu trietylenowego (TEGDVE) – Sigma Aldrich, a jako handlowy fotoinicjator zastosowano heksafluorofosforan difenylojodoniowy (HIP). Kompozycja pomiarowa przeznaczona do badań metodą FPT zawierała związek kompleksowy europu(III) w roli sensora luminescencyjnego o zawartości równej 0,1% wag., fotoinicjator handlowy w ilości 1% wag. oraz monomer dodawany do układu w ilości 1 g. Po dokładnym rozpuszczeniu próbek w monomerze z pomocą łązni ultradźwiękowej i ich zabezpieczeniu przed naświetlaniem światłem dziennym (owijanie folią aluminiową) rozpoczynano przygotowywanie właściwych próbek do pomiaru. Do tego celu wykorzystywano szkiełka mikroskopowe firmy Thermo Scientific, na które nakładano kroplę mieszaniny pobraną z fiolek stosując szklane pipety Pasteura. Przed nałożeniem kompozycji na szkiełka naklejało dodatkowo papierowe przekładki, uzyskując w ten sposób powtarzalną i określoną grubość powłok polimerowych.

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

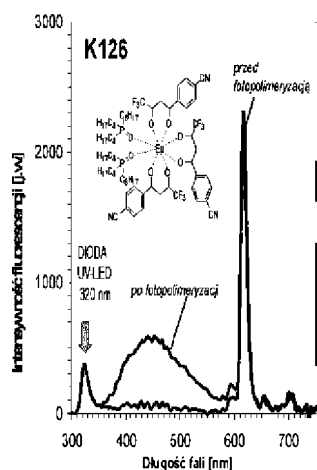
Na podstawie otrzymanych wyników dotyczących monitorowania zmian w intensywności widm luminescencji podczas procesu fotopolimeryzacji kationowej monomeru winylowego (TEGDVE) – **Wykresy 7 – 11** wyraźnie można zaobserwować zarysowującą się wspólną tendencję dla wszystkich związków kompleksowych. Mianowicie większość z badanych związków kompleksowych wykazuje zmianę intensywności luminescencji. W przypadku związków kompleksowych skoordynowanych z ligandem diketonowym w postaci – 4,4,4-trifluoro-1-(4-cyjanofenylo)butano-1,3-dionu (CBTA) (dla związków kompleksowych K126 oraz K127) odnotowano, że intensywność luminescencji po procesie fotopolimeryzacji jest taka sama, w przypadku związku kompleksowego K127 lub nieznacznie wzrasta dla związku kompleksowego K126. W związku z powyższym oba te związki kompleksowe można zastosować jako sensory wykazujące wysoką stabilność w trakcie fotopolimeryzacji kationowej, a w związku z tym zastosować do roli sensorów grubości przy badaniach kompozycji polimeryzujących według mechanizmu kationowego.



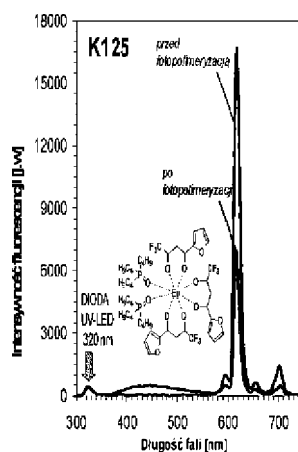
Wykres 7. Zmiany widm luminescencji związku kompleksowego K30 – wzorcowego, bez dodatkowych ligandów fosfinowych w trakcie fotopolimeryzacji TEGDVE przy naświetlaniu światłem o długości fali 320nm.



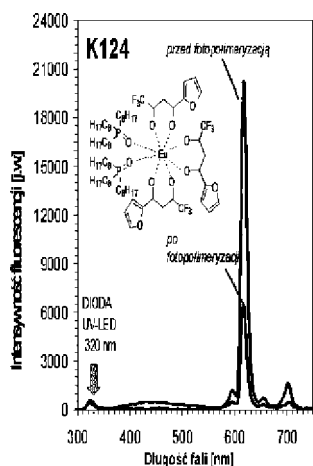
Wykres 8. Zmiany widm luminescencji związku kompleksowego K127 w trakcie fotopolimeryzacji TEGDVE przy naświetlaniu światłem o długości fali 320nm.



Wykres 9. Zmiany widm luminescencji związku kompleksowego K126 w trakcie fotopolimeryzacji TEGDVE przy naświetlaniu światłem o długości fali 320nm.



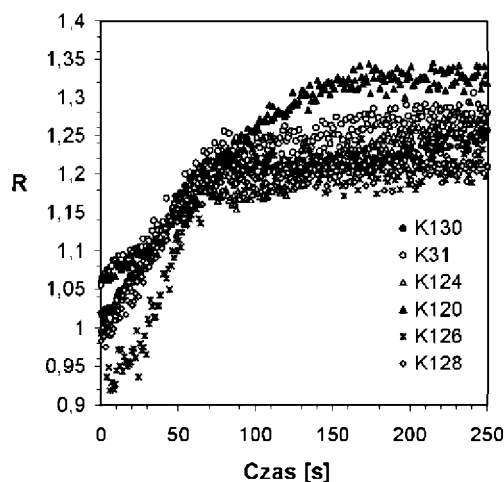
Wykres 10. Zmiany widm luminescencji związku kompleksowego K125 w trakcie fotopolimeryzacji TEGDVE przy naświetlaniu światłem o długości fali 320nm.



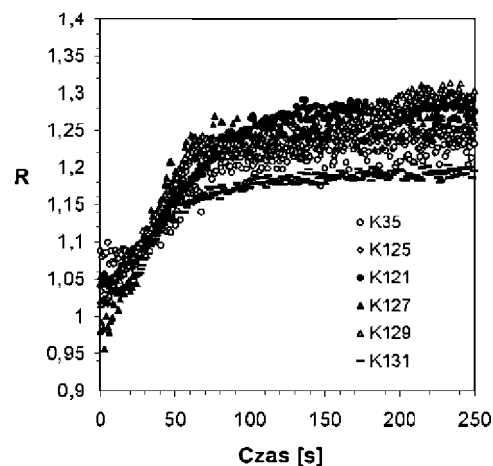
Wykres 11. Zmiany widm luminescencji związku kompleksowego K124 w trakcie fotopolimeryzacji TEGDVE przy naświetlaniu światłem o długości fali 320nm.

Jeśli chodzi o zachowanie się pozostałych związków kompleksowych europu(III) w trakcie procesu fotopolimeryzacji kationowej, to zawsze odnotowywano spadek intensywności luminescencji pochodzący od metalu europu, przy czym wart odnotowania jest fakt, iż dla związku kompleksowego wzorcowego K30, który w swej strukturze nie zawiera ligandu fosfinowego a jedynie ligand diketonowy w postaci 4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dionu (TTA), obserwowano w trakcie procesu fotopolimeryzacji kationowej szybki jego rozkład, co świadczy o tym że jest niezwykle wrażliwy na wydzielający się w trakcie fotopolimeryzacji kationowej kwas protonowy. Wprowadzenie więc do struktury związku kompleksowego europu(III) dodatkowego liganda stabilizującego w postaci tlenku fosfiny gwarantuje, iż taki związek kompleksowy będzie odznaczał się wyższą stabilnością w trakcie procesu polimeryzacji kationowej, nie będzie wykazywał więc całkowitego rozkładu w trakcie tego procesu, co gwarantuje możliwość efektywnego monitorowania tego typu fotopolimeryzacji w całym zakresie konwersji monomeru, a nie tylko w jej początkowej fazie. Dodatkowo wykazano, że wprowadzenie do ligandów diketonowych ugrupowania o charakterze silnie elektronoakceptorowym, np. w postaci ugrupowania nitrylowego (-CN), tak jak to ma miejsce w 4,4,4-trifluoro-1-(4-cyjanofenilo)butano-1,3-dionie (CBTA), gwarantuje zmianę stabilności kompleksu i jej wzrost, co skutkuje nowymi możliwościami aplikacyjnymi związków kompleksowych tworzonych w oparciu o tego typu ligandy diketonowe.

W dalszej kolejności podjęto więc próbę dopasowania odpowiedniego parametru i tym samym znalezienia sposobu monitorowania procesu fotopolimeryzacji kationowej monomeru winylowego o. Do pomiarów wykorzystano diodę UV-LED o długości fali emisji $\lambda_{\max}$ UV-LED = 320 nm. Dioda ta została wybrana jako kompatybilna z charakterystyką absorpcji używanego do badań handlowego fotoinicjatora – heksafluorofosforanu difenylojodoniowego (HIP) oraz badanych związków kompleksowych europu(III). W pierwszej kolejności jako parametr postępu procesu fotopolimeryzacji wykorzystano wskaźnik, którym był parametru R_{lum} , który jest stosunkiem intensywności mierzonej w połowie wysokości pików po obu stronach maksimum luminescencji. Wyznaczono go biorąc pod uwagę dwie długości fali znajdujące się po obydwu stronach pików odpowiadającemu maksimum luminescencji zlokalizowanym przy długości fali równej 614 nm. Podstawową zaletą tego parametru, służącego do monitorowania przebiegu procesu fotopolimeryzacji jest możliwość precyzyjnego wyznaczenia stosunku intensywności, gdyż nie zależy on od stężenia sondy ani od wymiarów geometrycznych próbki.



Wykres 12.1. Zależność R_{lum} pochodzącego od emisji metalu od czasu dla związków kompleksowych europu(III) w monomerze TEGDVE przy naświetlaniu światłem o długości fali 320nm.



Wykres 12.2. Zależność R_{lum} pochodzącego od emisji metalu od czasu dla związków kompleksowych europu(III) w monomerze TEGDVE przy naświetlaniu światłem o długości fali 320nm.

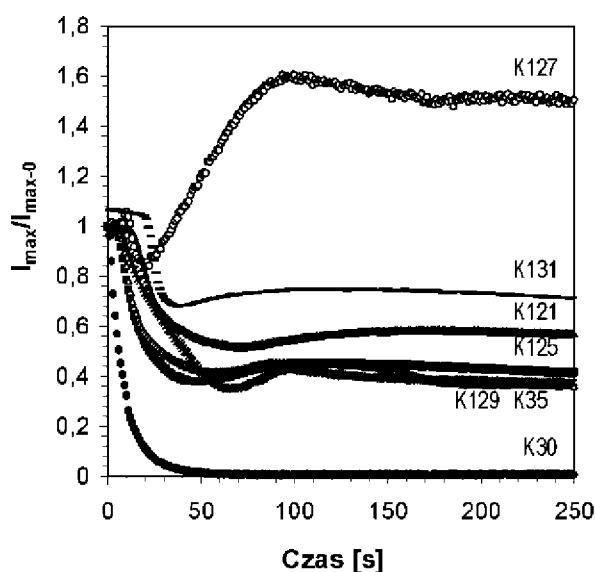
Tak wyznaczony parametr R_{lum} (stosunek intensywności luminescencji przy mniejszej długości fali do intensywności przy większej długości fali) wzrasta w miarę nawet nieznacznej zmiany położenia maksimum luminescencji. Widma luminescencji analizowanych związków kompleksowych nie ulegają znaczącemu przesunięciu podczas procesu fotopolimeryzacji, jednak zmiany te

są wystarczające aby zastosować parametr R_{lum} do monitorowania kinetyki fotopolimeryzacji kationowej. W trakcie procesu fotopolimeryzacji monomeru winylowego obserwuje się zmianę intensywności luminescencji. Dlatego drugim przetestowanym wskaźnikiem do monitorowania postępu procesu fotopolimeryzacji kationowej w przypadku związków kompleksowych europu(III) była znormalizowana intensywność luminescencji (I_{max}/I_{max-0}) czyli (I_{614}/I_{614-0}) definiowana jako stosunek maksimum intensywności luminescencji w trakcie procesu fotopolimeryzacji zlokalizowanego przy długości fali równej około 614 nm, czyli maksimum emisji luminescencji pochodzącej od metalu do początkowej intensywności pików, zlokalizowanego przy tej samej długości fali.

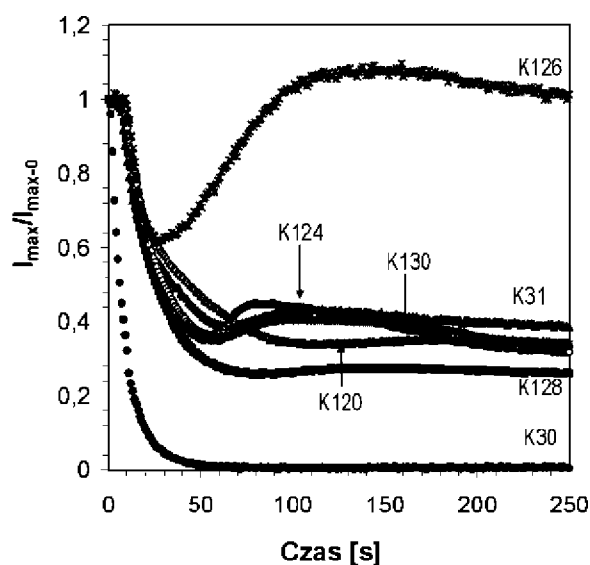
Tabela 5. Informacje dotyczące przebiegu fotopolimeryzacji kationowej monomeru winylowego TEGDVE przy naświetlaniu światłem o długości fali 320 nm

Związek kompleksowy	$\lambda_{max-BEFORE}$ przed polim. [nm]	I_{Lum} dla $\lambda_{max-BEFORE}$ [j.w.]	$\lambda_{max-AFTER}$ po polim. [nm]	I_{Lum} dla $\lambda_{max-AFTER}$ [j.w.]	$ \Delta\lambda_{max} $ [nm]	ΔI_{max} [j.w.]	Zmiana Intensywności luminescencji [%]
BRĄK LIGANDA STABILIZUJĄCEGO							
K30	615.02	7315	614.50	39	0.52	7275	99
LIGAND STABILIZUJĄCY - tlenek tributylfosforyny (TBPO)							
K35	616.86	6193	616.86	2303	0.00	3889	63
K125	617.32	16687	616.86	6935	0.46	9752	58
K121	617.32	17284	616.86	9823	0.46	7461	43
K127	616.80	2158	616.40	3222	0.40	-1064	49
K129	617.30	20028	616.80	7258	0.50	12770	64
LIGAND STABILIZUJĄCY - tlenek trioktylfosforyny (TOPO)							
K31	617.30	9930	616.40	3834	0.90	6096	61
K124	617.30	20262	616.80	6439	0.50	13822	68
K120	616.80	17915	616.40	6132	0.40	11784	66
K130	617.32	16373	616.86	5527	0.46	10846	66
K126	616.80	2266	616.40	2313	0.40	-47	2
K128	616.80	2158	616.40	3222	0.40	-1064	49
$\lambda_{max-BEFORE}$ - dla widma emisji przed fotopolimeryzacją kationową $\lambda_{max-AFTER}$ - dla widma emisji po procesie fotopolimeryzacji kationowej I_{Lum} dla $\lambda_{max-BEFORE}$ – Intensywność luminescencji przy maksimum widma emisji dla $\lambda_{max-BEFORE}$ I_{Lum} dla $\lambda_{max-AFTER}$ – Intensywność luminescencji przy maksimum widma emisji dla $\lambda_{max-AFTER}$ $ \Delta\lambda_{max} $ - zmiana położenia widma luminescencji w maksimum emisji przed i po procesie fotopolimeryzacji kationowej ΔI_{max} - zmiana intensywności widma luminescencji w maksimum emisji przed i po procesie fotopolimeryzacji kationowej, znak ujemny „-” oznacza że wartość intensywności luminescencji wzrosła po procesie fotopolimeryzacji							

