

AKADEMIA IM. JANA DŁUGOSZA W CZĘSTOCHOWIE



Wydział Matematyczno-Przyrodniczy

Dziedzina nauk chemicznych

Dyscyplina chemia

Bartosz Kalota

**Synteza i badania spektroskopowe wybranych
związków kompleksowych lantanowców(III)
do luminescencyjnego oznaczania tlenu i temperatury**

Rozprawa doktorska

Promotor: *prof. dr hab. Mikhail Tsvirko*

Promotor pomocniczy: *dr Agnieszka Mikus-Ostrowska*

Częstochowa, 2017

*„Nauczyłam się, że droga postępu
nie jest ani szybka, ani łatwa.”*

~ Maria Skłodowska-Curie

PODZIĘKOWANIA

Pragnę złożyć serdeczne podziękowania:

- Promotorowi, **prof. dr hab. Mikhailowi Tsvirko** z Instytutu Chemii, Ochrony Środowiska i Biotechnologii (IChOŚiB) Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie (AJD), za współpracę rozpoczętą jeszcze na studiach licencjackich, ukazanie mi piękna luminescencji, warunki pracy rozwijające kreatywność i samodzielność oraz za opiekę merytoryczną nad częścią spektrofotometryczną i luminescencyjną niniejszej rozprawy,
- Promotorowi pomocniczemu, **dr Agnieszce Mikus-Ostrowskiej** z Zakładu Syntezy Organicznej Uniwersytetu Przyrodniczo-Humanistycznego w Siedlcach, za sprawowaną opiekę nad wykonywaną przeze mnie pracą w niniejszym Zakładzie związaną z otrzymaniem, doczyszczaniem i identyfikacją struktur porfiryńowych kompleksów lutetu(III),
- Kierownikowi w/w Zakładu, **prof. dr hab. inż. Stanisławowi Ostrowskiemu**, za stworzenie miłej atmosfery pracy oraz cenne konsultacje,
- **prof. dr hab. Konstantinowi N. Solovyovi** z Instytutu Fizyki Państwowej Akademii Nauk Białorusi w Mińsku za udostępnienie kilku porfiryńowych kompleksów lutetu(III) i gadolinu(III) do badań luminescencyjnych,
- **dr Valerijowi N. Knuykshto** z w/w Instytutu za pomoc przy wykonywaniu części pomiarów.

Następnie, chciałbym podziękować:

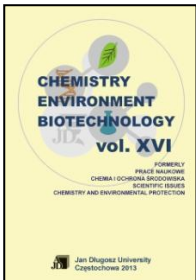
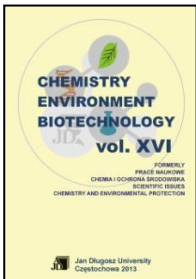
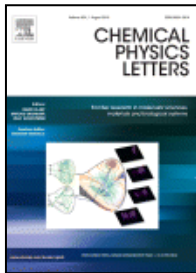
- **mgr Beacie Girek, dr Tomaszowi Girek, mgr Agnieszce Folentarskiej, mgr Magdalenie Pyzalskiej i mgr Damianowi Kulawikowi** z IChOŚiB AJD za wszelką okazaną pomoc w laboratorium,
- **mgr Mateuszowi Kozakowi**, z którym współpracowałem w początkowej fazie badań,
- **dr hab. Bernardowi Marciniakowi, prof. AJD** z IChOŚiB AJD oraz **dr Stanisławowi Tkaczykowi** z Instytutu Fizyki AJD za cenne konsultacje techniczne.

Wreszcie, specjalne podziękowania dla mojej narzeczonej, **mgr Barbary Szymczyk**, oraz dla moich rodziców, **Małgorzaty i Zdzisława Kalota**, za emocjonalne i finansowe wsparcie oraz bardzo dużą wyrozumiałość.

Na kilku kolejnych stronach zawarty jest spis publikacji stanowiących wspomnienie ludzi, z którymi miałem ogromną przyjemność współpracować. Każda publikacja ma swoją historię i przynosi satysfakcję z ogłoszenia jej drukiem. Serdecznie dziękuję wszystkim za życzliwą współpracę.

DOROBEK NAUKOWY DOTYCZĄCY DOKTORATU

Artykuły naukowe:

1.  **B. Kalota, M. Tsvirko**
Technologia pojedynczo, podwójnie i potrójnie luminoforowych sensorów luminescencyjnych (1): Materiały i zastosowanie
Chemistry Environment Biotechnology, **2013**, 16, 17–54.
Praca przeglądowa
2.  **B. Kalota, M. Tsvirko**
Technologia pojedynczo, podwójnie i potrójnie luminoforowych sensorów luminescencyjnych (2): Metody kalibracji i separacji sygnałów
Chemistry Environment Biotechnology, **2013**, 16, 55–72.
Praca przeglądowa
3.  **M. Kozak, B. Kalota, S. Tkaczyk, M. Tsvirko**
Luminescent temperature sensor material based on an Eu(III) β -diketonate complex incorporated into cellulose triacetate
Journal of Applied Spectroscopy, **2014**, 81, 678–683.
4.  **B. Kalota, M. Tsvirko**
Fluorescence and phosphorescence of lutetium(III) and gadolinium(III) porphyrins for the intratracheal oxygen sensing
Chemical Physics Letters, **2015**, 634, 188–193.
5.  **B. Kalota, A. Mikus, S. Ostrowski**
Synthesis of lutetium(III)-porphyrin complexes: Old problems and new excellent conditions found
New Journal of Chemistry, **2016**, 40, 9899–9902.

Komunikaty konferencyjne:

1. **B. Kalota**, A. Mikus, V.N. Knuykshto, M. Tsvirko, S. Ostrowski, **Właściwości luminescencyjne kompleksów lutetu z 5,10,15,20-tetrafenyloporfiryńną oraz jej pochodnymi**, I Ogólnopolskie Forum Chemii Nieorganicznej (OFCN), Uniwersytet Jagielloński, 06–08.12.2012, s. 105 (poster).
2. **B. Kalota**, A. Mikus, V.N. Knuykshto, M. Tsvirko, S. Ostrowski, **Synthesis and photophysical properties of lutetium complexes of 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin and its derivatives**, PhoBiA Annual Nanophotonics International Conference (PANIC 4th ed.), Politechnika Wrocławska, 23–25.04.2013, s. 79–80 (komunikat ustny).
3. **B. Kalota**, A. Mikus, M. Tsvirko, S. Ostrowski, **Optymalizacja syntezy kompleksu lutetu(III) 5,10,15,20-tetrafenyloporfiryńny (i pochodnych) w sulfolanie**, 56. Zjazd Naukowy PTChem i SITPChem, Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny w Siedlcach, 16–20.09.2013, s. 182 (poster).
4. **B. Kalota**, M. Tsvirko, **Molecular π - π fluorescence and phosphorescence of lutetium(III) and gadolinium(III) porphyrins**, Symposium on Photoactive Synthetic Materials & PhoBiA Annual Nanophotonics International Conference (SPASM & PANIC 5th ed.), Politechnika Wrocławska, 27–30.04.2014, s. 102 (poster).
5. **B. Kalota**, M. Tsvirko, **Efektywność molekularnej π - π fosforescencji i fluorescencji porfiryńowych kompleksów lutetu(III) i gadolinu(III)**, 57. Zjazd Naukowy PTChem i SITPChem, Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie, 14–18.09.2014, s. 301 (poster).
6. **B. Kalota**, M. Tsvirko, **Fluorescence and phosphorescence of lutetium(III) and gadolinium(III) porphyrins for the intraratiometric oxygen sensing**, PhoBiA Annual Nanophotonics International Conference (PANIC 6th ed.), Politechnika Wrocławska, 20–23.04.2015, s. 28 (komunikat ustny).
7. **B. Kalota**, M. Tsvirko, **Lanthanide porphyrins in luminescence-based oxygen sensing**, PhoBiA Annual Nanophotonics International Conference (PANIC 7th ed.), Politechnika Wrocławska, 18–20.04.2016, s. 46 (komunikat ustny).
8. M. Kozak, **B. Kalota**, S. Tkaczyk, M. Tsvirko, **A novel luminescence-based temperature sensor material based on an Eu(III) β -diketonate complex incorporated into cellulose triacetate film**, 6th International Conference of Biophysics Students, Uniwersytet Jagielloński, 19–21.05.2017, s. 15 (komunikat ustny).

INNE ARTYKUŁY NAUKOWE I KOMUNIKATY KONFERENCYJNE

1. M. Tsvirko, **B. Kalota**, *Luminescencyjne sensory tlenu, ciśnienia i temperatury*, *Wiadomości Chemiczne*, **2011**, 65, 1069–1097 (praca przeglądowa).
 2. M. Tsvirko, S. Tkaczyk, M. Kozak, **B. Kalota**, *Luminescent temperature sensor based on $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ incorporated into chitosan*, *Functional Materials*, **2013**, 20, 127–132.
 3. **B. Kalota**, M. Kozak, S. Tkaczyk, M. Tsvirko, *Określanie temperatury na podstawie luminescencji $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ w warstwie chitozanu*, *Forum Młodych Nauki*, **2013**, 8-9, 47–55.
-
4. M. Tsvirko, **B. Kalota**, *Oxygen, pressure and temperature luminescent sensors*, *PhoBiA Annual Nanophotonics International Conference (PANIC 2nd ed.)*, Politechnika Wrocławska, 25–27.05.2011, s. 48 (komunikat ustny).
 5. M. Tsvirko, S. Tkaczyk, M. Kozak, **B. Kalota**, *Temperature-sensitive luminescence of europium(III) and ruthenium(II) complexes in chitosan films*, *PhoBiA Annual Nanophotonics International Conference (PANIC 3rd ed.)*, Politechnika Wrocławska, 25–27.04.2012, s. 46–47 (komunikat ustny).
 6. M. Tsvirko, S. Tkaczyk, M. Kozak, **B. Kalota**, *Luminescent temperature biosensor based on ruthenium(II) complex in chitosan film*, *1st International Conference of Biophysics Students (ICBS)*, Uniwersytet Jagielloński, 18–20.05.2012, s. 25 (komunikat ustny).
 7. **B. Kalota**, M. Kozak, S. Tkaczyk, M. Tsvirko, *Określanie temperatury na podstawie luminescencji $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ w warstwie chitozanu*, *Forum Młodych Nauki (FMN)*, Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie, 15.06.2012, s. 7 (komunikat ustny).
 8. M. Tsvirko, S. Tkaczyk, M. Kozak, **B. Kalota**, *Luminescent temperature sensor based on $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ incorporated into chitosan*, *XVIIIth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (ISPCS)*, Uniwersytet im. Iwana Franki we Lwowie, 12–15.09.2012, s. 25 (komunikat ustny).
Przyznana nagroda: „*The Best Presentation Award*”.
 9. S. Ostysz, A. Mikus, P. Wyrębek, **B. Kalota**, S. Ostrowski, *Polinitro-podstawione porfiryny w pozycjach β – zestaw atrakcyjnych półproduktów w syntezie i ciekawych modeli w badaniach fizykochemicznych*, 56. Zjazd Naukowy PTChem i SITPChem, Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny w Siedlcach, 16–20.09.2013, s. 182–183 (poster).

