

STRESZCZENIE

Rozprawa doktorska przybliży podstawowe zagadnienia związane z budową i chemią porfiryńowych kompleksów lantanowców(III) oraz ich luminescencją. Zawiera aktualny stan wiedzy z obszaru luminescencyjnego oznaczania stężenia tlenu oraz wykorzystanie do tego celu w/w kompleksów.

Realizując podstawowe cele pracy, opracowano nową, szybką i wydajną metodę otrzymywania porfiryńowych kompleksów Lu(III). Związkiem modelowym przy optymalizacji metody była znana *mezo*-tetrafenyloporfiryra (TPP), dająca kompleks lutetu(III) – [Lu-TPP]Cl. Zbadano: (i) wpływ rozpuszczalników na wydajność reakcji (dimetyloformamid, 1,2,4-trichlorobenzen, imidazol, sulfolan, mieszanina CHCl₃/MeOH) oraz (ii) wpływ temperatury i czasu reakcji. W zoptymalizowanych warunkach opracowanych dla [Lu-TPP]Cl (sulfolan, 285°C, 0.5 h; wydajność: 88%), otrzymano pochodne [Lu-TPP]Cl z wykorzystaniem ligandów porfiryńowych zawierających dodatkowe podstawniki w pierścieniach fenylowych. Ponadto, zmodyfikowano metodę syntezy [Lu-TPP]Cl w 1,2,4-trichlorobenzenu i przeprowadzono odpowiednią reakcję pod ciśnieniem w temperaturze 285°C – powyżej temperatury wrzenia rozpuszczalnika (TCB, 285°C, 9 h; wydajność: 29%). Zaletą tej zmodyfikowanej metody jest łatwe wyodrębnienie produktu z mieszaniny poreakcyjnej i możliwość odzyskania niemal całej nieprzereagowanej porfiryry. Otrzymanie [Lu-TPP]Cl oraz jego nowych pochodnych zostało potwierdzone za pomocą pomiarów MS, ¹H NMR i UV-Vis. Zbadano również ich luminescencję i czas życia fosforescencji.

Wykonano ocenę serii porfiryńowych kompleksów lantanowców(III), obejmującą rodzaj jonu metalu (Lu³⁺ lub Gd³⁺) i rodzaj ligandu porfiryńowego (β -podstawiony, *mezo*-podstawiony lub β,β -benzo-skondensowany), pod kątem zastosowania tych związków w luminescencyjnym oznaczaniu stężenia tlenu. W tym celu zmierzono widma fluorescencji, fosforescencji oraz wyznaczono kwantową wydajność odpowiednich emisji i czas życia fosforescencji roztworów badanych metaloporfiryń w 25°C i -196°C. Otrzymane wyniki sugerują możliwość wykorzystania porfiryńowych kompleksów Lu(III) i Gd(III) w wewnątrznie kalibrowanym luminescencyjnym oznaczaniu stężenia tlenu. Ten nowy sposób oznaczania stężenia tlenu obejmuje jednoczesną obserwację czerwonej fluorescencji S₁ → S₀ (niezależnej od tlenu i temperatury) oraz czulej na tlen fosforescencji T₁ → S₀ w zakresie NIR. Obydwa typy emisji (fluorescencja i fosforescencja) są generowane przez pojedynczy porfiryńowy kompleks lantanowca(III).

Otrzymano nowy luminescencyjny materiał sensorowy na bazie kompleksu europ(III)-{tris(tiofenotrifluoroacetoniano)-[dianty(2,3-dimetylo-1-fenyl-3-pirazolin-5-ono)-propylometan]} (Eu-(tta)₃-dapm) w warstwie trójoctanu celulozy (CTA). Zbadano wpływ temperatury w zakresie 25–75°C na intensywność i czas życia luminescencji kompleksu.

Materiał sensorowy wykazuje odwracalność odpowiedzi luminescencyjnej oraz bardzo dobrą czułość na temperaturę ($\sim 9 \mu\text{s}/\text{deg}$). Trójoctan celulozy stanowi biogodną matrycę polimerową odpowiednią dla kompleksu $\text{Eu}-(\text{tta})_3\text{-dapm}$ jako luminoforu, ponieważ zapewnia ona niezakłóconą luminescencję kompleksu. Materiał ten może zostać wykorzystany samodzielnie do pomiaru temperatury lub potencjalnie w parze z luminoforem czułym na tlen na bazie zsyntezowanych porfiryńowych kompleksów $\text{Lu}(\text{III})$, celem jednoczesnego pomiaru temperatury i stężenia tlenu.