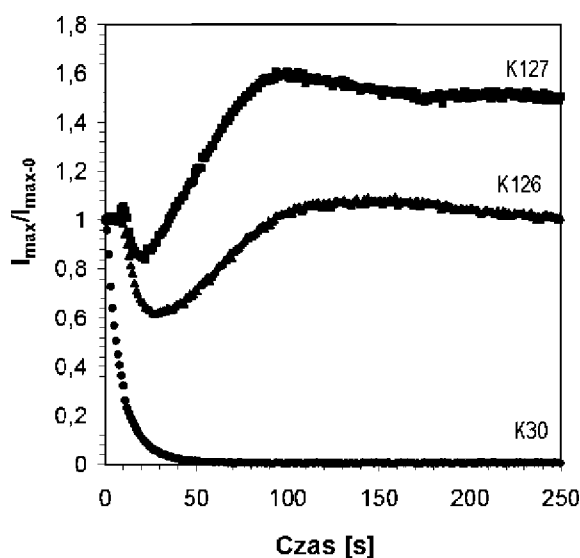
Wprowadzenie pomiaru znormalizowanej intensywności luminescencji (I_{614}/I_{614-0}) zamiast intensywności absolutnej (I) eliminuje wpływ szeregu parametrów zarówno sondy, jak i układu pomiarowego. Należą do nich stężenie sondy w układzie, grubość warstwy badanej próbki kompozycji, odległość głowicy 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. Na podstawie analizy poniższych **Wykresów 13.1, 13.2 i 13.3** można mówić o trwałości badanych związków kompleksowych europu(III) na zmiany środowiska w trakcie fotopolimeryzacji kationowej monomeru TEGDVE. Należy zaznaczyć, że zastosowanie tego parametru nie eliminuje wpływu grubości warstwy pomiarowej na otrzymywane wyniki dlatego też przy wykorzystaniu tego parametru należy wykonywać wszystkie pomiary w jednym ustawieniu standardowym aparatury pomiarowej. Z racji tego, iż badane związki kompleksowe wykazują zmienność intensywności luminescencji pochodzącej od metalu europu, zastosowanie parametru (I_{max}/I_{max-0}), w przypadku tych grup związków pasuje je jako dobre sondy do monitorowania przebiegu fotopolimeryzacji z wykorzystaniem tego parametru.



Wykres 13.1. Zależność od czasu, parametru ($I_{\max}/I_{\max-0}$), pochodzącego od emisji metalu dla związków kompleksowych europu(III) w monomerze TEGDVE przy naświetlaniu światłem o długości fali 320nm.



Wykres 13.2. Zależność od czasu, parametru ($I_{\max}/I_{\max-0}$), pochodzącego od emisji metalu dla związków kompleksowych europu(III) w monomerze TEGDVE przy naświetlaniu światłem o długości fali 320nm.



Wykres 13.3. Zależność od czasu, parametru ($I_{\max}/I_{\max-0}$), pochodzącego od emisji metalu dla związków kompleksowych europu(III): K126 oraz K127 w monomerze TEGDVE przy naświetlaniu światłem o długości fali 320nm.

Należy zatem zauważyć, że stosując takie parametry jak R_{lum} lub ewentualnie parametr ($I_{\max}/I_{\max-0}$), można kontrolować przebieg procesu fotopolimeryzacji na różnym jego etapie przy zastosowaniu różnych parametrów uzyskiwanych ze spektrum emisyjnego rejestrowanego w trakcie procesu fotopolimeryzacji.

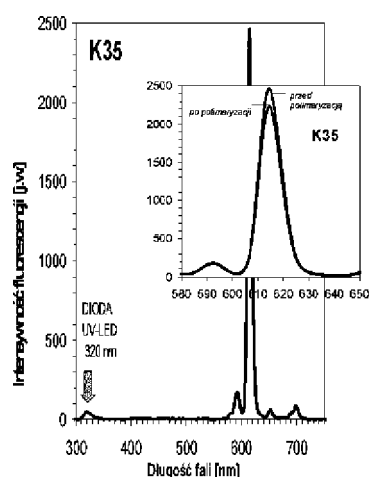
Przykład 4. Badania przydatności związków kompleksowych europu(III) do roli optycznych sensorów chemicznych w procesach fotopolimeryzacji rodnikowej.

Przeprowadzone zostały również badania związków kompleksowych europu(III) sprawdzające ich przydatność do roli optycznych sensorów chemicznych w procesie fotopolimeryzacji, która zachodzi z mechanizmem rodnikowym. Do roli fotoinicjatora polimeryzacji rodnikowej zastosowano związek, którym był 2,2-dimetoksy-2-fenylacetofenon (OMEGA – Sigma Aldrich). Zachowanie się badanych związków kompleksowych europu(III) sprawdzono w środowisku monomeru akrylowego, którym był TMPTA – triakrylan trimetylopropanu. Monitorowanie procesu fotopolimeryzacji zachodzącej z mechanizmem rodnikowym przeprowadzono wykorzystując światło UV o długości fali 320 nm. Układ pomiarowy do tego typu badań zawierał m.in. spektrometr EPP2000C (StellarNet Inc.), diodę UV-LED

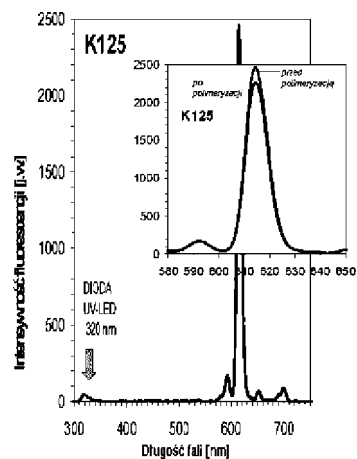
W trakcie naświetlania związków kompleksowych europu(III) promieniowaniem o długości fali 320 nm, zaobserwowano, że ulegały one emisji w zakresie 612 – 616 nm. Zwykle przesunięcie się pasma luminescencji świadczy o czułości badanego związku. Pośród przebadanych związków kompleksowych europu(III) związki K121, K129 oraz K124 wykazują bardzo znikome przesunięcie pasma luminescencji przy 614 nm, wynoszące jedynie maksymalnie 0,31 [nm]. Pozostałe związki kompleksowe europu(III) nie wykazują żadnego przesunięcia się widma luminescencji podczas procesu fotopolimeryzacji monomeru akrylowego TMPTA. Z tego względu zrodziła się idea przebadania otrzymanych związków kompleksowych europu(III) jako znaczników wewnętrznych, służących do określania grubości powłok polimerowych. W poniższej Tabeli 6 zostały zestawione najważniejsze parametry zarejestrowanego pasma luminescencji przy maksimum emisji. Na Wykresach 14 – 24 przedstawiono zmiany intensywności luminescencji od długości fali dla badanych związków kompleksowych europu(III).

Związek kompleksowy	$\lambda_{\text{max BEFORE}}$ przed polim. [nm]	I_{Lum} dla $\lambda_{\text{max BEFORE}}$ [j.w.]	$\lambda_{\text{max AFTER}}$ po polim. [nm]	I_{Lum} dla $\lambda_{\text{max AFTER}}$ [j.w.]	$ \Delta\lambda_{\text{max}} $ [nm]	ΔI_{max} [j.w.]	Zmiana Intensyw- ności lumines- cencji [%]
BRAK LIGANDA STABILIZUJĄCEGO							
K30	612,66	1041	612,66	1090	0,00	-49	5
LIGAND STABILIZUJĄCY - tlenek tributylfosfory (TBPO)							
K35	614,54	2463	614,54	2225	0,00	238	10
K125	614,54	2455	614,54	2259	0,00	197	8
K121	614,23	2125	614,54	2311	0,31	-186	9
K127	614,23	469	614,23	586	0,00	-117	25
K129	614,23	2099	614,54	2231	0,31	-132	6
LIGAND STABILIZUJĄCY - tlenek trioktylofosfory (TOPO)							
K31	614,54	1723	614,54	1633	0,00	90	5
K124	614,229	2608	614,54	2505	0,31	102	4
K120	614,229	2318	614,23	2296	0,00	22	1
K130	614,229	1921	614,23	1533	0,00	388	20
K126	614,54	896	614,54	1057	0,00	-161	18
K128	614,54	2546	614,54	2451	0,00	95	4

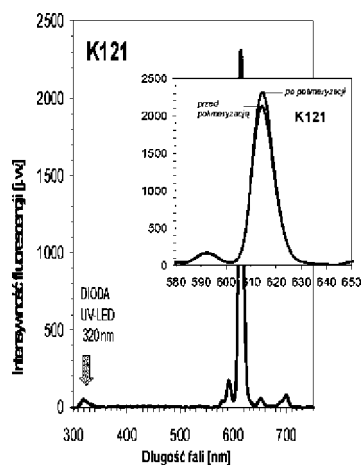
$\lambda_{\text{max BEFORE}}$ - dla widma emisji przed fotopolimeryzacją rodnikowej
 $\lambda_{\text{max AFTER}}$ - dla widma emisji po procesie fotopolimeryzacji rodnikowej
 I_{Lum} dla $\lambda_{\text{max BEFORE}}$ – Intensywność luminescencji przy maksimum widma emisji dla $\lambda_{\text{max BEFORE}}$
 I_{Lum} dla $\lambda_{\text{max AFTER}}$ – Intensywność luminescencji przy maksimum widma emisji dla $\lambda_{\text{max AFTER}}$
 $|\Delta\lambda_{\text{max}}|$ - zmiana położenia widma luminescencji w maksimum emisji przed i po procesie fotopolimeryzacji rodnikowej
 ΔI_{max} - zmiana intensywności widma luminescencji w maksimum emisji przed i po procesie fotopolimeryzacji rodnikowej, znak ujemny „-” oznacza że wartość intensywności luminescencji wzrosła po procesie fotopolimeryzacji



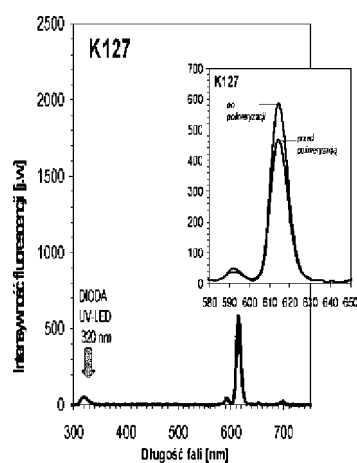
Wykres 14. Zmiany intensywności luminescencji dla związku K35 w TMPTA przy naświetlaniu światłem o długości fali 320nm.



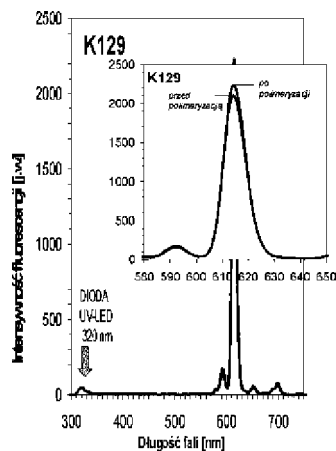
Wykres 15. Zmiany intensywności luminescencji dla związku K125 w TMPTA przy naświetlaniu światłem o długości fali 320nm.



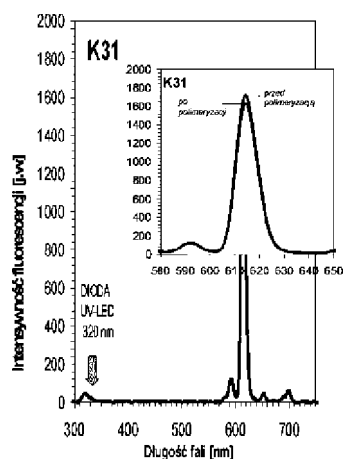
Wykres 16. Zmiany intensywności luminescencji od długości fali dla związku K121 w monomerze TMPTA przy naświetlaniu światłem o długości fali 320nm.



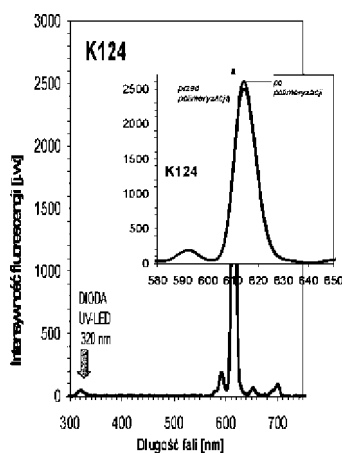
Wykres 17. Zmiany intensywności luminescencji od długości fali dla związku K127 w monomerze TMPTA przy naświetlaniu światłem o długości fali 320nm.



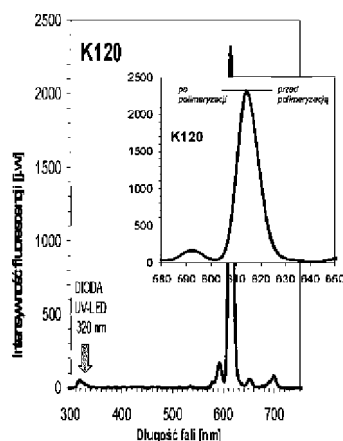
Wykres 18. Zmiany intensywności luminescencji od długości fali dla związku K129 w TMPTA przy naświetlaniu światłem o długości fali 320nm.



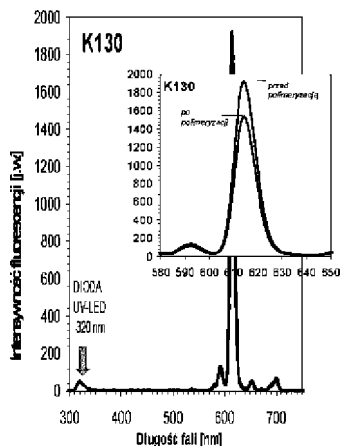
Wykres 19. Zmiany intensywności luminescencji dla związku K31 w TMPTA przy 320nm.