SPIS TREŚCI

Streszczenie	X
Abstract	XII
Wykaz skrótów, akronimów i symboli	XIV
ROZDZIAŁ 1: Wstęp	19
1.1. Wprowadzenie do tematyki	19
1.2. Cel i struktura rozprawy	22
ROZDZIAŁ 2: <u>Część literaturowa</u>: Luminescencja, metaloporfiryny i luminescencyjne oznaczanie stężenia tlenu	23
2.1. Luminescencja	23
2.1.1. Czas życia luminescencji	25
2.1.2. Kwantowa wydajność luminescencji	26
2.2. Wygaszanie luminescencji tlenem	27
2.2.1. Zależność luminescencji od stężenia tlenu	29
2.3. Pożądane właściwości luminoforu w luminescencyjnym oznaczaniu stężenia tlenu	30
2.4. Porfiryny i metaloporfiryny	31
2.4.1. Budowa porfiryny i metaloporfiryny	31
2.4.2. Reakcja kompleksowania porfiryny jonem metalu	33
2.4.3. Porfirynowe kompleksy lantanowców(III)	34
2.5. Luminofony i materiały sensorowe	35
2.5.1. Ogólna klasyfikacja	36
2.5.1.1. Luminofony organiczne	36
2.5.1.2. Związki kompleksowe metal–ligand	37
2.5.1.3. Nanocząstki luminescencyjne	39
2.5.1.4. Związki wykazujące więcej niż jeden typ luminescencji	40
2.5.2. Jednoczesne luminescencyjne oznaczanie kilku parametrów	40
2.5.3. Zaawansowane luminescencyjne oznaczanie stężenia tlenu	41
2.5.3.1. Oznaczanie stężenia tlenu z uwzględnieniem temperatury	41
2.5.3.2. Oznaczanie stężenia tlenu wykorzystujące pomiar czasu życia luminescencji lub pomiar stosunku intensywności pasm	41
2.5.3.3. Wewnętrznie kalibrowane oznaczanie stężenia tlenu	42

2.6. Porfiryne kompleksy lantanowców(III) w luminescencyjnym oznaczaniu stężenia tlenu	43
2.6.1. Kompleksy wykazujące molekularną luminescencję $\pi-\pi^*$	43
2.6.2. Kompleksy wykazujące luminescencję $f-f$	45
R O Z D Z I A Ł 3: <u>Badania własne:</u> Synteza i charakterystyka spektroskopowa porfirynewych kompleksów lutetu(III)	53
3.1. Wprowadzenie	53
3.2. Wyniki i ich omówienie	54
3.2.1. Optymalizacja syntezy [Lu-TPP]Cl	54
3.2.2. Metoda syntezy [Lu-TPP]Cl w TCB pod wysokim ciśnieniem	58
3.2.3. Synteza pochodnych [Lu-TPP]Cl za pomocą opracowanej metody otrzymywania w sulfolanie	59
3.2.4. Charakterystyka spektroskopowa [Lu-TPP]Cl oraz jego nowych pochodnych	61
3.2.4.1. Spektrometria mas	61
3.2.4.2. Spektroskopia magnetycznego rezonansu protonowego	66
3.2.4.3. Spektrofotometria UV-Vis	68
3.2.4.4. Luminescencja	72
3.2.4.5. Czas życia fosforescencji	75
3.3. Podsumowanie	78
3.4. Część eksperymentalna	79
3.4.1. Informacje ogólne	79
3.4.2. Synteza [Lu-TPP]Cl w sulfolanie	80
3.4.3. Synteza [Lu-TPP]Cl w TCB pod wysokim ciśnieniem	81
3.4.4. Synteza [Lu-TPP(F)]Cl w sulfolanie	81
3.4.5. Synteza [Lu-TPP(NO ₂)]Cl w sulfolanie	82
3.4.6. Synteza [Lu-TPP(NO ₂)(CH ₂ SO ₂ Tol)]Cl w sulfolanie	82
R O Z D Z I A Ł 4: <u>Badania własne:</u> Wykorzystanie fluorescencji i fosforescencji porfirynewych kompleksów lutetu(III) i gadolinu(III) do wewnętrznie kalibrowanego luminescencyjnego oznaczania tlenu	84
4.1. Wprowadzenie	84
4.2. Wyniki i ich omówienie	87
4.2.1. Absorpcja	87
4.2.2. Fluorescencja	89

4.2.3. Fosforescencja i fluorescencja oraz ich kwantowe wydajności	92
4.2.4. Kwantowa wydajność fluorescencji i fosforescencji oraz czas życia fosforescencji	94
4.2.5. Fluorescencja $S_2 \rightarrow S_0$	96
4.3. Podsumowanie	96
4.4. Część eksperymentalna	97
4.4.1. Informacje ogólne	97
4.4.2. Sposób wykonania pomiarów	98
R O Z D Z I A Ł 5: <u>Badania własne:</u> Nowy luminescencyjny materiał sensorowy czuły na temperaturę na bazie β-diketonianowego kompleksu europu(III) w trójoctanie celulozy	99
5.1. Wprowadzenie	99
5.2. Wyniki i ich omówienie	101
5.2.1. Absorpcja	101
5.2.2. Luminescencja	101
5.2.3. Czas życia luminescencji	102
5.2.4. Czułość luminescencji na temperaturę	103
5.3. Podsumowanie	106
5.4. Część eksperymentalna	107
5.4.1. Informacje ogólne	107
5.4.2. Przygotowanie luminescencyjnego materiału sensorowego	108
5.4.3. Sposób wykonania pomiarów czułości luminescencji na temperaturę	108
R O Z D Z I A Ł 6: Podsumowanie i wnioski	109
Literatura	112

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-trichlorobenzenie 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 wyodrębnianie 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 metaloporfiryn w 25°C i –196°C. Otrzymane wyniki sugerują możliwość wykorzystania porfiryńowych kompleksów Lu(III) i Gd(III) w wewnętrznym 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 ($\sim 9 \mu\text{s/deg}$). Trójoctan celulozy stanowi biogodną matrycę polimerową odpowiednią dla kompleksu $\text{Eu}-(\text{tta})_3\cdot\text{dapm}$ 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 Lu(III) , celem jednoczesnego pomiaru temperatury i stężenia tlenu.

ABSTRACT

The dissertation outlines basic aspects of the structure and chemistry of lanthanide(III) porphyrins as well as their luminescence. It includes the current state-of-the-art of luminescence-based oxygen sensing and the utilization of the above mentioned complexes in this area.

Realization of the primary aims of the dissertation, resulted in elaboration of a novel, fast, and high-yielding method for the preparation of Lu(III) porphyrins. Well-known *meso*-tetraphenylporphyrin (TPP), giving a lutetium(III) complex ([Lu-TPP]Cl), was selected as a model compound for the optimization of this method. The influence of solvents (dimethylformamide, 1,2,4-trichlorobenzene, imidazole, sulfolane, CHCl₃/MeOH mixture), as well as of the temperature and the reaction time on the yield of [Lu-TPP]Cl was systematically investigated. Under the optimized experimental conditions found within the study for [Lu-TPP]Cl (sulfolane, 285°C, 0.5 h; 88% yield), some other derivatives were obtained with the use of porphyrin ligands bearing additional substituents in the *meso*-phenyl rings. Moreover, the method for the preparation of [Lu-TPP]Cl in 1,2,4-trichlorobenzene was modified and a reaction under higher pressure at 285°C (above solvent boiling point) was carried out (TCB, 285°C, 9 h; 29% yield). Easy product isolation and recovery of almost all of the remaining porphyrin substrate are advantages of this modified method. All the above results and structure of the target compounds were confirmed with MS, ¹H NMR, and UV-Vis measurements. Their luminescence as well as phosphorescence lifetime were studied.

A series of lanthanide(III) porphyrins was estimated, in terms of a kind of metal ion (Lu³⁺ or Gd³⁺) and a kind of porphyrin ligand (β -substituted, *meso*-substituted or β,β -benzo-fused), towards application of these complexes in luminescence-based oxygen sensing. For this purpose, fluorescence and phosphorescence spectra were recorded. Consequently, quantum yields of the corresponding emissions and phosphorescence lifetime of solutions of the studied metalloporphyrins at 25°C and -196°C were determined. The results obtained suggest a possibility of the utilization of Lu(III) and Gd(III) porphyrins in the intraratiometric luminescence-based oxygen sensing. This novel approach to oxygen sensing concerns a simultaneous observation of a red-colored S₁ → S₀ fluorescence (which is independent from both oxygen and temperature) and oxygen-sensitive a near-infrared T₁ → S₀ phosphorescence. Both emission types (fluorescence and phosphorescence) are generated by a single lanthanide(III) porphyrin.