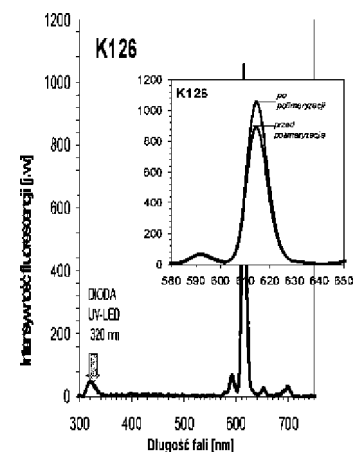
Wykres 20. Zmiany intensywności luminescencji dla związku K124 w TMPTA przy 320nm.



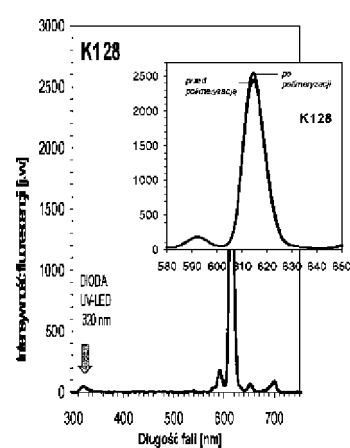
Wykres 21. Zmiany intensywności luminescencji dla związku K120 w TMPTA przy długości fali 320nm.



Wykres 22. Zmiany intensywności luminescencji dla związku K130 w TMPTA przy długości fali 320nm.



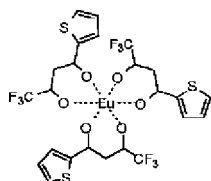
Wykres 23. Zmiany intensywności luminescencji dla związku K126 w TMPTA przy długości fali 320nm.



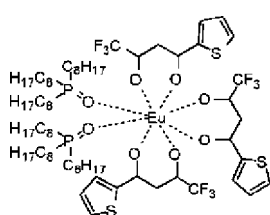
Wykres 24. Zmiany intensywności luminescencji dla związku K128 w TMPTA przy długości fali 320nm.

Wpływ grubości kompozycji polimerowych na proces fotopolimeryzacji rodnikowej.

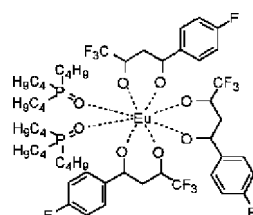
Przeprowadzono badania, umożliwiające sprawdzenie wpływu grubości kompozycji polimerowych w trakcie fotopolimeryzacji rodnikowej na intensywność luminescencji wybranych związków kompleksowych europu(III). Wytypowano 4 związki kompleksowe europu(III) do badań dotyczących grubości warstwy kompozycji.



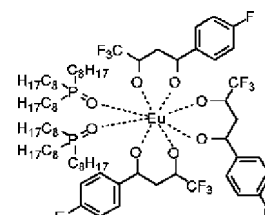
K30 - wzorec
Eu(TTA)₃



K31
Eu(TTA)₃(TOPO)₂



K129
Eu(FBTA)₃(TBPO)₂



K128
Eu(FBTA)₃(TOPO)₂

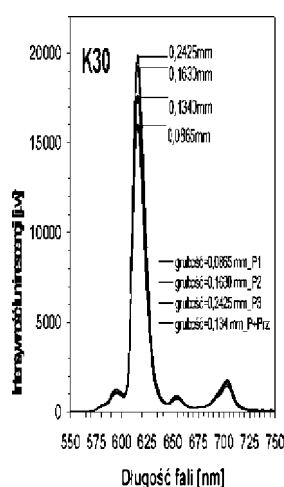
Na poniższych **Wykresach 25 – 48** przedstawione zostały zależności intensywności luminescencji przed procesem fotopolimeryzacji od długości fali dla różnych grubości kompozycji oraz zależność intensywności luminescencji po procesie fotopolimeryzacji od długości fali dla różnych grubości kompozycji. W celu przygotowywania precyzyjnych warstw o ściśle zdefiniowanej grubości powłoki wykorzystano śrubę mikrometryczną.

Tabela 7. Najważniejsze parametry związane z pomiarami grubości

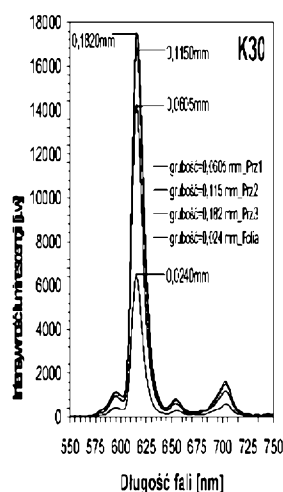
Oznaczenie próbki	Grubość próbki [nm]	λ_{max} BEFORE przed polim. [nm]	I_{Lum} dla λ_{max} BEFORE [j.w.]	λ_{max} AFTER po polim. [nm]	I_{Lum} dla λ_{max} AFTER [j.w.]	$ \Delta\lambda_{\text{max}} $ [nm]	$ \Delta I_{\text{max}} $ [j.w.]	Zmiana intensywności luminescencji [%]
K30_1P	0,0865	615,48	16042,33	615,48	15801,20	0,00	241,13	1,50
K30_2P	0,163	615,94	17605,99	615,94	17051,17	0,00	554,82	3,15
K30_3P	0,2425	615,94	19860,40	615,94	19099,02	0,00	761,38	3,83
K30_1P+1Prz	0,134	615,48	19302,07	615,48	18042,22	0,00	1259,85	6,53
K30_1Prz	0,0605	615,48	14226,97	615,48	11853,39	0,00	2373,58	16,68
K30_2Prz	0,115	615,48	16816,20	615,48	16145,77	0,00	670,44	3,99
K30_3Prz	0,182	615,48	17533,83	615,94	17335,69	0,46	198,14	1,13
K30_4Prz	0,2435	615,48	17690,36	615,94	17179,24	0,46	511,12	2,89
K30_Folia	0,024	615,02	6427,53	615,02	4339,18	0,00	2088,35	32,49
K31_1P	0,09	617,32	9769,35	617,32	8446,43	0,00	1322,92	13,54
K31_2P	0,16	617,32	14939,20	617,32	12572,72	0,00	2366,48	15,84
K31_3P	0,24	617,32	17820,34	617,32	14767,46	0,00	3052,88	17,13
K31_1P+1Prz	0,14	617,32	13526,63	617,32	11523,29	0,00	2003,34	14,81
K31_1Prz	0,06	617,32	7234,49	617,32	6140,09	0,00	1094,40	15,13
K31_2Prz	0,12	617,32	12054,12	617,32	10420,41	0,00	1633,71	13,55
K31_3Prz	0,17	617,32	14942,25	617,32	12621,36	0,00	2320,89	15,53
K31_4Prz	0,22	617,32	16945,24	617,32	14154,96	0,00	2790,27	16,47
K31_Folia	0,01	617,32	2424,32	617,32	1806,15	0,00	618,17	25,50
K128_1P	0,08	617,33	15674,24	617,33	12377,06	0,00	3297,17	21,04
K128_2P	0,17	617,33	22577,91	617,33	19017,28	0,00	3560,62	15,77
K128_3P	0,24	617,33	25971,06	617,33	21815,81	0,00	4155,26	16,00
K128_1P+1Prz	0,14	617,33	12809,08	617,33	9861,40	0,00	2947,67	23,01
K128_1Prz	0,05	617,33	11559,39	617,33	8517,81	0,00	3041,58	26,31
K128_2Prz	0,11	617,33	18540,54	617,33	15244,98	0,00	3295,56	17,77
K128_3Prz	0,18	617,33	22467,32	617,33	19056,21	0,00	3411,11	15,18
K128_4Prz	0,22	617,33	24350,31	617,33	20666,11	0,00	3684,20	15,13
K128_Folia	0,01	617,33	3978,56	616,87	2221,78	0,46	1756,78	44,16
K129_1P	0,09	617,32	13151,28	617,32	11572,97	0,00	1578,31	12,00
K129_2P	0,16	617,32	17608,07	617,32	16379,92	0,00	1228,16	6,97
K129_3P	0,24	617,32	19898,12	617,32	18380,56	0,00	1517,56	7,63
K129_1P+1Prz	0,14	617,32	17682,50	617,32	15248,83	0,00	2433,67	13,76
K129_1Prz	0,06	617,32	10382,37	617,32	8625,15	0,00	1757,23	16,93
K129_2Prz	0,13	617,32	14534,83	617,32	13354,53	0,00	1180,30	8,12
K129_3Prz	0,16	617,32	17002,65	617,32	16176,92	0,00	825,73	4,86
K129_4Prz	0,22	617,32	19941,83	617,32	18406,28	0,00	1535,54	7,70
K129_Folia	0,01	617,32	5987,54	617,32	4483,30	0,00	1504,25	25,12

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

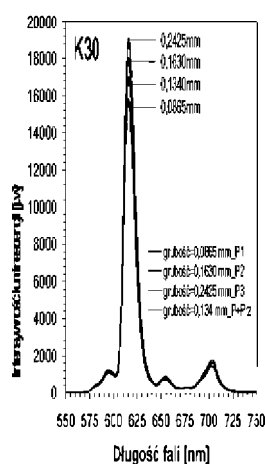
Na podstawie otrzymanych wyników można zaobserwować, że zachowany jest ten sam trend podczas wykonywanych pomiarów. Mianowicie związki kompleksowe europu(III) wykazują stabilność i mogą służyć jako znaczniki wewnętrzne, ponieważ niezależnie od tego czy przedstawione powyżej widma są przed procesem fotopolimeryzacji, czy też po procesie fotopolimeryzacji, trend jest zachowany. Otrzymane związki kompleksowe europu(III) wykazują potencjalną możliwość zastosowania jako sondy wewnętrzne. Mogą być one stosowane jako odnośniki ze względu na stabilność luminescencji w trakcie fotopolimeryzacji rodnikowej oraz brak przesuwu widma luminescencji w trakcie procesu. Przedstawione powyżej związki kompleksowe K31, K128 oraz K129 jak też wszystkie pozostałe, które wykazują małą zmienność parametru intensywności luminescencji w maksimum emisji 614 nm w trakcie procesów fotopolimeryzacji rodnikowej lub innej, na przykład tiol-en, której dotyczy poniższy **Przykład 5**, mogą być dodawane do różnych kompozycji, ponieważ po nałożeniu próbki oraz zmierzeniu jej luminescencji posiadamy informacje o jej grubości powłoki bez wykonywania pomiaru grubości specjalistycznymi urządzeniami. Kolejną możliwością zastosowania wyżej przedstawionych związków kompleksowych europu(III) jest ich wykorzystanie jako znaczników wewnętrznych przeznaczonych dla sond organicznych w celu uniezależnienia pomiaru od grubości próbki.



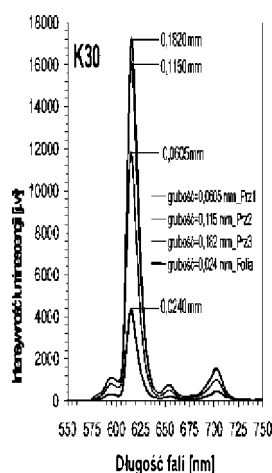
Wykres 25. Zależność intensywności luminescencji od długości fali dla różnych grubości kompozycji z K30 przed procesem fotopolimeryzacji rodnikowej.



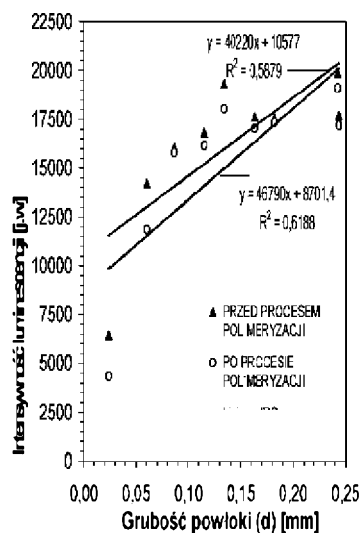
Wykres 26. Zależność intensywności luminescencji od długości fali dla różnych grubości kompozycji z K30 przed procesem fotopolimeryzacji rodnikowej.



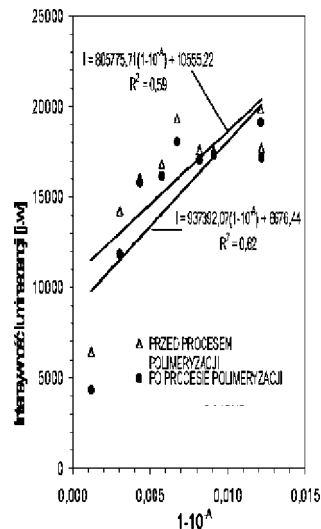
Wykres 27. Zależność intensywności luminescencji od długości fali dla różnych grubości kompozycji z K30 po procesie fotopolimeryzacji rodnikowej.



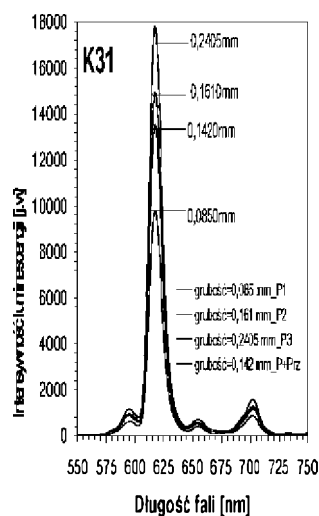
Wykres 28. Zależność intensywności luminescencji od długości fali dla różnych grubości kompozycji z K30 po procesie fotopolimeryzacji rodnikowej.



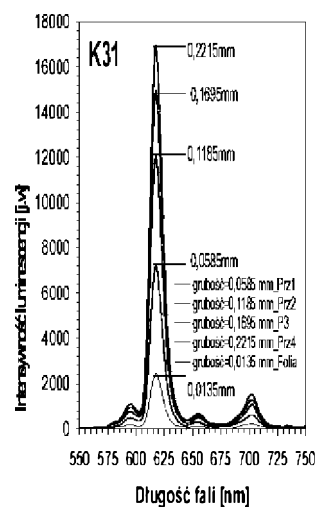
Wykres 29. Zależność intensywności luminescencji od grubości powłoki dla związku kompleksowego europu(III) K30 przed i po procesie fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru TMPTA przy naświetlaniu diodą światłem o długości fali 320 nm



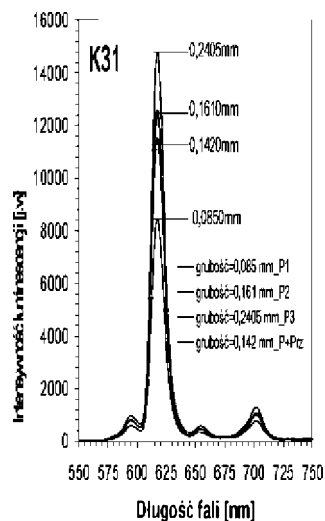
Wykres 30. Zależność intensywności luminescencji od $1 \cdot 10^{-4}$ dla związku kompleksowego europu(III) K30 przed i po procesie fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru TMPTA przy naświetlaniu diodą światłem o długości fali 320 nm



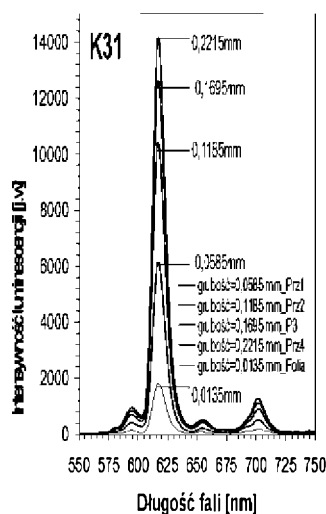
Wykres 31. Zależność intensywności luminescencji od długości fali dla różnych grubości kompozycji z K31 przed procesem fotopolimeryzacji rodnikowej.



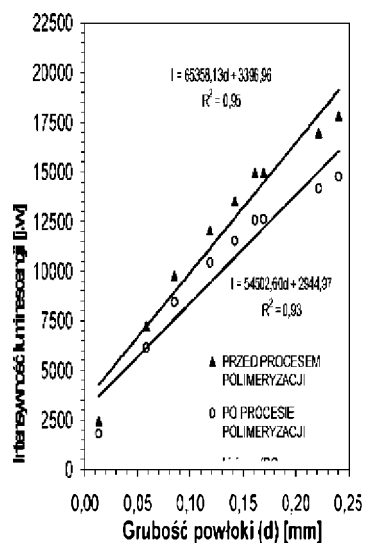
Wykres 32. Zależność intensywności luminescencji od długości fali dla różnych grubości kompozycji z XX przed procesem fotopolimeryzacji rodnikowej.



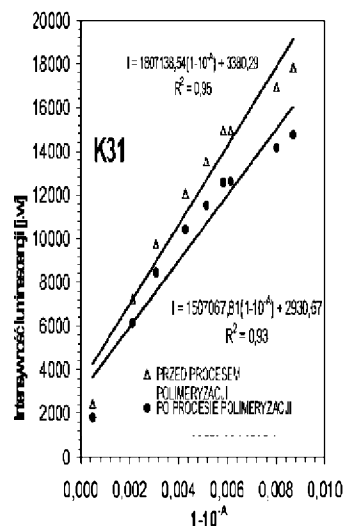
Wykres 33. Zależność intensywności luminescencji od długości fali dla różnych grubości kompozycji z K31 po procesie fotopolimeryzacji rodnikowej.



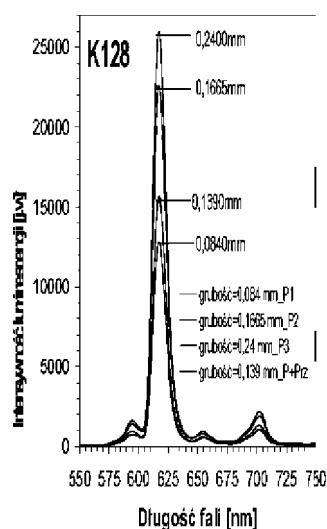
Wykres 34. Zależność intensywności luminescencji od długości fali dla różnych grubości kompozycji z K31 po procesie fotopolimeryzacji rodnikowej.



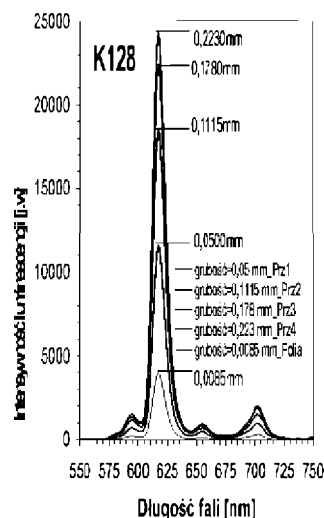
Wykres 35. Zależność intensywności luminescencji od grubości powłoki dla związku kompleksowego europu(III) K31 przed i po procesie fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru TMPTA przy naświetlaniu diodą światłem o długości fali 320 nm



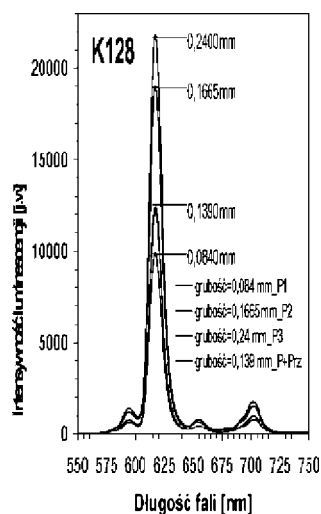
Wykres 36. Zależność intensywności luminescencji od $1 \cdot 10^{-4}$ dla związku kompleksowego europu(III) K31 przed i po procesie fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru TMPTA przy naświetlaniu diodą światłem o długości fali 320 nm



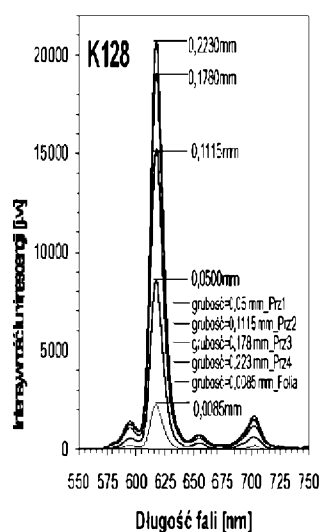
Wykres 37. Zależność intensywności luminescencji od długości fali dla różnych grubości kompozycji z K128 przed procesem fotopolimeryzacji rodnikowej.



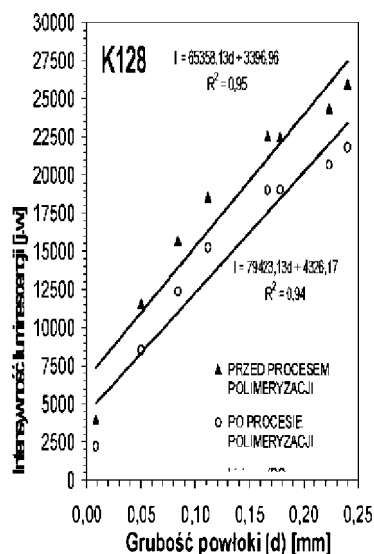
Wykres 38. Zależność intensywności luminescencji od długości fali dla różnych grubości kompozycji z K128 przed procesem fotopolimeryzacji rodnikowej.



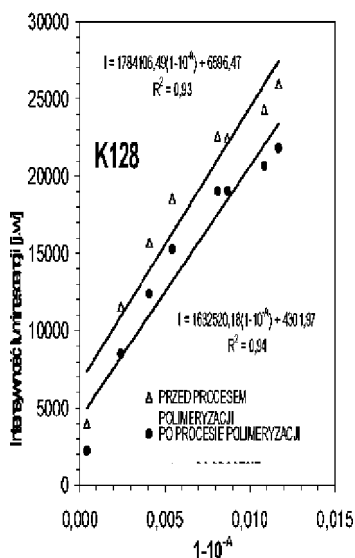
Wykres 39. Zależność intensywności luminescencji od długości fali dla różnych grubości kompozycji z K128 po procesie fotopolimeryzacji rodnikowej.



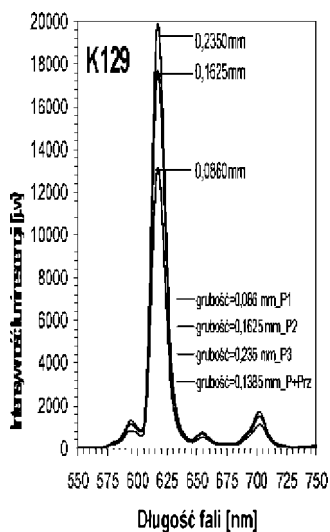
Wykres 40. Zależność intensywności luminescencji od długości fali dla różnych grubości kompozycji z K128 po procesie fotopolimeryzacji rodnikowej.



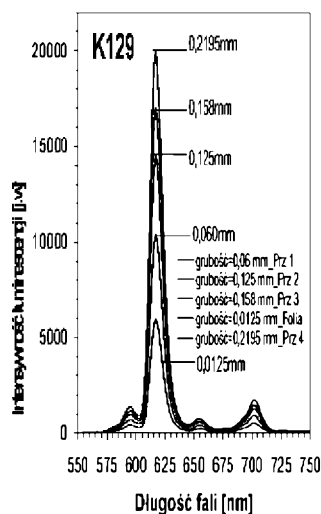
Wykres 41. Zależność intensywności luminescencji od grubości powłoki dla związku kompleksowego europu(III) K128 przed i po procesie fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru TMPTA przy naświetlaniu diodą światłem o długości fali 320 nm



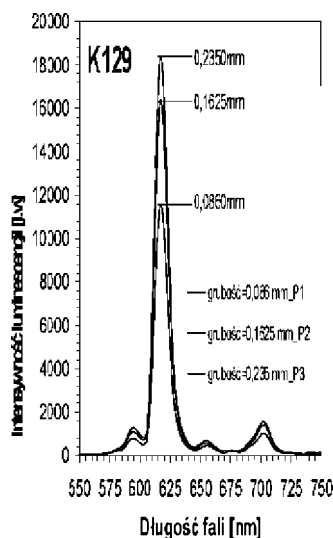
Wykres 42. Zależność intensywności luminescencji od $1 \cdot 10^{-4}$ dla związku kompleksowego europu(III) K128 przed i po procesie fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru TMPTA przy naświetlaniu diodą światłem o długości fali 320 nm



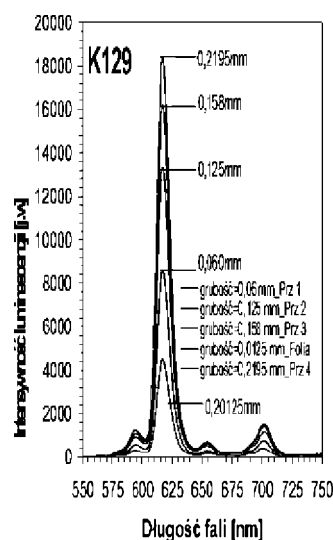
Wykres 43. Zależność intensywności luminescencji od długości fali dla różnych grubości kompozycji z K129 przed procesem fotopolimeryzacji rodnikowej.



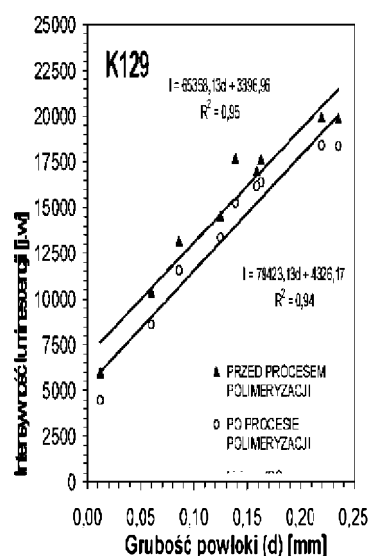
Wykres 44. Zależność intensywności luminescencji od długości fali dla różnych grubości kompozycji z K129 przed procesem fotopolimeryzacji rodnikowej.



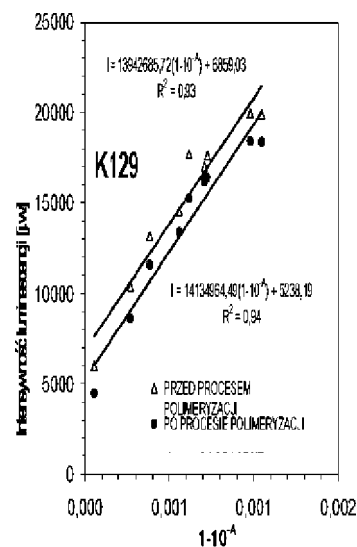
Wykres 45. Zależność intensywności luminescencji od długości fali dla różnych grubości kompozycji z K129 po procesie fotopolimeryzacji rodnikowej.



Wykres 46. Zależność intensywności luminescencji od długości fali dla różnych grubości kompozycji z k129 po procesie fotopolimeryzacji rodnikowej.



Wykres 47. Zależność intensywności luminescencji od grubości powłoki dla związku kompleksowego europu(III) K129 przed i po procesie fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru TMPTA przy naświetlaniu diodą światłem o długości fali 320 nm



Wykres 48. Zależność intensywności luminescencji od $1 \cdot 10^{-4}$ dla związku kompleksowego europu(III) K129 przed i po procesie fotopolimeryzacji rodnikowej monomeru TMPTA przy naświetlaniu diodą światłem o długości fali 320 nm

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

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

$$I_{lum} = k \cdot \Delta I_{abs} \cdot \varphi_{fl}$$

I_{lum} – intensywność luminescencji

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

φ_{fl} – *constans* – wydajność kwantowa fluorescencji

ΔI_{abs} – zmiana intensywności absorpcji

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

I_0 – intensywność światła padającego na próbkę

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

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

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

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

ε – ekstynkcyjność mierzona dla związku kompleksowego europu(III) w monomerze przy długości fali wzbudzenia $\lambda_{\max} = 320$ nm; $\left[\frac{dm^3}{mol \cdot cm} \right]$

b – grubość warstwy powłoki polimerowej [cm]

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

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

Przykład 5. Badania przydatności związków kompleksowych europu(III) do roli optycznych sensorów chemicznych w procesach fotopolimeryzacji tiol-en.