A new luminescence-based sensor material involving europium(III)-{tris(thienoyl-trifluoroacetato)-[dianti(2,3-dimethyl-1-phenyl-3-pyrazolin-5-ono)propylmethane]} (Eu(tta)₃dapm) incorporated into a cellulose triacetate (CTA) film was developed. The tem-

perature effect in the range of 25–75°C on the luminescence intensity and lifetime of the complex was studied. The sensor material exhibits reversibility of the luminescent response and has very good temperature sensitivity ($\sim 9 \mu\text{s/deg}$). The cellulose triacetate is a biocompatible polymer matrix suitable for $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{-dapm}$ as a luminophore since it ensures undisturbed luminescence of the complex. This material might be utilized individually for temperature sensing or potentially in conjunction with oxygen-sensitive luminophore based on synthesized Lu(III) porphyrins for simultaneous temperature and oxygen sensing.

WYKAZ SKRÓTÓW, AKRONIMÓW I SYMBOLI

APPI	– fotojonizacja pod ciśnieniem atmosferycznym (ang. <i>atmospheric pressure photoionization</i>)
BSA	– albumina surowicy bydłowej (ang. <i>bovine serum albumin</i>)
BTD	– 2-bis(trimetoksylilo)dekan
CT	– stan <i>charge transfer</i>
CTA	– trójoctan celulozy
δ	– przesunięcie chemiczne
DMF	– dimetyloformamid
η	– lepkość
EP	– 3,8,13,18-tetraetylo-2,7,12,17-tetrametyloporfiryna, etioporfiryna I
EPA	– mieszanina eteru dietylowego, izopentanu i etanolu
EPAF	– mieszanina eteru dietylowego, izopentanu, dimetyloformamidu i etanolu
Er-(G2-Pt-P) ₃ ·tpy	– kompleks erb(III)-[tris(platyna(II)-{tris[5,10,15-(G2)]-20-(4-karboksyfenilo)porfiryna}-(terpirydyna)], gdzie G2 stanowi arylo-eterowy dendron
Er-(Pt-P) ₃ ·tpy	– kompleks erb(III)-[tris{platyna(II)-[5-(4-karboksyfenilo)-10,15,20-trifenyloporfiryna]}-(terpirydyna)]
ESI	– jonizacja przez rozpylanie w polu elektrycznym (ang. <i>electrospray ionization</i>)
Eu-(dbm) ₃ ·aphen	– kompleks europ(III)-[tris(dibenzoilometano)-(5-amino-1,10-fenantrolina)]
Eu-(dnm) ₃ ·(topo) ₂	– kompleks europ(III)-[tris(dinaftoilometano)-bis(tlenek trioktylofosfinowy)]
Eu-(fpa) ₃ ·dpbt	– kompleks europ(III)-{tris(heptafluoropropylotrifluoroacetoniano)-[2-(4-dietyloamino-fenilo)-4,6-bis(3,5-dimetylopirazylo)-1,3,5-triazyna]}
Eu-(fpha) ₃ ·phen	– kompleks europ(III)-[tris(heptafluoropropylufenantryloacetoniano)-(1,10-fenantrolina)]
Eu-(nta) ₃ ·dpbt	– kompleks europ(III)-{tris(naftylootrifluoroacetoniano)-[2-(4-dietyloamino-fenilo)-4,6-bis(3,5-dimetylopirazylo)-1,3,5-triazyna]}
Eu-(ppa) ₃ ·phen	– kompleks europ(III)-{tris[1-(3-fenantrylo)-3-(9-fenantrylo)acetoniano]-(1,10-fenantrolina]}
Eu-(tta) ₃	– kompleks europ(III)-[tris(tiofenotrifluoroacetonian)]

Eu-(tta) ₃ ·daphm	– kompleks europ(III) - {tris(tiofenotrifluoroacetoniano) - [dianty(2,3-dimetylo-1-fenilo-3-pirazolin-5-ono)fenylometan]}
Eu-(tta) ₃ ·dapm	– kompleks europ(III) - {tris(tiofenotrifluoroacetoniano) - [dianty(2,3-dimetylo-1-fenilo-3-pirazolin-5-ono)propylometan]}
Eu-(tta) ₃ ·dpbt	– kompleks europ(III) - {tris(tiofenotrifluoroacetoniano) - [2-(4-dietyloamino-fenilo)-4,6-bis(3,5-dimetylopirazylo)-1,3,5-triazyna]}
Eu-(tta) ₃ ·phen	– kompleks europ(III) - [tris(tiofenotrifluoroacetoniano) - (1,10-fenantrolina)]
Φ	– kwantowa wydajność luminescencji
Φ_{fl}	– kwantowa wydajność fluorescencji
Φ_{ph}	– kwantowa wydajność fosforescencji
FIB	– poli(1,1,1,3,3,3-heksafluoroizopropylometakrylan-co-2,2,3,3,4,4,4-heptafluoro- <i>n</i> -butylometakrylan); fluoro/izopropyl/butyl
Gd-DVDMs	– kompleks gadolin(III)-sinoporfirynian sodu
Gd-EP	– kompleks gadolin(III)-3,8,13,18-tetraetylo-2,7,12,17-tetrametyloporfiryna, kompleks gadolin(III)-etioporfiryna I
Gd-HMME	– kompleks gadolin(III)-(eter monometylo-hematoporfirynowy)
Gd-TBP	– kompleks gadolin(III)-tetrabenzoporfiryna
Gd-TFPP	– kompleks gadolin(III)-[5,10,15,20-tetrakis(2,3,4,5,6-pentafluorofenilo)porfiryna]
Gd-TPP	– kompleks gadolin(III)-5,10,15,20-tetrafeniloporfiryna
Gd-TTP	– kompleks gadolin(III)-[5,10,15,20-tetrakis(<i>p</i> -tolilo)porfiryna]
I	– intensywność luminescencji
I ₀	– początkowa intensywność luminescencji lub intensywność luminescencji w nieobecności wygaszacza
I _{fl}	– intensywność fluorescencji
I _{ph}	– intensywność fosforescencji
IC	– przejście wewnątrzsystemowe (ang. <i>internal conversion</i>)
ISC	– przejście międzysystemowe (ang. <i>intersystem crossing</i>)
J	– stała sprzężenia spinowo-spinowego
J	– wartość sprzężenia spinowo-orbitalnego
k ₀	– niezależna od temperatury stała szybkości deaktywacji stanu wzbudzonego
k ₁	– czynnik przedwykładniczy
k _{dif}	– stała dyfuzji
k _{nr}	– stała szybkości przejścia bezpromienistego do elektronowego stanu podstawowego

k_q	– stała wygaszania
k_r	– stała szybkości przejścia promienistego do elektronowego stanu podstawowego
K_{S-V}	– stała Sterna-Volmera
λ_{ab}	– długość fali absorpcji
λ_{em}	– długość fali emisji
λ_{ex}	– długość fali wzbudzenia
λ_{fl}	– długość fali fluorescencji
λ_{lum}^{max}	– długość fali dla maksimum pasma luminescencji
λ_{ph}	– długość fali fosforescencji
λ_{rej}	– rejestracyjna długość fali
L	– cząsteczka luminoforu
L^*	– wzbudzona cząsteczka luminoforu
La-TBP	– kompleks lantan(III)-tetrabenzoporfiryna
LDO	– luminescencyjny pomiar tlenu rozpuszczonego w wodzie (ang. <i>luminescent dissolved oxygen</i>)
Lu-CP	– kompleks lutet(III)-koproporfiryna I
Lu-EP	– kompleks lutet(III)-3,8,13,18-tetraetylo-2,7,12,17-tetrametyloporfiryna, kompleks lutet(III)-etioporfiryna I
Lu-HMME	– kompleks lutet(III)-(eter monometylo-hematoporfirynowy)
Lu-TBP	– kompleks lutet(III)-tetrabenzoporfiryna
[Lu-TPP]acac	– kompleks acetyloacetoniano-lutet(III)-5,10,15,20-tetrafenyloporfiryna
[Lu-TPP]Cl	– kompleks chloro-lutet(III)-5,10,15,20-tetrafenyloporfiryna
[Lu-TPP(F)]Cl	– kompleks chloro-lutet(III) - [5, 10, 15, 20-tetrakis(3-fluorofenylo)-porfiryna]
[Lu-TPP(NO ₂)]Cl	– kompleks chloro-lutet(III) - [5-(4-nitrofenylo)-10,15,20-trifenyloporfiryna]
[Lu-TPP(NO ₂)(CH ₂ SO ₂ Tol)]Cl	– kompleks chloro-lutet(III)-{5-[4-nitro-3-(tolueno-4-sulfonylometylo)fenylo]-10,15,20-trifenyloporfiryna}
Lu-TSPP	– kompleks lutet(III)-[5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonylofenylo)porfiryna]
Lu-TTP	– kompleks lutet(III)-[5,10,15,20-tetrakis(<i>p</i> -tolilo)porfiryna]
μ	– moment dipolowy
2-Me-THF	– 2-metylotetrahydrofuran
MRI	– obrazowanie metodą rezonansu magnetycznego (ang. <i>magnetic resonance imaging</i>)