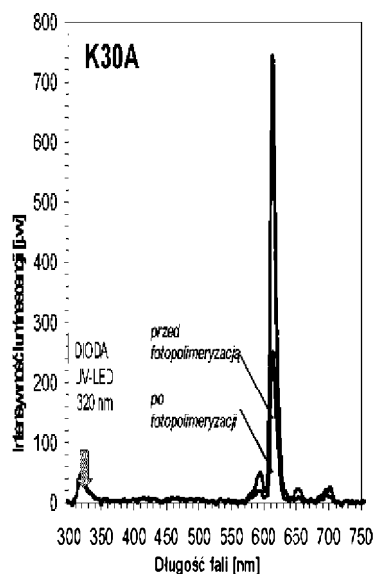
Kolejnym etapem badań było przeprowadzenie możliwości monitorowania fotopolimeryzacji typu tiol-en, w których użyto dwóch monomerów: triakrylan trimetylopropanu (TMPTA) oraz tris(3-merkaptopropionian) trimetylopropanu (MERCAPTO). Proces fotopolimeryzacji inicjowano przy użyciu fotoinicjatora 2,2-dimetoksy-2-fenylacetofenon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

związków kompleksowych metalu europu(III). Proces fotopolimeryzacji tiol-en prowadzono przy wykorzystaniu diody UV-LED emitującej promieniowanie o maksymalnej długości fali równej 320 nm. Pomiary dokonywane były w stałych, stacjonarnych warunkach, w temperaturze 25°C.

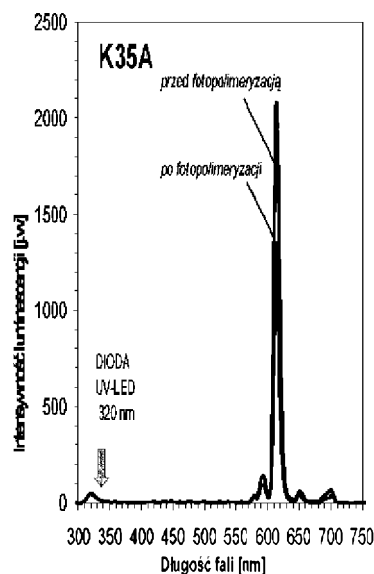
Tabela 8. Najważniejsze dane dotyczące polimeryzacji tiol-en badanych związków kompleksowych europu(III)

Akronim	$\lambda_{\max\text{-BEFORE}}$ przed polim. [nm]	I_{Lum} dla $\lambda_{\max\text{-BEFORE}}$ [j.w.]	$\lambda_{\max\text{-AFTER}}$ po polim. [nm]	I_{Lum} dla $\lambda_{\max\text{-AFTER}}$ [j.w.]	$ \Delta\lambda_{\max} $ [nm]	$ \Delta I_{\max} $ [j.w.]	Zmiana intensywności luminescencji [%]
BRAK LIGANDA STABILIZUJĄCEGO							
K30	612,97	744,55	613,60	250,64	0,63	493,91	66,34
LIGAND STABILIZUJĄCY - tlenek tributylfosfiny (TBPO)							
K35	614,23	2083,11	614,23	1352,21	0	730,9	35,09
K125	614,23	1268,56	614,23	457,77	0	810,79	63,91
K121	614,23	905,89	614,23	661,47	0	244,42	26,98
LIGAND STABILIZUJĄCY - tlenek trioktylfosfiny (TOPO)							
K31	614,23	3218,11	614,23	120,20	0	3097,91	62,61
K120	614,23	1318,33	614,23	713,95	0	604,38	45,84
K130	614,23	2667,00	614,23	1725,26	0	941,74	35,31
K126	614,54	2443,78	614,23	2618,59	0,31	174,81	7,15
K128	615,17	4017,45	614,23	2551,35	0,94	1466,1	36,49
$\lambda_{\max\text{-BEFORE}}$ - dla widma emisji przed fotopolimeryzacją tiol-en $\lambda_{\max\text{-AFTER}}$ - dla widma emisji po procesie fotopolimeryzacji tiol-en I_{Lum} dla $\lambda_{\max\text{-BEFORE}}$ – Intensywność luminescencji przy maksimum widma emisji dla $\lambda_{\max\text{-BEFORE}}$ I_{Lum} dla $\lambda_{\max\text{-AFTER}}$ – Intensywność luminescencji przy maksimum widma emisji dla $\lambda_{\max\text{-AFTER}}$ $ \Delta\lambda_{\max} $ - zmiana położenia widma luminescencji w maksimum emisji przed i po procesie fotopolimeryzacji tiol-en $ \Delta I_{\max} $ - zmiana intensywności widma luminescencji w maksimum emisji przed i po procesie fotopolimeryzacji tiol-en							

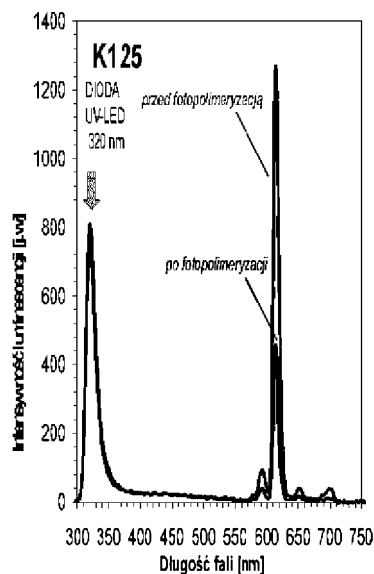
Na poniższych wykresach zostały przedstawione widma emisji przed i po procesie polimeryzacji rodnikowej monomeru akrylowego dla wybranych związków kompleksowych europu(III). Analizując otrzymane dane (**Wykresy 49 – 57**) można zaobserwować, że widma emisji przed i po procesie fotopolimeryzacji tiol-en są bardzo podobne. Emisja pochodząca od metalu europu w związku kompleksowym przed fotopolimeryzacją tiol-en niemalże pokrywa się z emisją zarejestrowaną po procesie fotopolimeryzacji. Na podstawie powyższych danych można wywnioskować, że większość przebadanych związków, ze względu na niewielką zmienność położenia luminescencji nadaje się do wykorzystania jako sensory grubości powłok polimerowych również do procesów polimeryzacji tiol-en.



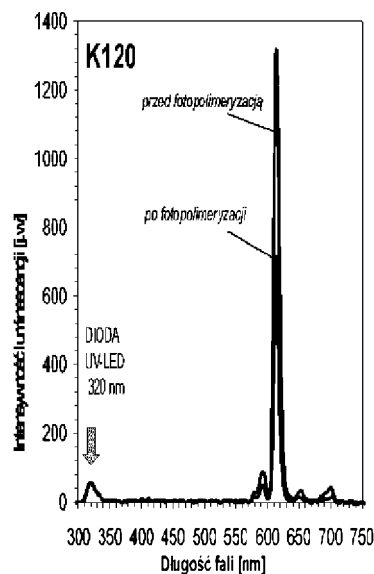
Wykres 49. Zależność intensywności luminescencji przed i po procesie polimeryzacji dla sensora K30 w monomerze TMPTA/MERCAPTO w trakcie fotopolimeryzacji tiol-en przy naświetlaniu światłem o długości fali 320 nm.



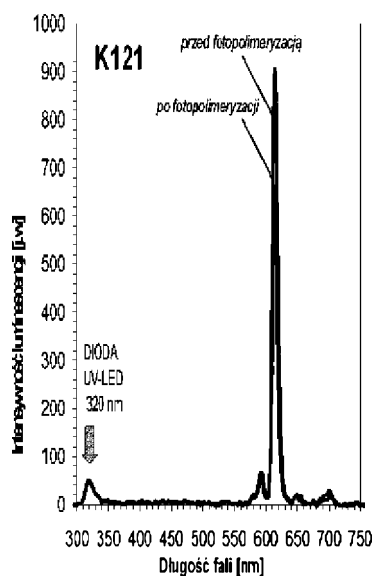
Wykres 50. Zależność intensywności luminescencji przed i po procesie polimeryzacji dla sensora K35 w monomerze TMPTA/MERCAPTO w trakcie fotopolimeryzacji tiol-en przy naświetlaniu światłem o długości fali 320 nm.



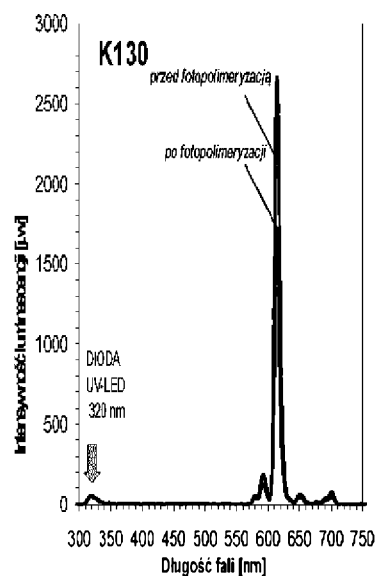
Wykres 51. Zależność intensywności luminescencji przed i po procesie polimeryzacji dla sensora K125 w monomerze TMPTA/MERCAPTO w trakcie fotopolimeryzacji tiol-en przy naświetlaniu światłem o długości fali 320 nm.



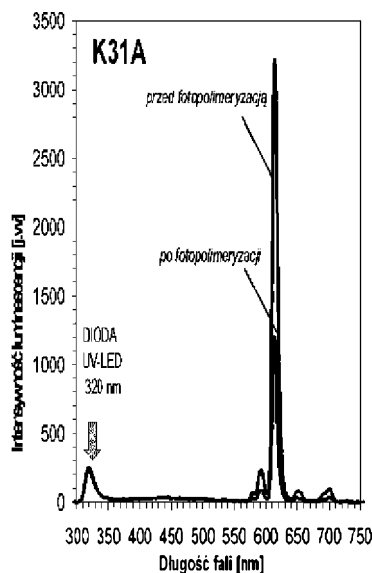
Wykres 52. Zależność intensywności luminescencji przed i po procesie polimeryzacji dla sensora K120 w monomerze TMPTA/MERCAPTO w trakcie fotopolimeryzacji tiol-en przy naświetlaniu światłem o długości fali 320 nm.



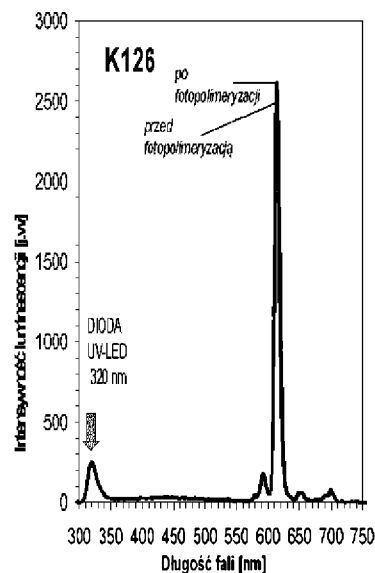
Wykres 53. Zależność intensywności luminescencji przed i po procesie polimeryzacji dla sensora K121 w monomerze TMPTA/MERCAPTO w trakcie fotopolimeryzacji tiol-en przy naświetlaniu światłem o długości fali 320 nm.



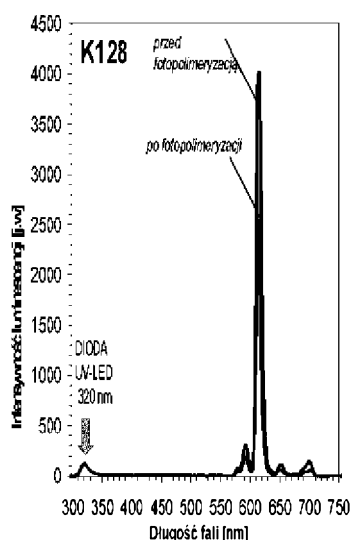
Wykres 54. Zależność intensywności luminescencji przed i po procesie polimeryzacji dla sensora K130 w monomerze TMPTA/MERCAPTO w trakcie fotopolimeryzacji tiol-en przy naświetlaniu światłem o długości fali 320 nm.



Wykres 55. Zależność intensywności luminescencji przed i po procesie polimeryzacji dla sensora K31 w monomerze TMPTA/MERCAPTO w trakcie fotopolimeryzacji tiol-en przy naświetlaniu światłem o długości fali 320 nm.



Wykres 56. Zależność intensywności luminescencji przed i po procesie polimeryzacji dla sensora K31 w monomerze TMPTA/MERCAPTO w trakcie fotopolimeryzacji tiol-en przy naświetlaniu światłem o długości fali 320 nm.



Wykres 57. Zależność intensywności luminescencji przed i po procesie polimeryzacji dla sensora K128 w monomerze TMPTA/MERCAPTO w trakcie fotopolimeryzacji tiol-en przy naświetlaniu światłem o długości fali 320 nm.

Przykład 6. Badania związków kompleksowych europu(III) w celu określenia ich przydatności do roli ko-inicjatorów w systemach inicjujących procesy fotopolimeryzacji kationowej, rodnikowej oraz tiol-en.

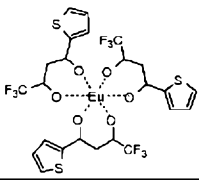
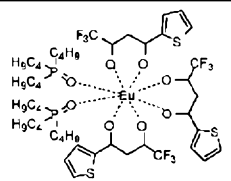
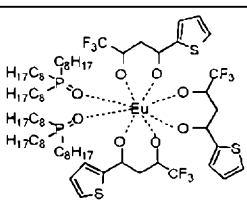
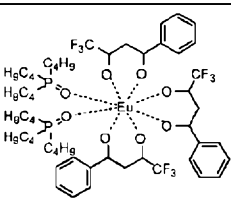
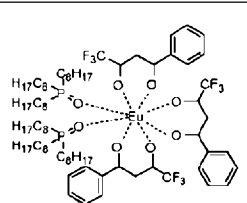
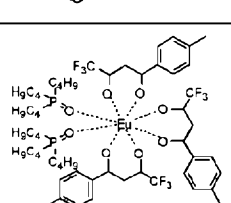
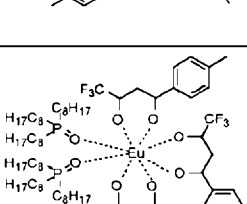
W celu określenia przydatności związków kompleksowych europu(III) do roli ko-inicjatorów w procesach fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej i hybrydowej (w tym tiol-en), przeprowadzono badania elektrochemiczne oraz spektroskopowe.