MX_n	– nośnik metalu, gdzie M stanowi metal
$Nd-2_{a4}$	– kompleks neodym(III)-{5,10,15,20-tetrakis[2-(<i>N</i> -8-hydroksychinolinylo-7-amido)fenylo]porfiryne}
$Nd-(Pd-2_{a4})$	– kompleks neodym(III)-(pallad(II)-{5,10,15,20-tetrakis[2-(<i>N</i> -8-hydroksychinolinylo-7-amido)fenylo]porfiryne})
PDAA	– poli(<i>N</i> -dodecyloakrylamid)
Pd-HMME	– kompleks pallad(II)-(eter monometylo-hematoporfirynowy)
Pd-OEP	– kompleks pallad(II)-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaetyloporfiryne
Pd-OEPK	– kompleks pallad(II)-2,3,7,8,12,13,18,18-oktaetyloporfiryneketon
Pd-P-Gd-L	– kompleks gadolin(III)-{[1,4,7,10-tetraazacyklododekano- <i>N,N',N'',N'''</i> -tetrakis- <i>N</i> -(metylobenzylo)etanamid]-{pallad(II)-[5,10,15,20-tetrakis(3,5-di- <i>tert</i> -butylofenylo)porfiryne]}}
Pd-P-Nd-L(<i>R-RRR</i>)	– kompleks neodym(III)-{[1,4,7,10-tetraazacyklododekano- <i>N,N',N'',N'''</i> -tetrakis-(<i>R</i>)- <i>N</i> -(metylobenzylo)etanamid]-{pallad(II)-[5,10,15,20-tetrakis(3,5-di- <i>tert</i> -butylofenylo)porfiryne]}}
Pd-P-Yb-L(<i>R-RRR</i>)	– kompleks iterb(III)-{[1,4,7,10-tetraazacyklododekano- <i>N,N',N'',N'''</i> -tetrakis-(<i>R</i>)- <i>N</i> -(metylobenzylo)etanamid]-{pallad(II)-[5,10,15,20-tetrakis(3,5-di- <i>tert</i> -butylofenylo)porfiryne]}}
Pd-P-Yb-L(<i>S-SSS</i>)	– kompleks iterb(III)-{[1,4,7,10-tetraazacyklododekano- <i>N,N',N'',N'''</i> -tetrakis-(<i>S</i>)- <i>N</i> -(metylobenzylo)etanamid]-{pallad(II)-[5,10,15,20-tetrakis(3,5-di- <i>tert</i> -butylofenylo)porfiryne]}}
Pd-Ph ₂ TBP	– kompleks pallad(II)-5,10-difenylotetrabenzoporfiryne
Pd-Ph ₄ TBP	– kompleks pallad(II)-5,10,15,20-tetrafenylotetrabenzoporfiryne
Pd-TBP	– kompleks pallad(II)-tetrabenzoporfiryne
Pd-TFPP	– kompleks pallad(II)-[5,10,15,20-tetrakis(2,3,4,5,6-pentafluorofenylo)porfiryne]
Pd-TPP	– kompleks pallad(II)-5,10,15,20-tetrafenyloporfiryne
PMMA	– poli(metakrylan metylu)
PS	– polistyren
PS-A	– poli(styren-akrydon)
PSP	– farba czuła na ciśnienie/tlen (ang. <i>pressure sensitive paint</i>)
Pt-OEP	– kompleks platyna(II)-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaetyloporfiryne
Pt-OEPK	– kompleks platyna(II)-2,3,7,8,12,13,18,18-oktaetyloporfiryneketon
Pt-TFPL	– kompleks platyna(II)-[5,10,15,20-tetrakis(2,3,4,5,6-pentafluorofenylo)porfolakton]

Pt-TFPP	– kompleks platyna(II)-[5,10,15,20-tetrakis(2,3,4,5,6-pentafluorofenylo)porfiryna]
Pt-TPP	– kompleks platyna(II)-5,10,15,20-tetrafenyloporfiryna
PVC	– poli(chlorek winylu)
PVMK	– poli(keton metylovo-winylovy)
S_0	– podstawowy elektronowy stan singletowy
$S_1, S_2, \dots$	– najniższy wzbudzony i wyższe wzbudzone elektronowe stany singletowe
T, T_{lum}	– czas życia luminescencji
T_0	– czas życia luminescencji w nieobecności wygaszacza
T_{fl}	– czas życia fluorescencji
T_{nr}	– bezpromienisty czas życia luminescencji
T_{ph}	– czas życia fosforescencji
T_r	– promienisty czas życia luminescencji
$T_1, T_2, \dots$	– najniższy wzbudzony i wyższe wzbudzone elektronowe stany trypletowe
TBP	– tetrabenzoporfiryna
TCB	– 1,2,4-trichlorobenzen
TLC	– chromatografia cienkowarstwowa (ang. <i>thin layer chromatography</i>)
TOF	– detektor czasu przelotu (ang. <i>time of flight</i>)
TPP	– mezo-tetrafenyloporfiryna
TPP(F)	– 5,10,15,20-tetrakis(3-fluorofenylo)porfiryna
TPP(NO ₂)	– 5-(4-nitrofenylo)-10,15,20-trifenyloporfiryna
TPP(NO ₂)(CH ₂ SO ₂ Tol)	– 5-[4-nitro-3-(tolueno-4-sulfonylometylo)fenylo]-10,15,20-trifenyloporfiryna
TTP	– 5,10,15,20-tetrakis(<i>p</i> -tolilo)porfiryna
Zn-TPP	– kompleks cynk(II)-5,10,15,20-tetrafenyloporfiryna

ROZDZIAŁ 1

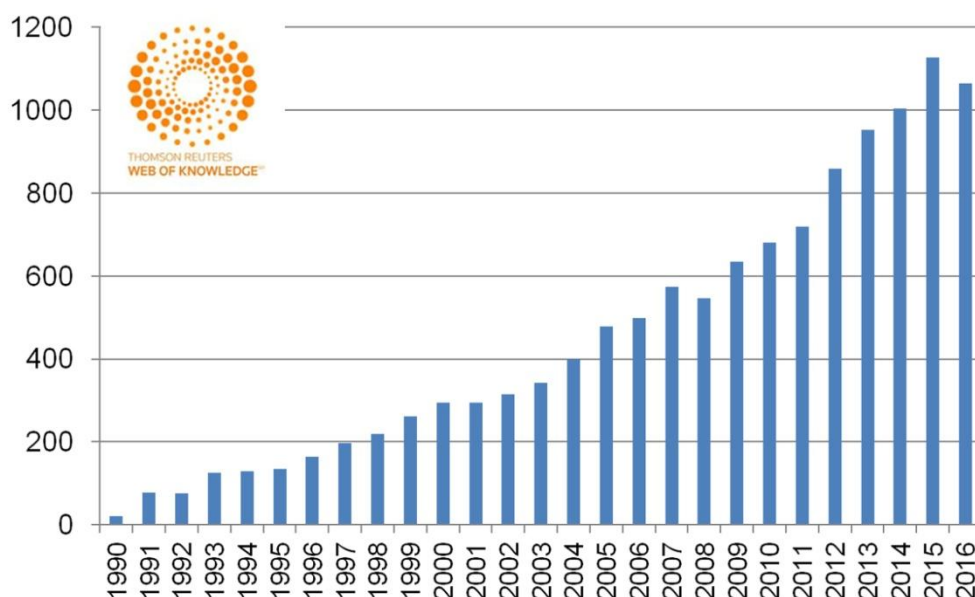
WSTĘP

1.1. Wprowadzenie do tematyki

Pomiar stężenia tlenu, nazywany oznaczaniem stężenia tlenu (ang. *oxygen sensing*), jest bardzo istotny ze względu na znaczenie tlenu w nauce i technologii [1]. Świadczyć może o tym fakt, że pomiar ten jest przeprowadzany w takich dziedzinach jak m.in.: medycyna [2–7], inżynieria tkankowa [8], biologia [9–11], toksykologia [12], biotechnologia [13], analiza środowiska [14, 15], analiza morska [16, 17], chemia [18, 19], czy też monitoring w produkcji przemysłowej [20–24]. Rysunek 1.1 obrazuje wielkość zainteresowania oznaczaniem stężenia tlenu w nauce i przemyśle na przestrzeni ostatnich lat. Widać tutaj rosnący trend corocznej liczby publikacji. Od czterech lat pojawia się każdego roku około 1000 prac poświęconych oznaczaniu stężenia tlenu. Można zatem stwierdzić, że temat ten jest aktualny i intensywnie rozwijany.

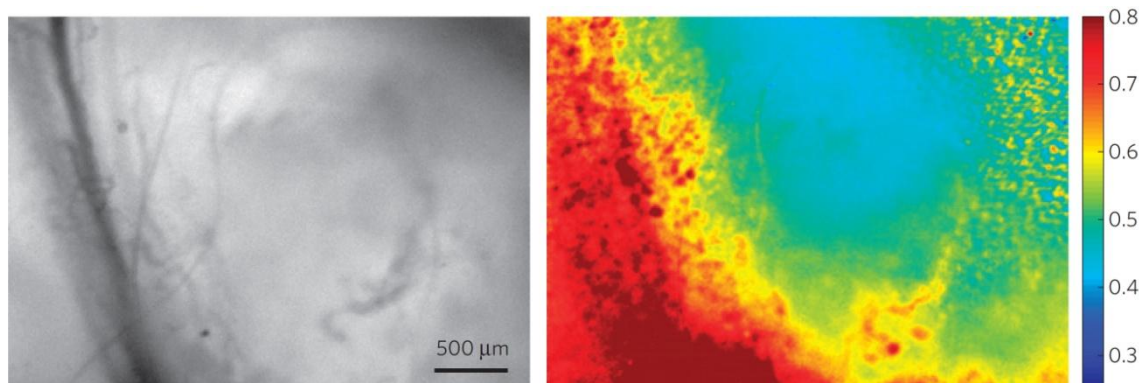
Istnieją cztery główne metody oznaczania stężenia tlenu: (i) chemiczna (miareczkowa metoda Winklera [25]), (ii) elektroanalityczna (amperometryczna, potencjometryczna, konduktometryczna) [26], (iii) ciśnieniowa oraz (iv) optyczna. Każda z metod odznacza się pewnymi zaletami. Na przykład, metoda Winklera jest precyzyjna, pomimo że za jej pomocą nie jest możliwe oznaczanie stężenia tlenu w sposób ciągły. Z kolei, metoda z wykorzystaniem elektrody Clarka pozwala bardzo dobrze oznaczać stężenie tlenu zarówno w fazie gazowej, jak i ciekłej [27]. Niestety elektrody te konsumują tlen podczas pomiaru. Dodatkowo, na pomiar mają wpływ inne gazy, takie jak chlor, ozon lub tlenki azotu.

Optyczne metody oznaczania stężenia tlenu, ze względu na rodzaj przeprowadzanego pomiaru, można podzielić na trzy grupy: absorpcyjne, odbiciowe i luminescencyjne. Ten ostatni sposób (luminescencyjny) zyskał na znaczeniu w ostatnich kilku dziesięcioleciach ze względu na szereg zalet, takich jak: (i) brak konsumpcji tlenu podczas pomiaru,



Rysunek 1.1. Liczba prac dotyczących oznaczania stężenia tlenu opublikowanych w poszczególnych latach. Wyniki znalezione w bazie *Web of Knowledge*, Thomson Reuters (odczyt: 13.01.2017).

(ii) całkowita odwracalność odpowiedzi optycznej (można ponownie dokonać pomiaru bez wykonywania dodatkowych operacji), (iii) duża precyzja i dokładność, (iv) możliwość zdalnego prowadzenia pomiaru z wykorzystaniem światłowodów, (v) łatwość miniaturyzacji (do rozmiaru nanosensorów), (vi) możliwość wykonywania pomiarów w sposób nieinwazyjny (bez kontaktu fizycznego z badanym materiałem) oraz (vii) wysoce atrakcyjna właściwość umożliwiająca obrazowanie (ang. *imaging*) zarówno na dużych powierzchniach, jak i w skali mikrometrowej (Rysunek 1.2). W związku z tym, większość opracowanych optycznych sensorów tlenu bazuje na metodzie luminescencyjnej [28]. Sukces luminescencyjnych sensorów tlenu jest odzwierciedlany wielkością produkcji i ilością firm wytwarzających takie urządzenia. Największe z firm to np.: *Presens* (www.presens.de), *Ocean*

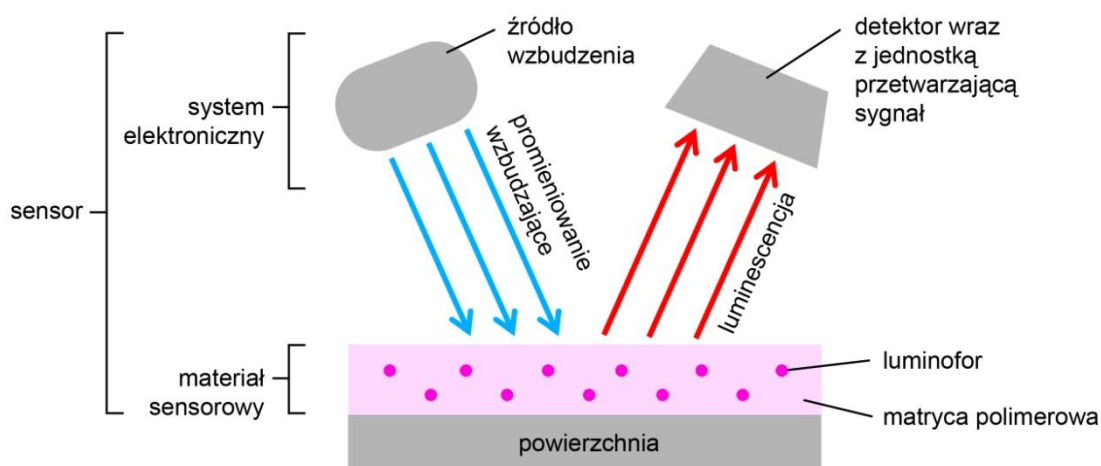


Rysunek 1.2. Przykład obrazowania stężenia tlenu (po prawej) podczas badania komórek rakowych *in vivo* (po lewej) [29].

Optics (www.oceanoptics.com), *Hach-Lange* (www.hach-lange.de), *Centec* (www.centec.de), *OxySense* (www.oxysense.com), *PyroScience* (www.pyro-science.com) czy *Finesse* (www.finesse.com).

Luminescencyjne sensory tlenu składają się z materiału sensorowego oraz elektronicznego systemu umożliwiającego pracę materiału sensorowego i przetwarzanie uzyskanego sygnału celem wyświetlenia go w postaci cyfrowej. Materiał sensorowy stanowi zazwyczaj matrycę polimerową domieszkowaną luminoforem czułym na tlen. Matryca umożliwia dyfundowanie tlenu do jej wnętrza, a luminofor jest cząsteczką wykazującą efekt optyczny na tlen. Cząsteczka ta stanowi „serce” sensora (Rysunek 1.3). Efekt optyczny dotyczy wygaszania luminescencji tlenem, które polega na osłabieniu luminescencji w funkcji wzrostu stężenia tlenu i pozwala ilościowo oznaczyć stężenie tlenu (zagadnienie to zostanie dokładniej omówione w podrozdziale 2.2¹).

Śledząc corocznie wydawane prace poświęcone czułym na tlen luminescencyjnym materiałom sensorowym i sensorom, można stwierdzić, że dalszy rozwój badań nad luminescencyjnym oznaczaniem stężenia tlenu będzie prawdopodobnie podążał w kierunku całkowitego zniwelowania wpływu czynników zakłócających pomiar, takich jak: temperatura, stężenie i fotodegradacja luminoforu, fluktuacje intensywności promieniowania wzbudającego, rozproszenie światła itp. Jak dotychczas, największym problemem jest wpływ temperatury i proces fotodegradacji luminoforu. Wprawdzie pojawiły się pewne rozwiązania, jednak w dalszym ciągu są one niewystarczające (zagadnienie szerzej omówiono w podrozdziale 2.5.3). Niniejsza rozprawa podąża we wspomnianym kierunku badań, a głównym jej celem jest zniwelowanie podstawowych czynników zakłócających luminescencyjny pomiar stężenia tlenu.



Rysunek 1.3. Uproszczony schemat konstrukcji luminescencyjnych sensorów tlenu.

¹ W wersji elektronicznej rozprawy zastosowano hiperłącza w odsyłaczach do podrozdziałów (np. 2.2), rysunków (np. Rysunek 1.2), tabel (np. Tabela 3.1), równań (np. Równanie 2.1) i referencji (np. [10]). Kliknięcie w odsyłacz umożliwi szybkie przejście do wskazanych w odsyłaczu informacji.

1.2. Cel i struktura rozprawy

Głównym celem niniejszej rozprawy było określenie i ocena właściwości fluorescencji i fosforescencji serii porfiryńowych kompleksów Lu(III) i Gd(III) pod względem rodzaju jonu metalu i rodzaju ligandu porfiryńowego w kierunku opracowania (na bazie tych związków) materiałów sensorowych obejmujących wewnętrznie kalibrowane luminescencyjne oznaczanie stężenia tlenu. Ten nowy sposób oznaczania powinien być niezależny od wpływu czynników zakłócających pomiar. Celem poprzedzającym właściwe badania było również opracowanie skutecznej metody syntezy nowych porfiryńowych kompleksów Lu(III), ich charakterystyka spektroskopowa i zbadanie właściwości luminescencyjnych. Następnie miał być otrzymany nowy luminescencyjny materiał sensorowy na podstawie związku kompleksowego Eu(III), który może być wykorzystywany samodzielnie do pomiaru temperatury lub potencjalnie w parze z zsyntezowanymi luminoforami czułymi na tlen na bazie porfiryńowych kompleksów Lu(III), celem jednoczesnego pomiaru temperatury i stężenia tlenu.

Struktura rozprawy:

- 1) W Rozdziale 1 zawarto wprowadzenie do tematyki i cel rozprawy.
- 2) Rozdział 2 obejmuje: (i) podstawowe zagadnienia luminescencji w celu wyjaśnienia pewnych pojęć, które często są stosowane w dalszej części rozprawy, (ii) budowę porfiryń i metaloporfiryń, (iii) reakcję kompleksowania porfiryń jonem metalu i (iv) porfiryńowe kompleksy lantanowców(III) oraz ich syntezę i oczyszczanie. Następnie, w Rozdziale 2 nakreślono aktualny stan wiedzy z zakresu luminescencyjnego oznaczania stężenia tlenu oraz przedyskutowano wykorzystanie w tym obszarze porfiryńowych kompleksów lantanowców(III).
- 3) W Rozdziałach 3, 4 i 5 zaprezentowano oryginalne wyniki badań, stanowiących przedmiot niniejszej rozprawy. Treść tych rozdziałów została napisana na podstawie publikacji już ogłoszonych drukiem, ale w wielu miejscach stanowi znaczne ich rozszerzenie.
- 4) W Rozdziale 6 zestawiono podsumowanie i wnioski sformułowane na podstawie przeprowadzonych badań.

ROZDZIAŁ 2

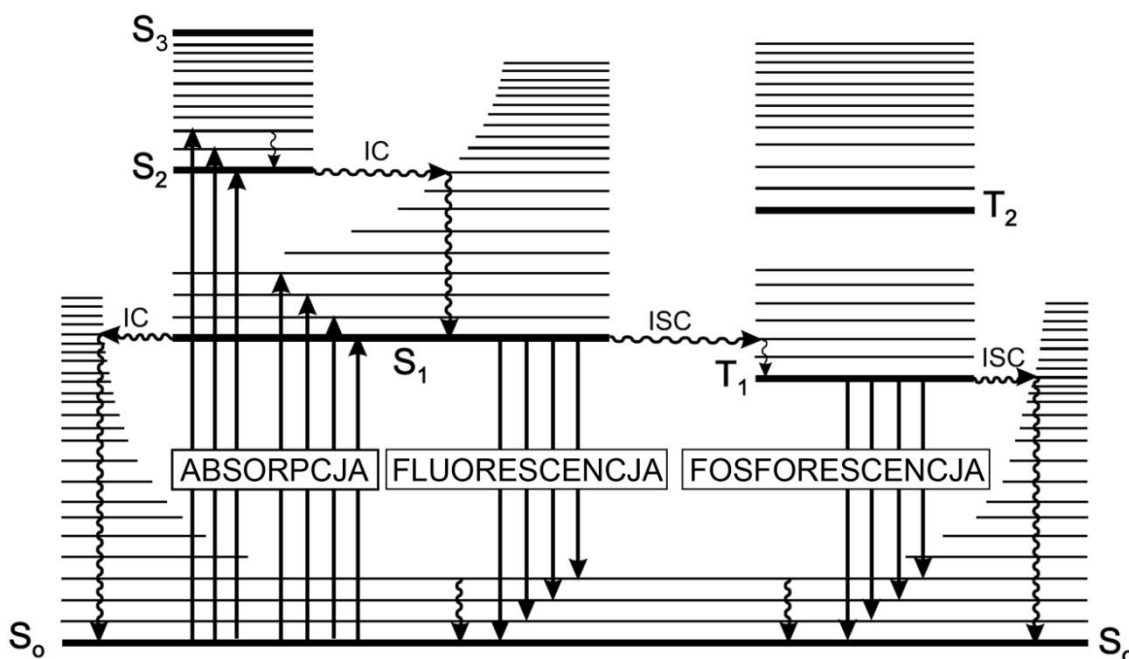
CZĘŚĆ LITERATUROWA: LUMINESCENCJA, METALOPORFIRYNY I LUMINESCENCYJNE OZNACZANIE STĘŻENIA TLENU