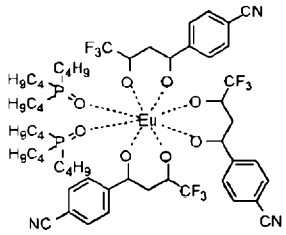
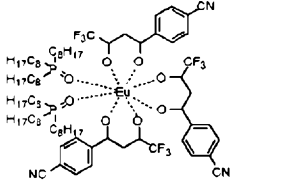
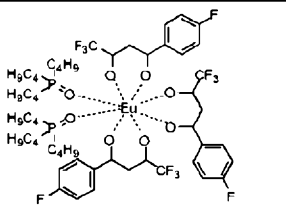
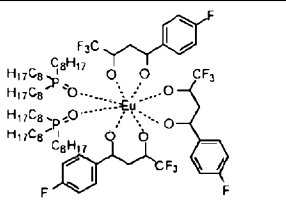
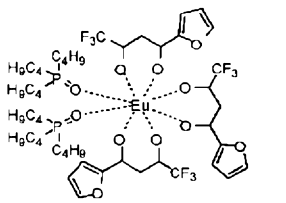
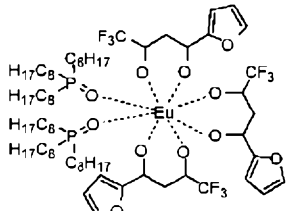
Ze względu na mechanizm tworzenia centrów aktywnych (kationorodników i/lub rodników) w trakcie procesu fotopolimeryzacji, system fotoinicjujący zawierający w swym składzie ko-inicjator (stanowiący donor elektronu) oraz sól oniową zakwalifikowany może być do systemów fotoinicjujących wykazujących tzw. procesy fotoredox. W przeciwieństwie do inicjatorów jednoskładnikowych, w których zachodzą procesy bezpośredniego foto-rozszczepienia wiązań rozpadających się pod wpływem światła UV, działanie systemów fotoinicjujących polega na foto-indukowanym procesie przeniesienia elektronu pomiędzy ko-inicjatorem pełniącym rolę także absorbera promieniowania (stanowi on donor elektronu – w przypadku niniejszego wynalazku są to wybrane związki kompleksowe europu(III)) oraz solą oniową, natomiast czynniki inicjujące polimeryzację (rodniki, rodnikokationy, protony lub kationy) powstają w wyniku reakcji następujących po procesie przeniesienia elektronu. W systemie inicjującym wykorzystujących 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 pozostanie wyzwaniem. W związku z powyższym, nadrzędnym celem badawczym było zaprojektowanie i synteza innowacyjnych absorberów promieniowania, zdolnych do efektywnego uczestnictwa w procesie fotoredox i gwarantujących otrzymanie uniwersalnych systemów inicjujących wszystkie typy fotopolimeryzacji. W procesach fotoredox, w których 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-ene 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 europu(III). Dodatkowo istotnym parametrem określającym przydatność molekuł w systemie fotoinicjującym działającym według mechanizmu utleniającego jest energia swobodna przeniesienia elektronu (ΔG_{et}) między poszczególnymi składnikami systemu fotoinicjującego. Proces ten musi być termodynamicznie dozwolony, dlatego też wartość (ΔG_{et}) wyznaczona z równania Rehma-Wellera musi posiadać wartość

ujemną. W związku z powyższym wyliczono także wartości parametru (ΔG_{et}). W celu wyznaczenia zmiany entalpii Gibbsa towarzyszącej przeniesieniu elektronu w badanych związkach wykonano pomiary potencjałów utlenienia tych związków metodą voltamperometrii cyklicznej oraz zbadano widma emisji i wzbudzenia za pomocą spektrofлуorymetru Quanta Master™ 40 produkcji PTI.

Tabela 9. Struktura, właściwości elektrochemiczne i termodynamiczne stosowanych ko-inicjatorów.

Numer	Struktura	E_{00} [kJ [*] mol ⁻¹]	$E_{1/2}$ [V] ^{a)}	ΔG_{et} ^{b)} [eV] [kJ [*] mol ⁻¹]
K30 Eu(TTA)₃		194,8	2,20	0,39
				37,19
K35 Eu(TTA)₃(TBPO)₂		194,8	1,43	-0,39
				-37,80
K31 Eu(TTA)₃(TOPO)₂		194,8	1,08	-0,74
				-71,45
K121 Eu(BTA)₃(TBPO)₂		194,8	1,09	-0,73
				-70,17
K120 Eu(BTA)₃(TOPO)₂		194,8	1,00	-0,82
				-78,69
K131 Eu(MBTA)₃(TBPO)₂		194,8	1,01	-0,81
				-78,47
K130 Eu(MBTA)₃(TOPO)₂		194,8	1,04	-0,78
				-75,41

Numer	Struktura	E_{00} [kJ*mol ⁻¹]	$E_{1/2}$ [V] ^{a)}	$\Delta G_{et}^{b)}$ [eV] [kJ*mol ⁻¹]
K127 Eu(CBTA)₃(TBPO)₂		194,8	1,11	-0,71
				-68,49
K126 Eu(CBTA)₃(TOPO)₂		194,8	1,00	-0,82
				-79,10
K129 Eu(FBTA)₃(TBPO)₂		194,8	1,07	-0,75
				-72,30
K128 Eu(FBTA)₃(TOPO)₂		194,8	0,98	-0,84
				-80,63
K125 Eu(FTA)₃(TBPO)₂		194,8	1,02	-0,80
				-77,13
K124 Eu(FTA)₃(TOPO)₂		194,8	1,00	-0,82
				-78,93

^{a)} potencjały półfali utlenienia dla donora elektronu, - wyznaczone w MeCN (**Wykres 58**).

^{b)} obliczone przy użyciu równania Rehma-Wellera: $\Delta G_{et} = F[E_{ox}(D/D^+) - E_{red}(A^-/A)] - Zc2/ea - E_{00}$

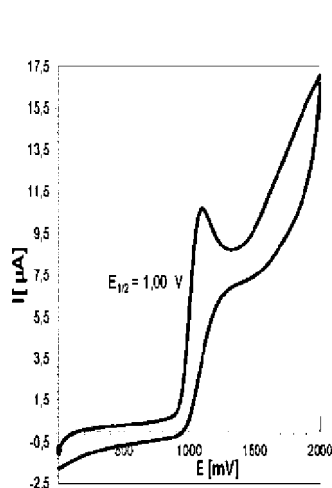
$E_{ox}(D/D^+)$ – potencjał utlenienia donora elektronów

$E_{red}(A^-/A) = -0.2$ V dla soli diarylojodoniowej - potencjał redukcji akceptora elektronów ((28)

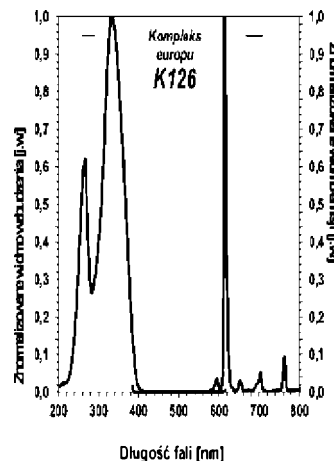
Bachofner HE, Beringer FM, Meites L. *J. Am. Chem. Soc.* 1958;80:4269)

E_{00} – energia przejścia 00 wyznaczona na podstawie widm wzbudzenia i emisji luminescencji (**Wykres 59**).

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 58. Woltamogram (krzywa zależności prądu od napięcia polaryzującego) utleniania związku kompleksowego K126, na podstawie którego wyznaczano potencjał półfali.

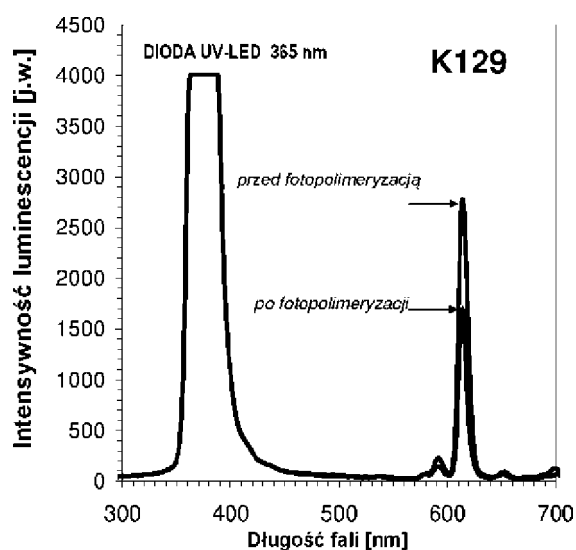


Wykres 59. Widma wzbudzenia i emisji dla związku kompleksowego K126, przy wykorzystaniu których wyznaczano energię przejścia 00.

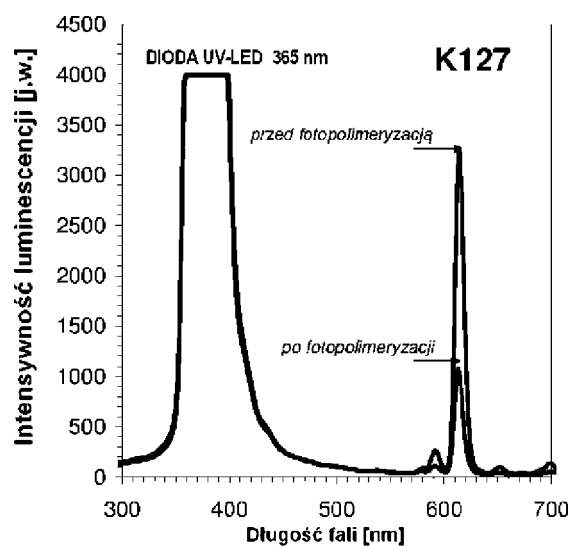
Elektrolitem podstawowym był heksafluorofosforan tetrabutylamonowy (0,1 M). Wyniki badań i obliczeń zestawiono w **Tabeli 9**. Obliczone ujemne wartości ΔG_{et} wskazują, że proces przeniesienia elektronu w badanych układach związków kompleksowy europu(III) – sól oniową jest termodynamicznie dozwolony.

A. Fotoinicjacja polimeryzacji kationowej łańcuchowej monomeru winylowego – badania kinetyczne metodą FPT

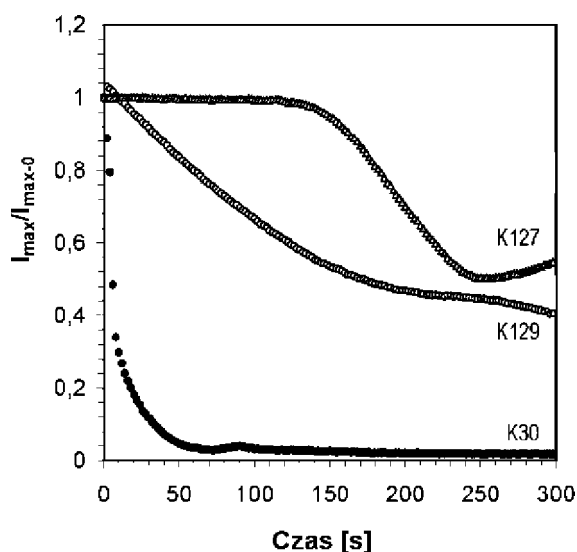
Przeprowadzono badania fotopolimeryzacji kationowej eteru diwinylowego glikolu trietylenowego (TEGDVE), jako fotoinicjator zastosowano handlowo dostępną sól jodoniową w postaci heksafluorofosforanu difenylojodoniowego (HIP w ilości 1% wag.) oraz związku kompleksowego europu(III) dodane w ilości 0,1% wag. do badanego układu, które pełniły rolę ko-inicjatora przy naświetlaniu światłem o długości fali UV-LED o $\lambda_{max} = 365$ nm (źródło światła UVLAB 365 nm o mocy nominalnej na wyjściu 0,4W przy zastosowaniu 10% mocy nominalnej źródła światła). Kroplę kompozycji umieszczano pomiędzy szkiełkami mikroskopowymi (Thermo Scientific) rozdzielonymi przekładkami o grubości rzędu 0,1 mm, utrzymywanymi w stałej odległości za pomocą ściskaczy. W ten sposób uzyskiwano próbki cienkowarstwowe o grubości około 0,1 mm gotowe do pomiaru. Wszystkie próbki naświetlane światłem o długości fali 365 nm utworzyły warstwę polimeru. Na uwagę zasługuje fakt, iż stosowany w kompozycji inicjator w postaci soli difenylojodoniowej (HIP) nie absorbuje promieniowania o długości fali 365 nm. Dlatego też kompozycje na bazie soli heksafluorofosforanu difenylojodoniowego (HIP) w monomerze winylowym TEGDVE nie ulegały utwardzeniu z utworzeniem warstwy filmu polimerowego przy zastosowaniu źródła światła UV o długości fali 365 nm. Dopiero dodanie do takiej kompozycji ko-inicjatora w postaci związku kompleksowego europu(III) gwarantowało powstanie utwardzonego filmu polimerowego przy naświetlaniu światłem o długości fali 365 nm.



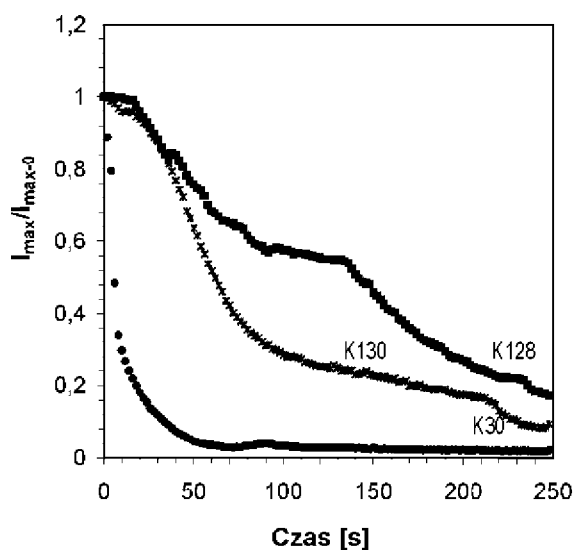
Wykres 60. Zależność intensywności luminescencji przed i po procesie fotopolimeryzacji dla przykładowego ko-inicjatora K129 w monomerze TEGDVE w trakcie fotopolimeryzacji kationowej przy naświetlaniu światłem o długości fali 365 nm.



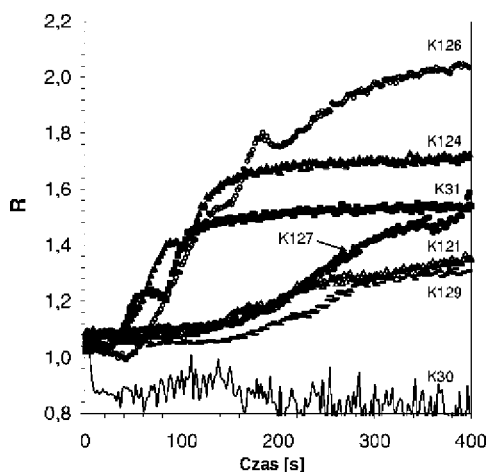
Wykres 61. Zależność intensywności luminescencji przed i po procesie fotopolimeryzacji przykładowego ko-inicjatora K127 w monomerze TEGDVE w trakcie fotopolimeryzacji kationowej przy naświetlaniu światłem o długości fali 365 nm.