Początek niniejszego rozdziału dotyczy podstawowych zagadnień luminescencji. Wyjaśnienie tych zagadnień jest ważne, ponieważ pozwoli zrozumieć pojęcia, które są często stosowane w dalszej części rozprawy. Następnie, Część literaturowa zawiera opis budowy porfiryn i metaloporfiryn wraz z opisem reakcji kompleksowania porfiryn jonem metalu. W tym miejscu, dużo uwagi poświęcono budowie, syntezie i oczyszczaniu porfirynewych kompleksów lantanowców(III), ponieważ oryginalne wyniki badań (zawarte w następnych rozdziałach) w zasadniczej części obejmują tę grupę związków. Rozdział 2 zawiera również nakreślenie aktualnego stanu wiedzy z zakresu luminescencyjnego oznaczania stężenia tlenu oraz omówienie wykorzystania w tym obszarze porfirynewych kompleksów lantanowców(III). Luminescencyjne oznaczanie stężenia tlenu stanowi dynamicznie rozwijany obszar nauki, w który wpisują się oryginalne wyniki badań zawarte w niniejszej rozprawie.

2.1. Luminescencja

Luminescencja jest emisją fotonów ze wzbudzonej elektronowo cząsteczki oraz stanowi jeden z efektów oddziaływania światła z materią. Substancję wykazującą luminescencję nazywa się luminoforem. Gdy cząsteczka luminoforu absorbuje promieniowanie wzbudzające, jest wzbudzana ze stanu podstawowego (S_0) do określonego wyższego stanu oscylacyjnego pierwszego lub drugiego stanu elektronowego (S_1 lub S_2). Proces absorpcji oraz procesy następujące później obrazuje diagram Jabłońskiego (Rysunek 2.1).

Po procesie absorpcji, zachodzi proces relaksacji ze wzbudzonego stanu oscylacyjnego na najniższy stan oscylacyjny elektronowego stanu singletowego, np. S_2 . Później

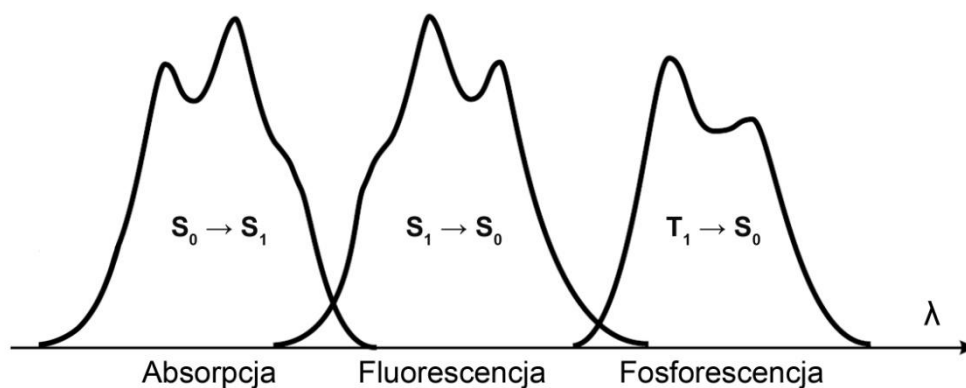


Rysunek 2.1. Diagram Jabłońskiego dla cząsteczki wieloatomowej nieoddziaływującej z innymi cząsteczkami. Oznaczenia: IC – przejście wewnątrzsystemowe; ISC – przejście międzysystemowe; S_0, S_1, S_2, S_3 – elektronowe stany singletowe; T_1, T_2 – elektronowe stany trypletowe; pionowa linia ciągła przedstawia przejście promieniste, pozioma linia ciągła – stan oscylacyjny, a linia falista – przejście bezpromieniste. Zmodyfikowano [30].

następuje przejście wewnątrzsystemowe (ang. *internal conversion* – IC) polegające na przejściu z najniższego stanu oscylacyjnego stanu S_2 na określony wzbudzony stan oscylacyjny stanu S_1 . Po ponownym procesie relaksacji, ze stanu S_1 możliwe są trzy przejścia: (i) przejście promieniste do stanu S_0 w postaci fluorescencji (przejście bez zmiany multipletowości, czyli bez zmiany orientacji spinu elektronu; przejście dozwolone), (ii) przejście bezpromieniste do stanu S_0 w postaci IC oraz (iii) przejście bezpromieniste do stanu o odmiennnej multipletowości – do elektronowego stanu trypletowego, T_1 – w postaci przejścia międzysystemowego (ang. *intersystem crossing* – ISC). Jeżeli zajdzie ISC, to po procesie relaksacji, ze stanu T_1 może nastąpić przejście promieniste do stanu S_0 w postaci fosforescencji (przejście ze zmianą multipletowości, czyli ze zmianą orientacji spinu elektronu; przejście wzbronione) lub przejście bezpromieniste do stanu S_0 w postaci ISC.

Przejścia ze zmianą multipletowości wykazują mniejsze prawdopodobieństwo występowania w porównaniu do przejść dozwolonych. Jednak obecność ciężkiego atomu (np. metalu lub halogenu) w cząsteczce luminoforu, jako atomu centralnego lub zawartego w ligandzie, znacząco wygasza fluorescencję i intensyfikuje fosforescencję [30].

Fluorescencja i fosforescencja są konkretnymi przypadkami luminescencji. Pierwsza stanowi przejście promieniste ze stanu singletowego ($S_1 \rightarrow S_0$), druga – z trypletowego ($T_1 \rightarrow S_0$). W obydwu przypadkach, emitowany foton wykazuje większą wartość długo-



Rysunek 2.2. Względne położenie pasm absorpcji, fluorescencji i fosforescencji. Zmodyfikowano [30].

ści fali (i w konsekwencji mniejszą energię) w porównaniu do fotonu absorbowanego [31]. Różnica ta jest odzwierciedlana w postaci przesunięcia Stokesa. Jest to przesunięcie pomiędzy maksimum pasma absorpcji a maksimum pasma fluorescencji lub fosforescencji (Rysunek 2.2). W ten sposób, pasma absorpcji występują np. w zakresie ultrafioletu (UV), fluorescencji w zakresie światła widzialnego (Vis), a fosforescencji w zakresie bliskiej podczerwieni (NIR). Fosforescencja jest przesunięta bardziej batochromowo (w prawo, w zakres NIR) niż fluorescencja (Rysunek 2.2), ponieważ przejście promieniste fosforescencji zachodzi ze stanu o niższej energii (ze stanu T_1 , a nie ze stanu singletowego – S_1) (Rysunek 2.1).

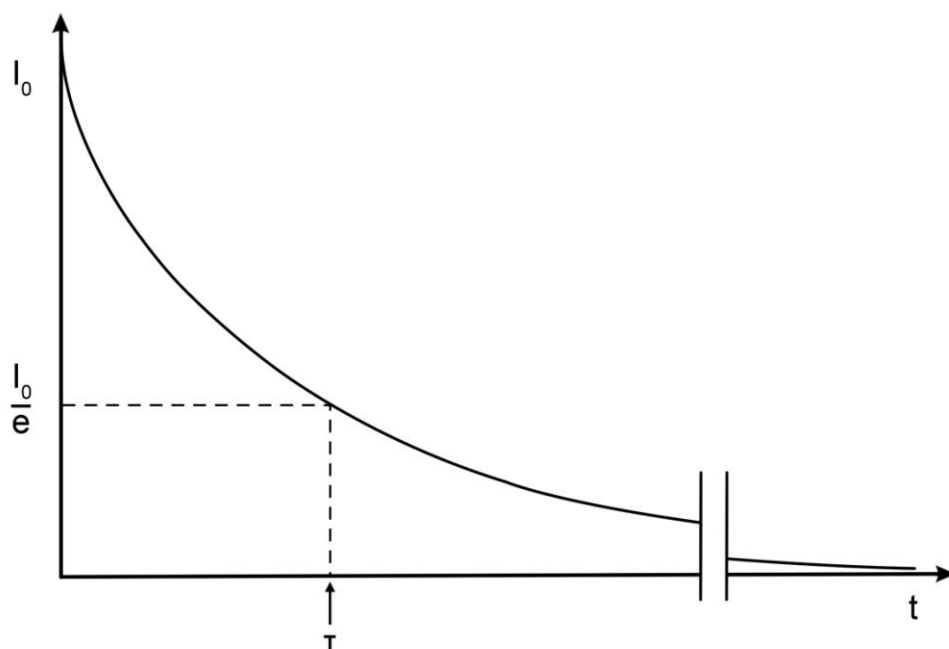
2.1.1. Czas życia luminescencji

W celu określenia czasu życia luminescencji, należy wykonać pomiar kinetyki luminescencji opisywanej w następujący sposób:

$$I = I_0 \cdot e^{-(t/\tau)} \quad (\text{Równ. 2.1})$$

gdzie: I – intensywność luminescencji, I_0 – początkowa intensywność luminescencji, t – czas, τ – czas życia luminescencji. Pomiar kinetyki luminescencji polega na naświetleniu luminoformu bardzo krótkim impulsem promieniowania wzbudzającego. Impuls ten wzbudza pewną liczbę cząsteczek luminoformu. Po pewnym czasie (t), wzbudzone cząsteczki poprzez luminescencję powracają do stanu podstawowego (S_0). Czas życia luminescencji (τ) stanowi czas, po którym ilość wzbudzonych cząsteczek luminoformu maleje do $1/e$, czyli do około 36.8% (Rysunek 2.3).

Czas życia luminescencji (τ) wyraża się jako suma promienistego (τ_r) i bezpromienistego czasu życia luminescencji (τ_{nr}):



Rysunek 2.3. Kinetyka luminescencji z wyznaczonym czasem życia luminescencji. Zmodyfikowano [30].

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} \quad (\text{Równ. 2.2})$$

Czasy te (τ_r , τ_{nr}) stanowią odwrotność stałej szybkości przejścia promienistego (k_r) lub bezpromienistego (k_{nr}) do elektronowego stanu podstawowego:

$$\frac{1}{\tau_r} = k_r \quad (\text{Równ. 2.3})$$

$$\frac{1}{\tau_{nr}} = k_{nr} \quad (\text{Równ. 2.4})$$

2.1.2. Kwantowa wydajność luminescencji

Kwantową wydajność luminescencji (ϕ) można zdefiniować jako stosunek ilości wzbudzonych cząsteczek powracających w sposób promienisty do stanu podstawowego (N_{em}) do wszystkich wzbudzonych cząsteczek (N_{ab}):

$$\phi = \frac{N_{em}}{N_{ab}} = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} = k_r \cdot \tau \quad (\text{Równ. 2.5})$$

Jest to miara prawdopodobieństwa pojawienia się luminescencji. Zatem kwantowa wydajność luminescencji przyjmuje wartości mniejsze niż 1 [31]. A im większa jest ta wartość, tym bardziej intensywną luminescencję można zaobserwować. Część energii niemal zawsze jest emitowana w sposób bezpromienisty (w postaci ciepła).

2.2. Wygaszanie luminescencji tlenem

Ogólnie, wygaszanie luminescencji dzieli się na statyczne i dynamiczne [30, 31]. Dynamiczne wygaszanie luminescencji stanowi główny mechanizm działania luminescencyjnych materiałów sensorowych czułych na tlen. W przypadku wygaszania statycznego obserwuje się spadek intensywności luminescencji w funkcji wzrostu stężenia cząsteczek wygaszacza, natomiast w przypadku wygaszania dynamicznego – spadek intensywności i czasu życia luminescencji. Cząsteczkę wygaszacza może stanowić: tlen cząsteczkowy (O_2), chlorki kwasowe, aminy, jony metali ciężkich i cząsteczki z deficytem elektronów [30].

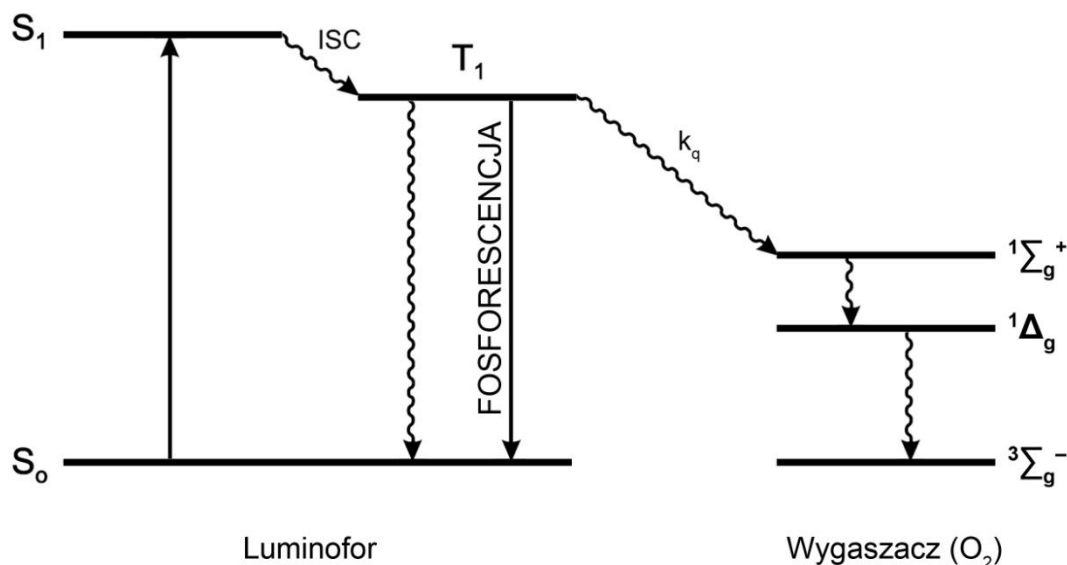
O wygaszaniu statycznym mówi się wtedy, gdy wzbudzony luminofor oraz cząsteczka wygaszacza nie przemieszczają się względem siebie. Wzbudzony luminofor wykazuje luminescencję. Jeżeli cząsteczka wygaszacza jest usytuowana wystarczająco blisko luminoforu, powstaje kompleks wygaszacza z luminoforem i nie obserwuje się luminescencji.

Gdy wygaszczem luminescencji jest tlen, najczęściej mówi się wtedy o dynamicznym wygaszaniu luminescencji. Polega ono na deaktywacji stanu wzbudzonego cząsteczki luminoforu wskutek zderzenia tej cząsteczki z cząsteczką tlenu. Podczas zderzenia, energia wzbudzenia jest przekazywana cząsteczce tlenu poprzez odpowiednie nałożenie chmur elektronowych dwóch cząsteczek. Luminofor nie zostaje zmieniony w sensie chemicznym, ale po przekazaniu energii wzbudzenia na cząsteczkę tlenu, cząsteczka luminoforu nie wykazuje już luminescencji. Można to wyrazić w następujący sposób:



gdzie: L^* – wzbudzona cząsteczka luminoforu, 3O_2 – cząsteczka tlenu w stanie podstawowym (trypletowym), L – cząsteczka luminoforu w stanie podstawowym, 1O_2 – wzbudzona cząsteczka tlenu w postaci tlenu singletowego.

Za dynamicznym wygaszaniem luminescencji tlenem stoi mechanizm przedstawiony na Rysunku 2.4. Cząsteczka luminoforu, będąc w stanie T_1 , może ulec bezpromienistemu lub promienistemu przejściu do stanu podstawowego. W tym drugim przypadku, przejawia się ono fosforescencją (omówioną wcześniej w podrozdziale 2.1). Jednak w obecności tlenu, możliwy jest jeszcze jeden proces, który został przedstawiony powyżej za pomocą Równania 2.6, czyli transfer energii wzbudzenia z cząsteczki luminoforu na cząsteczkę tlenu. Proces ten stanowi wygaszanie luminescencji tlenem i jest on (proces) konkurencyjny dla przejścia promienistego w postaci fosforescencji. Oznacza to, że im częściej za-



Rysunek 2.4. Mechanizm wygaszania fosforescencji tlenem. Stany oscylacyjne zostały pominięte w celu zachowania przejrzystości. Oznaczenia: k_q – stała wygaszania; S_0 , S_1 – elektronowe stany singletowe; T_1 – elektronowy stan trypletowy; $^1\Sigma_g^+$, $^1\Delta_g$ – elektronowe stany singletowe tlenu; $^3\Sigma_g^-$ – elektronowy stan trypletowy tlenu; pionowa linia ciągła przedstawia przejście promieniste, pozioma linia ciągła – stan elektronowy, linia falista – przejście bezpromieniste. Zmodyfikowano [31].

chodzi transfer energii wzbudzenia na cząsteczkę tlenu, czyli im większa stała wygaszania (k_q), tym rzadziej zachodzi luminescencja – jest słabsza wskutek jej wygaszania.

Jak można zauważyć, w wygaszaniu luminescencji tlenem dokładniej chodzi o wygaszanie fosforescencji tlenem. Fosforescencja jest znacznie bardziej wygaszana przez tlen niż fluorescencja. Dzieje się tak za sprawą długich czasów życia fosforescencji ($\tau_{ph} = 10^{-6}$ – 1 s [30]), co bardziej naraża tę odmianę luminescencji na wygaszenie niż fluorescencję ($\tau_{fl} = 10^{-10}$ – 10^{-7} [30]).

Po przyjęciu energii wzbudzenia, cząsteczka tlenu przechodzi z podstawowego stanu trypletowego – $^3\Sigma_g^-$ – do jednego z dwóch wzbudzonych stanów singletowych: $^1\Delta_g$ lub $^1\Sigma_g^+$ [31]. Tlen singletowy stanowi bardzo reaktywne indywiduum chemiczne, co przysparza pewnych problemów związanych z fotodegradacją luminoforu podczas luminescencyjnego oznaczania stężenia tlenu. Kwestia ta zostanie szerzej omówiona w podrozdziale 4.1.

Dynamiczne wygaszanie luminescencji tlenem jest procesem odwracalnym, ponieważ oddziaływanie tlenu na wzbudzony luminofor nie odbywa się w sposób chemiczny. Po wygaszeniu luminescencji, luminofor może zostać ponownie wzbudzony, a następnie, jego luminescencja może zostać jeszcze raz wygaszona.