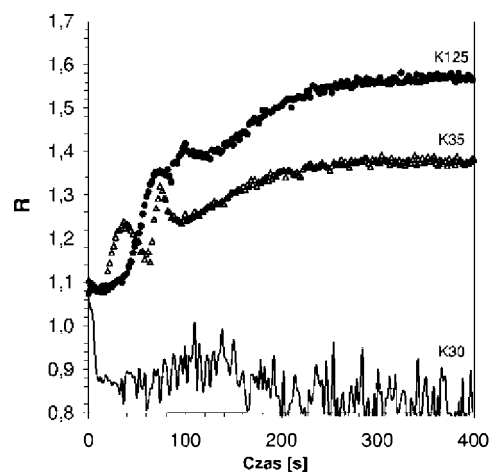
Wykres 62. Zależność od czasu parametru ($I_{\max}/I_{\max(0)}$) pochodzącego od emisji metalu dla przykładowych związków kompleksowych europu(III) w monomerze TEGDVE przy naświetlaniu światłem o długości fali 365nm.



Wykres 63. Zależność od czasu parametru ($I_{\max}/I_{\max(0)}$) pochodzącego od emisji metalu dla przykładowych związków kompleksowych europu(III) w monomerze TEGDVE przy naświetlaniu światłem o długości fali 365nm.



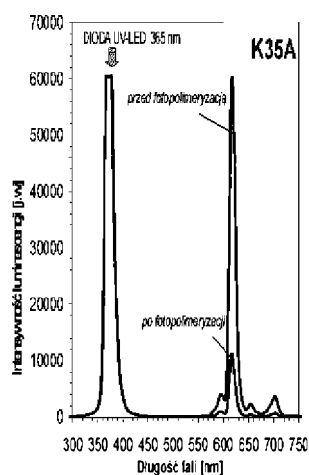
Wykres 64. Zależność parametru (R), pochodzącego od emisji metalu, od czasu dla przykładowych związków kompleksowych europu(III) w monomerze TEGDVE przy naświetlaniu światłem o długości fali 365nm.



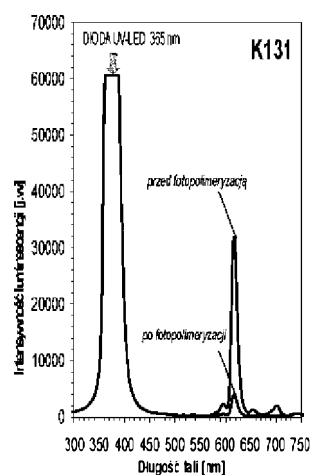
Wykres 65. Zależność parametru (R), pochodzącego od emisji metalu, od czasu dla przykładowych związków kompleksowych europu(III) w monomerze TEGDVE przy naświetlaniu światłem o długości fali 365nm.

B. Fotoinicjacja polimeryzacji rodnikowej – badania kinetyczne metodą FPT

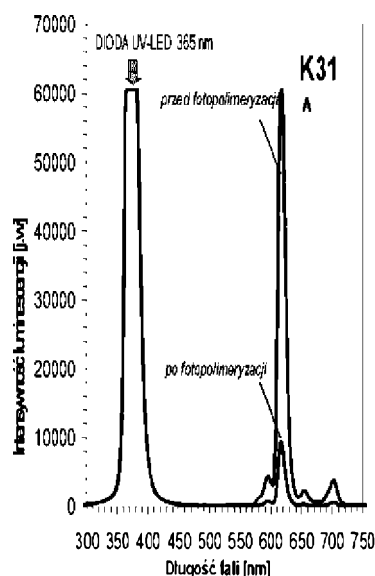
Sporządzano kompozycje związków kompleksowych europu(III) o stężeniu wagowym 0,1% oraz soli oniowej, którą w tym przypadku był heksafluorofosforan difenylojodoniowy (Alfa Aesar), o stężeniu $1,69 \cdot 10^{-2}$ [mol/dcm³] (1% wagowy), w monomerze akrylowym triakrylan trimetylopropanu (TMPTA) (Sigma Aldrich). Wszystkie wybrane do doświadczeń nowo opracowane systemy inicjujące sporządzone w oparciu o ko-inicjator, który stanowiły odpowiednie związki kompleksowe europu(III), oraz o sól oniową w postaci heksafluorofosforanu difenylojodoniowego, są zdolne do inicjacji fotopolimeryzacji rodnikowej pod wpływem naświetlania światłem ultrafioletowym ($\lambda_{\max} = 365$ nm), co obrazują **Wykresy 66 – 71**. Kompozycje poddawano naświetlaniu światłem o długości fali UV-LED o $\lambda_{\max} = 365$ nm (źródło światła UVLAB 365 nm o mocy nominalnej na wyjściu 0,4W przy zastosowaniu 50% mocy nominalnej źródła światła). W każdym przypadku otrzymano spolimeryzowaną warstwę monomeru akrylowego, co świadczy o synergistycznym działaniu pochodnych kompleksu europu(III) z solą oniową bez obecności tradycyjnego fotoinicjatora rodnikowego. Tym samym dowiedziono, że badane związki kompleksowe europu(III) objęte niniejszym zgłoszeniem w zestawieniu z solą oniową stanowią efektywnie działający system inicjujący polimeryzację rodnikową monomerów.



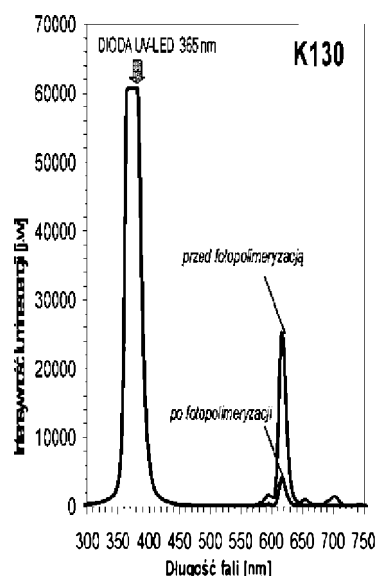
Wykres 66. Zależność intensywności luminescencji przed i po procesie fotopolimeryzacji przykładowego ko-inicjatora K35 w monomerze TMPTA w trakcie fotopolimeryzacji rodnikowej przy naświetlaniu światłem o długości fali 365 nm.



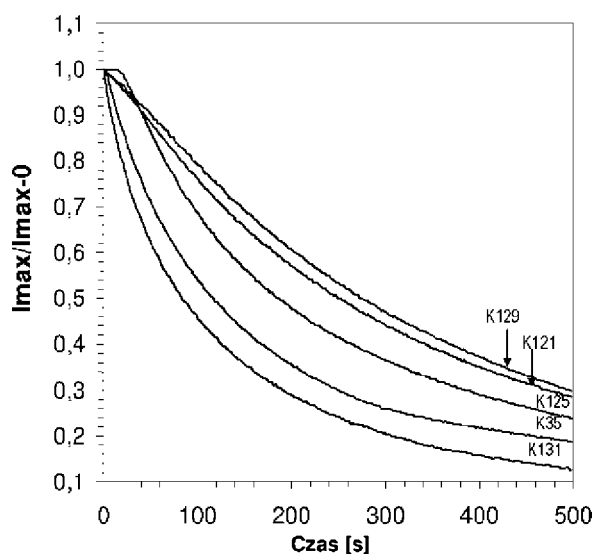
Wykres 67. Zależność intensywności luminescencji przed i po procesie fotopolimeryzacji przykładowego ko-inicjatora K131 w monomerze TMPTA w trakcie fotopolimeryzacji rodnikowej przy naświetlaniu światłem o długości fali 365 nm.



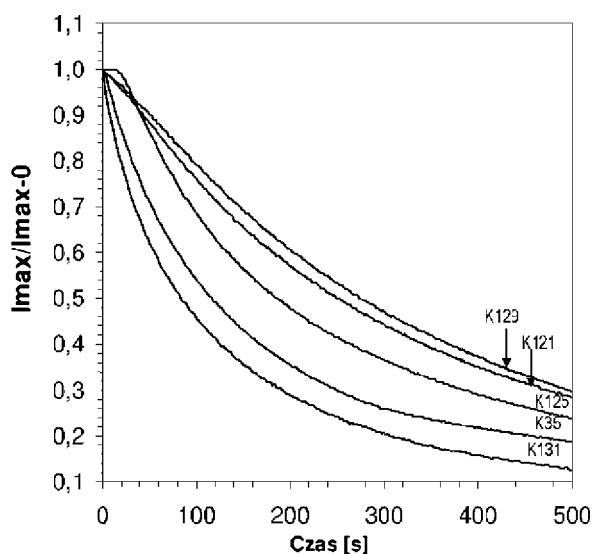
Wykres 68. Zależność intensywności luminescencji przed i po procesie fotopolimeryzacji przykładowego ko-inicjatora K31 w monomerze TMPTA w trakcie fotopolimeryzacji rodnikowej przy naświetlaniu światłem o długości fali 365 nm.



Wykres 69. Zależność intensywności luminescencji przed i po procesie fotopolimeryzacji przykładowego ko-inicjatora K130 w monomerze TMPTA w trakcie fotopolimeryzacji rodnikowej przy naświetlaniu światłem o długości fali 365 nm.



Wykres 70. Zależność od czasu parametru ($I_{\max}/I_{\max-0}$) pochodzącego od emisji metalu dla przykładowych związków kompleksowych europu(III) w monomerze TMPTA przy naświetlaniu światłem o długości fali 365 nm.



Wykres 71. Zależność od czasu parametru ($I_{\max}/I_{\max-0}$) pochodzącego od emisji metalu dla przykładowych związków kompleksowych europu(III) w monomerze TMPTA przy naświetlaniu światłem o długości fali 365 nm.

Przykład 7. Badanie kinetyki fotopolimeryzacji metodą photoDSC w celu określenia przydatności opracowanych kompleksów europu(III) do roli ko-inicjatorów w systemach inicjujących.

Podstawowym celem podjętych badań było ustalenie przydatności nowo opracowanych systemów fotoinicjujących zawierających opracowane związki kompleksowe europu(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:

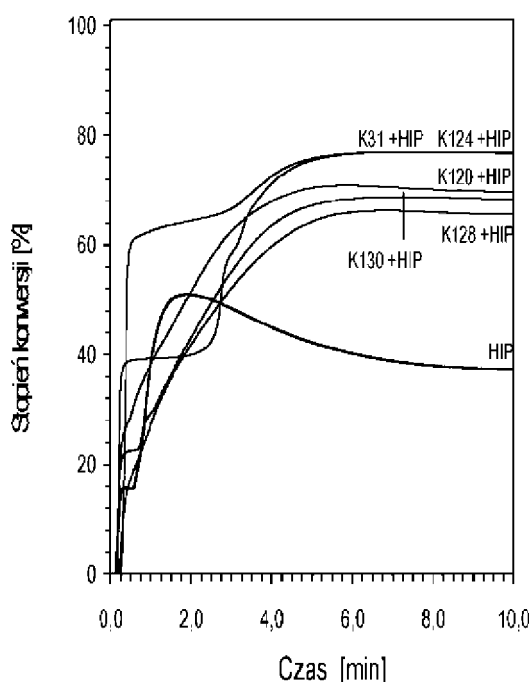
- kationowej eteru diwinylowego glikolu trietylenowego (TEGDVE, Sigma Aldrich).

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

Przygotowanie próbek do fotopolimeryzacji

Sporządzano kompozycje złożone ze związku kompleksowego europu(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 europu(III) w roli ko-inicjatora.

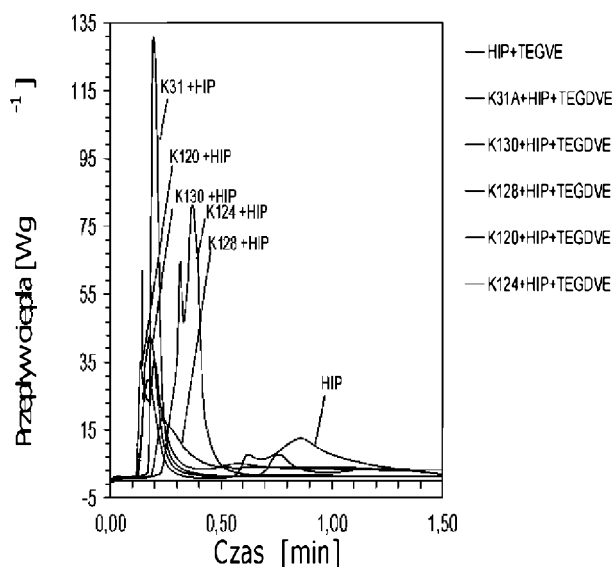
Wszystkie wybrane do doświadczeń nowe systemy fotoinicjujące opracowane w oparciu o ko-inicjator, którym były odpowiednie związki kompleksowe europu(III), oraz o sól oniową w postaci heksafluorofosforanu difenylojodoniowego, są zdolne do inicjacji fotopolimeryzacji kationowej pod wpływem światła o długości fali $\lambda = 365$ nm, co obrazują **Wykresy 72 – 75** oraz dane zawarte w **Tabeli 10**. Na podstawie przeprowadzonych badań porównawczych okazało się, że systemy fotoinicjujące złożone ze związków kompleksowych europu(III) i soli oniowej są niezwykle efektywne w inicjowaniu fotopolimeryzacji.



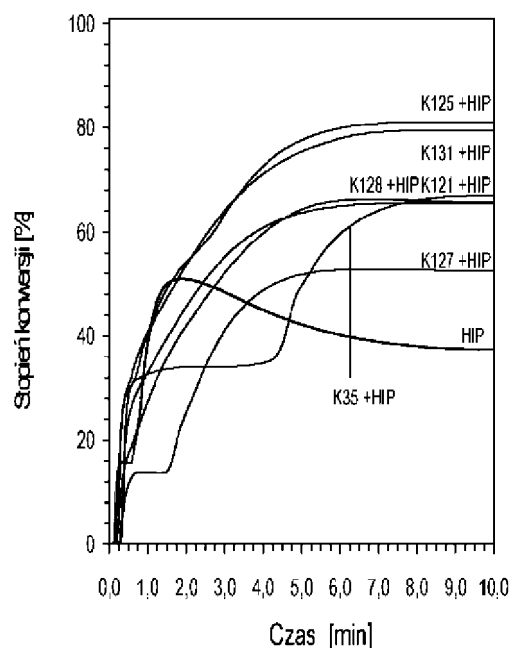
Wykres.72. Stopnie konwersji fotopolimeryzacji monomeru winylowego TEGDVE wyznaczone dla kompozycji złożonych z soli jodoniowej w postaci heksafluorofosforanu difenylojodoniowego (HIP) oraz otrzymanych związków kompleksowych europu(III) w roli ko-inicjatorów w trakcie fotopolimeryzacji przy naświetlaniu światłem o długości fali 365nm i mocy 50mW/cm².

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

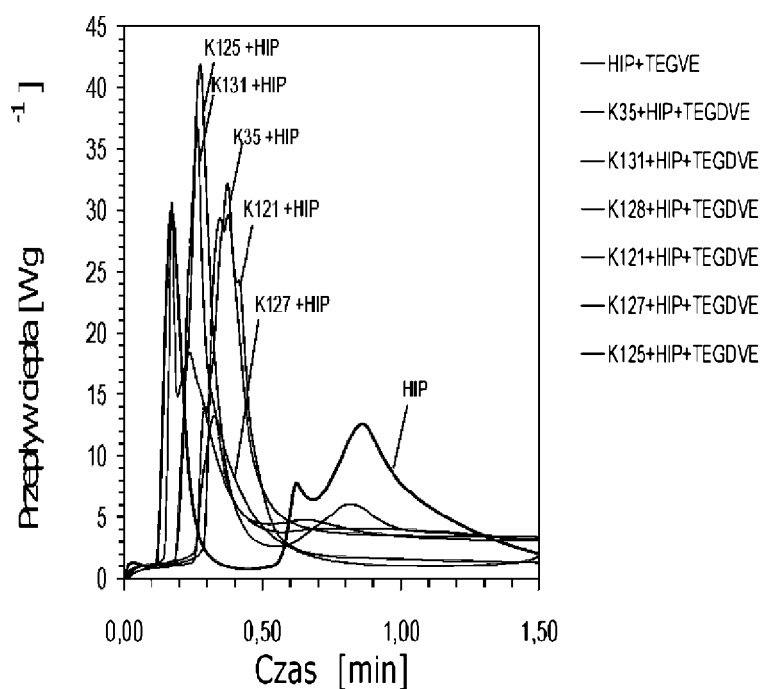
Numer związku	Heat flow max. – emisja ciepła max. ΔH_{max} [W/g]	Entalpia całkowita ΔH_{total} [J/g]	Max piku [s]	Czas indukcji [s]	Konwersja [%]
Próbka wzorcowa HIP+TEGDVE	29,96	325,14	10,2	7,2	50,90
LIGAND STABILIZUJĄCY - tlenek tributylfosfiny (TBPO)					
K35	32,18	582,02	22,26	14,88	66,94
K125	41,98	1211,26	16,56	11,88	81,16
K121	29,64	570,33	20,70	18,36	65,95
K127	13,22	459,38	19,56	16,20	52,83
K129	19,01	578,99	15,02	11,89	68,55
K131	36,69	690,50	15,84	9,24	79,47
LIGAND STABILIZUJĄCY - tlenek trioktylfosfiny (TOPO)					
K31	130,70	669,11	11,58	10,26	75,44
K124	81,30	668,52	36,60	14,28	76,88
K120	35,59	615,78	8,2	7,5	70,83
K130	42,90	597,13	10,56	8,1	68,78
K128	18,38	575,81	14,16	12,3	66,22



Wykres.73. 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 europu(III) w roli ko-inicjatorów w trakcie fotopolimeryzacji przy naświetlaniu światłem o długości fali 365nm i mocy 50mW/cm².



Wykres 74. Stopnie konwersji fotopolimeryzacji monomeru winylowego TEGDVE wyznaczone dla kompozycji złożonych z soli jodoniowej w postaci heksafluorofosforanu difenylojodoniowego (HIP) oraz otrzymanych związków kompleksowych europu(III) w roli ko-inicjatorów w trakcie fotopolimeryzacji przy naświetlaniu światłem o długości fali 365nm i mocy 50mW/cm².



Wykres 75. 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 europu(III) w roli ko-inicjatorów w trakcie fotopolimeryzacji przy naświetlaniu światłem o długości fali 365nm i mocy 50mW/cm².

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

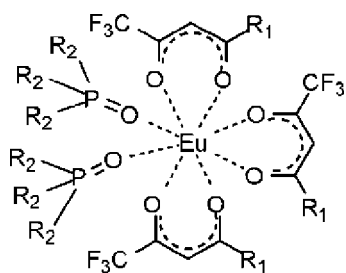
Wykaz literatury patentowej i niepatentowej cytowanej w opisie wynalazku pt.:

„Nowe systemy fotoinicjujące do procesów fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej, rodnikowej, tiol-en i hybrydowej, nowe związki kompleksowe europu(III) i zastosowania związków kompleksowych europu(III).”

1. Pączkowski J. *Fotochemia polimerów teoria i zastosowanie* Toruń **2003**;
2. Popielarz R., Neckers D.C., *Proceedings Rad. Tech.* **1996**, 271;
3. Hu S., Popielarz R., Neckers D.C. *Macromolecules* **1998**, 31, 4107;
4. Itagaki H., Horie K., Mitra I., *Progress in Polymer Science* **1990**, 15: 361–424;
5. Bosch P., Catalina F., Corrales T., Peinado C., *Chemistry European Journal* **2005**, 11: 4314–4325;
6. US 5955002;
7. WO9530890;
8. Pączkowski J., *Polimery* **2005**, 50: 520–529;
9. Strehmel B., Malpert J.H., Sarker A.M., Neckers D.C., *Macromolecules* **1999**, 32: 7476–7482;
10. Ortyl J., Sawicz- Kryniger K., Popielarz R., Galek M., *Przemysł Chemiczny*, **2010**, 12;
11. Ortyl J., Sawicz K., Popielarz R., *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2010**, 48, 4522–4528;
12. K.A. Rawlins, A.J. Lees, S.J. Fuerniss, K.I. Papathomas. *Chem. Mater.*, 8, 1540, **1996**;
13. A.J. Lees, *Coord. Chem. Rev.*, 177, 3, **1998**;
14. W. Wrighton, D.L. Morse. *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 998, **1974**;
15. P.J. Giordano, S.M. Fredericks, M.S. Wrighton, D.L. Morse. *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 2257; **1978**;
16. T.G. Kotch, A.J. Lees, S.J. Fuerniss, K.I. Papathomas. *Chem. Mater.*, 3, 24, **1991**;
17. CN102584870;
18. JPH04276755;
19. US6025112;
20. WO2011/069943;
21. P.418196;
22. CN103242354;
23. CN102898971;
24. Fluorescence Properties of Europium and Samarium β -Diketonates and their Use in Fluorimetry; H.G. Huang, K. Hiraki, Y. Nishikawa; Nippon Kagaku Kaishi, **1981**, 66–73;
25. Complex Formation of Europium with Thenoyltrifluoroacetone and Tri-n-octylphosphine Oxide in Micellar Solution of Nonionic Surfactant, T. Taketatsu, *Chemistry Letters*, **1981**, 1057–1058;
26. US5717217;
27. US5955002;
28. Bachofner HE, Beringer FM, Meites L. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**; 80: 4269.

Zastrzeżenia patentowe

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



(1),

w którym R_1 oznacza podstawnik wybrany spośród następujących: grupa fenylova, grupa 4-fluorofenylova, grupa 4-metylofenylova, grupa 4-cyjanofenylova, grupa 2-tienylova, grupa 2-furylova; R_2 oznacza podstawnik wybrany spośród następujących: grupa butylova, grupa oktylova.

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 europu(III):

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

tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-furylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylfosfiny)europ(III);

tris[4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylfosfiny)europ(III);

tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-metylofenylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylfosfiny)europ(III);

tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-cyjanofenylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylfosfiny)europ(III);

tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-fluorofenylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylfosfiny)europ(III);

tris[4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)europ(III);

tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-metylofenylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylfosfiny)europ(III);

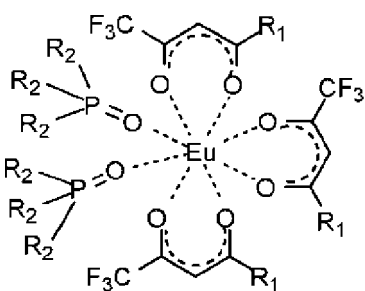
tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-cyjanofenylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylfosfiny)europ(III);

tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-fluorofenylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylfosfiny)europ(III);

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

tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-furylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)europ(III).

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



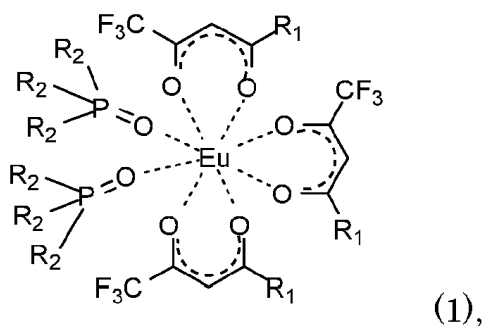
(1),

w którym R_1 oznacza podstawnik wybrany spośród następujących: grupa fenylova, grupa 4-fluorofenylova, grupa 4-metylofenylova, grupa 4-cyjanofenylova, grupa 2-tienylova, grupa 2-furylova; R_2 oznacza podstawnik wybrany spośród następujących: grupa butylova, grupa oktylova,

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'-izopropylodifenylo-

lojodoniowego, heksafluorofosforanu 4,4'-dimetylodifenylojodoniowego, tetrakis pentafluorofenyloboranu 4-metylo-4'-izopropylodifenylojodoniowego, sole sulfoniowe wybrane spośród heksafluorofosforanu trifenylsulfoniowego i heksafluoroantymonianu trifenylsulfoniowego.

4. Zastosowanie według zastrz. 3, **znamiennie tym**, że jako ko-inicjatory w systemach fotoinicjujących stosuje się związki kompleksowe europu(III) wybrane spośród następujących:
 - tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylfosfiny)europ(III),
 - tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-furylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylfosfiny)europ(III),
 - tris[4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylfosfiny)europ(III),
 - tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-metylofenylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylfosfiny)europ(III);
 - tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-cyjanofenylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylfosfiny)europ(III);
 - tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-fluorofenylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylfosfiny)europ(III);
 - tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)bis(tlenek trioktylofosfiny)europ(III);
 - tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-metylofenylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)europ(III);
 - tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-cyjanofenylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)europ(III);
 - tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-fluorofenylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)europ(III);
 - tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)europ(III);
 - tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-furylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)europ(III);
5. Nowe związki kompleksowe europu(III) o wzorze ogólnym (1)

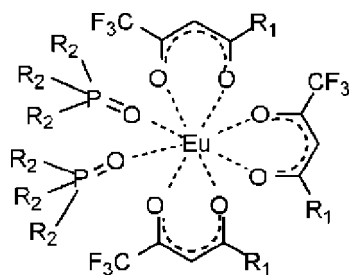


w którym R₁ oznacza podstawnik wybrany spośród następujących: grupa fenylowa, grupa 4-fluorofenylowa, grupa 4-metylofenylowa, grupa 4-cyjanofenylowa, grupa 2-tienylowa, grupa 2-furylowa; R₂ oznacza podstawnik wybrany spośród następujących: grupa butylowa, grupa oktylowa

z wyjątkiem następującej grupy związków:

- tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylfosfiny)europ(III),
 - tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-furylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylfosfiny)europ(III),
 - tris[4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylfosfiny)europ(III),
 - tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-furylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)europ(III),
 - tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)europ(III),
 - tris[4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)europ(III).
6. Związki kompleksowe europu(III) według zastrz. 5 wybrane spośród następujących:
 - tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-metylofenylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylfosfiny)europ(III),
 - tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-metylofenylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)europ(III),
 - tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-cyjanofenylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylfosfiny)europ(III),
 - tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-cyjanofenylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)europ(III),
 - tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-fluorofenylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylfosfiny)europ(III),
 - tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-fluorofenylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)europ(III).

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



(1),

w którym R_1 oznacza podstawnik wybrany spośród następujących: grupa fenyłowa, grupa 4-fluorofenyłowa, grupa 4-metylofenyłowa, grupa 4-cyjanofenyłowa, grupa 2-tienyłowa, grupa 2-furyłowa; R_2 oznacza podstawnik wybrany spośród następujących: grupa butylowa, grupa oktyłowa

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

8. Zastosowanie według zastrz. 7, **znamiennie tym**, że jako luminescencyjne sondy molekularne stosuje się związki kompleksowe europu(III) wybrane spośród następujących:

tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylofosfiny)europ(III),

tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-furylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylofosfiny)europ(III),

tris[4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylofosfiny)europ(III),

tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-furylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)europ(III),

tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)europ(III),

tris[4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)europ(III),

tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-metylofenylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylofosfiny)europ(III),

tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-metylofenylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)europ(III),

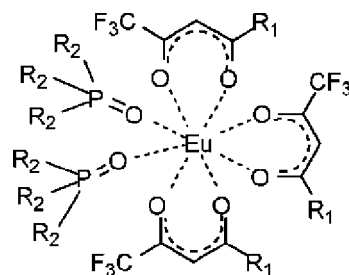
tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-cyjanofenylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylofosfiny)europ(III),

tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-cyjanofenylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)europ(III),

tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-fluorofenylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylofosfiny)europ(III),

tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-fluorofenylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)europ(III).

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



(1),

w którym R_1 oznacza podstawnik wybrany spośród następujących: grupa fenyłowa, grupa 4-fluorofenyłowa, grupa 4-metylofenyłowa, grupa 4-cyjanofenyłowa, grupa 2-tienyłowa, grupa 2-furyłowa; R_2 oznacza podstawnik wybrany spośród następujących: grupa butylowa, grupa oktyłowa,

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

10. Zastosowanie według zastrz. 9, **znamiennie tym**, że jako luminescencyjne sensory molekularne stosuje się związki kompleksowe europu(III) wybrane spośród następujących:

tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylofosfiny)europ(III),

tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-furylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylofosfiny)europ(III),

tris[4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylfosfiny)europ(III),
tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-furylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)europ(III),
tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)europ(III),
tris(4,4,4-trifluoro-1-fenylobutano-1,3-dioniano)bis(tlenek trioktylofosfiny)europ(III),
tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-metylofenylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylfosfiny)europ(III),
tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-metylofenylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)europ(III),
tris(4,4,4-trifluoro-1-(4-cyjanofenylo)butano-1,3-dioniano)bis(tlenek tributylfosfiny)europ(III),
tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-cyjanofenylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)europ(III),
tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-fluorofenylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek tributylfosfiny)europ(III),
tris[4,4,4-trifluoro-1-(4-fluorofenylo)butano-1,3-dioniano]bis(tlenek trioktylofosfiny)europ(III).