2.2.1. Zależność luminescencji od stężenia tlenu

Intensywność (i czas życia) luminescencji maleje w funkcji wzrostu stężenia tlenu. Zależność intensywności luminescencji (lub czasu jej życia) od stężenia tlenu jest zazwyczaj opisywana równaniem Sterna-Volmera [32]:

$$\frac{I_0}{I} = \frac{\tau_0}{\tau} = 1 + K_{S-V} \cdot [O_2] \quad (\text{Równ. 2.7})$$

gdzie: I_0 i I – intensywność luminescencji kolejno w nieobecności i obecności tlenu, τ_0 i τ – czas życia luminescencji kolejno w nieobecności i obecności tlenu, K_{S-V} – stała Sterna-Volmera, $[O_2]$ – stężenie tlenu. Równanie to można również zapisać następująco:

$$\frac{I_0}{I} = \frac{\tau_0}{\tau} = 1 + K_{S-V} \cdot pO_2 \quad (\text{Równ. 2.8})$$

gdzie pO_2 – ciśnienie cząstkowe tlenu. Możliwe jest określenie zarówno stężenia (Równanie 2.7), jak i ciśnienia tlenu (Równanie 2.8), ponieważ zależność tych dwóch parametrów jest definiowana prawem Henry'ego [33, 34]:

$$[O_2] = \sigma \cdot pO_2 \quad (\text{Równ. 2.9})$$

gdzie: $[O_2]$ – stężenie tlenu, pO_2 – ciśnienie cząstkowe tlenu, σ – stała Henry'ego, która jest wielkością tablicową.

Stała Sterna-Volmera (K_{S-V}) odzwierciedla czułość luminescencji na wygaszanie (czyli efektywność wygaszania luminescencji) i określa granicę wykrywalności tlenu. Efektywność wygaszania zależy: (i) od właściwości otoczenia luminoforu (np. właściwości matrycy polimerowej lub rozpuszczalnika luminoforu), która determinuje stałą wygaszania (k_q) oraz (ii) od właściwości luminoforu w postaci czasu życia luminescencji w nieobecności tlenu (τ_0):

$$K_{S-V} = k_q \cdot \tau_0 \quad (\text{Równ. 2.10})$$

Luminofory wykazujące fosforescencję odznaczają się często dużo większą wartością stałej K_{S-V} i wskutek tego mniejszą granicą wykrywalności tlenu niż luminofory przejawiające fluorescencję. Jest to konsekwencją różnicy czasów życia ich luminescencji ($\tau_{ph} = 10^{-6}$ – 1 s; $\tau_{fl} = 10^{-10}$ – 10^{-7} [30]).

W celu obliczenia stałej Sterna-Volmera, wyznacza się współczynnik nachylenia prostej dla prostoliniowego przebiegu zależności:

$$\frac{I_0}{I} = \frac{\tau_0}{\tau} = f([O_2]) \quad (\text{Równ. 2.11})$$

Uzyskany współczynnik stanowi stałą K_{S-V} . Znając czas życia luminescencji luminoforu w nieobecności tlenu oraz stałą Sterna-Volmera, możemy obliczyć stałą wygaszania (k_q) (Równanie 2.10). Wartości k_q dla węglowodorów aromatycznych takich jak np.: naftalen, fenantren i antracen w acetonitrylu wynoszą kolejno: $2.5 \cdot 10^9$, $3.2 \cdot 10^9$ i $2.2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [35]. Dla większości związków w rozpuszczalnikach organicznych, stała k_q odpowiada w przybliżeniu jednej dziewiątej stałej dyfuzji (k_{dif}) [35] opisywanej w następujący sposób [36]:

$$k_{dif} = \frac{8 RT}{3000 \eta} \quad (\text{Równ. 2.12})$$

gdzie: R – stała gazowa, T – temperatura, η – lepkość. Dla przykładu, stała dyfuzji acetonitrylu ($T = 20^\circ\text{C}$, $\eta = 0.358 \text{ cP}$) stanowi $1.8 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

2.3. Pożądane właściwości luminoforu w luminescencyjnym oznaczaniu stężenia tlenu

Aby luminofor był przydatny w luminescencyjnym oznaczaniu stężenia tlenu, jego luminescencja powinna wykazywać odpowiednie właściwości. Po pierwsze, czas życia luminescencji powinien mieścić się przynajmniej w zakresie 10–100 μs . Im dłuższy jest ten czas, tym większa podatność luminescencji na wygaszanie, co przekłada się na większą czułość luminescencji na tlen (zostało to omówione w podrozdziale 2.2.1). Po drugie, wartość kwantowej wydajności luminescencji powinna stanowić minimum 0.1 (10%). Umożliwia to wtedy pomiar intensywnego pasma luminescencji i ułatwia wyraźną rejestrację wygaszania luminescencji tlenem (omówienie w podrozdziale 2.1.2). Po trzecie, luminofor powinien wykazywać duże przesunięcie Stokesa mieszczące się w zakresie chociaż 50–100 nm w zależności od szerokości pasm. Przesunięcie Stokesa odzwierciedla separację spektralną pomiędzy maksimum pasma absorpcji i maksimum pasma luminescencji (omówienie w podrozdziale 2.1). Duże przesunięcie Stokesa umożliwia rejestrację luminescencji z pominięciem procesu reabsorpcji oraz rejestracji rozproszonego promieniowania wzbudzającego.

Oprócz wyżej wymienionych właściwości, luminofor nadto powinien wykazywać dużą wartość molowego współczynnika absorpcji (powyżej $10000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Im wyższa jest ta wartość, tym lepiej promieniowanie wzbudzające jest pochłaniane przez luminofor, co przekłada się na większą liczbę wzbudzonych cząsteczek luminoforu i – w konsekwencji – większą liczbę cząsteczek powracających do stanu podstawowego w sposób promienisty. Równie istotna jest fotostabilność luminoforu. O dobrej fotostabilności mówi się wte-

dy, gdy nie dochodzi do fotodegradacji luminoforu podczas jego jednostajnego naświetlania promieniowaniem wzbudzającym w czasie dłuższym niż 24 godziny [37].

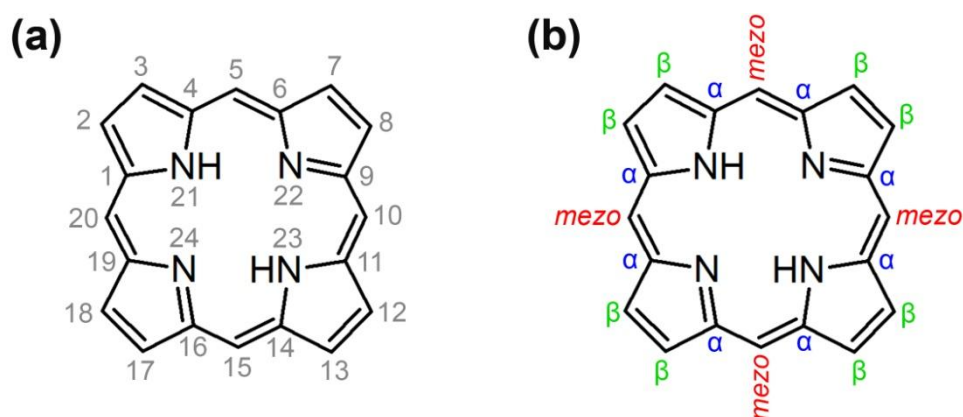
Istnieje wiele luminoforów odznaczających się wyżej wymienionymi właściwościami. Spośród tych związków, metaloporfiryny wykazują najbardziej pożądane właściwości i w konsekwencji stanowią one jedną z największych grup współcześnie stosowanych luminoforów czułych na tlen. Właściwości luminescencyjne metaloporfiryn zostaną omówione w podrozdziale 2.5.1.2, po uprzednim przedstawieniu budowy porfiryn i metaloporfiryn.

2.4. Porfiryny i metaloporfiryny

Porfiryny cieszą się bardzo dużym i stale rosnącym zainteresowaniem badaczy nauk przyrodniczych (chemii, fizyki i biologii). Badania dotyczące porfiryn w dziedzinie chemii zostały zapoczątkowane pracami H. Fischera nad hemem i chlorofilem oraz R. Woodwarda nad chlorofilem. I w jednym, i w drugim przypadku przyznano za nie nagrody Nobla: w 1930 roku (Fischer) i w 1965 roku (Woodward). Po II wojnie światowej ruszył szybki rozwój syntetycznej chemii porfiryn. W 1964 roku została wydana pierwsza monografia poświęcona porfiryrom i metaloporfiryrom, która liczy nieco ponad 250 stron [38]. Pod koniec lat '70, ukazała się kolejna praca pod redakcją D. Dolphin'a obejmująca osiem woluminów, z których każdy ma blisko 1000 stron [39]. Natomiast wydawana obecnie seria pt. *Handbook of Porphyrin Science* pod redakcją K. Kadisha, K. Smitha i R. Guilarda składa się aż z 44 woluminów [40]. Poza monografiami, ilość artykułów opublikowanych w czasopismach jest równie imponująca. W samym np. 2014 roku wydano 8479 prac obejmujących porfiryny i metaloporfiryny [41]. Ponadto, do dnia dzisiejszego powstały dwa naukowe czasopisma w całości poświęcone tematyce porfiryn i ftalocyjanin – *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* (World Scientific) oraz *Porphyrins & Phthalocyanines* (Royal Society of Chemistry). Ta mnogość prac odzwierciedla szczególną rolę, jaką związki zawierające makrocykl porfiryrowy odgrywają w naturze oraz w życiu człowieka.

2.4.1. Budowa porfiryny i metaloporfiryny

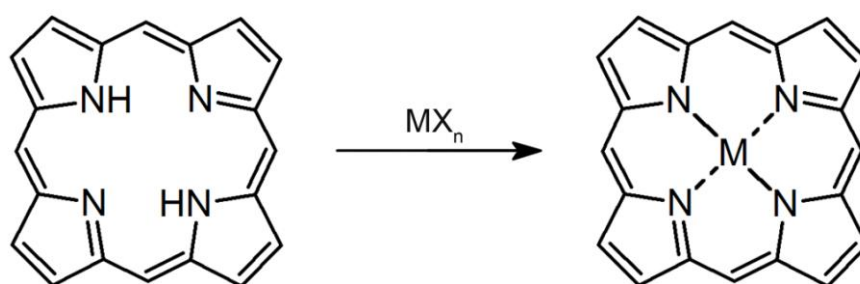
Porfiryra (makrocykl porfiryrowy) składa się z czterech pierścieni pirolowych, które są ze sobą połączone mostkami metinowymi (Rysunek 2.5). Makrocykl posiada 18 elektronów π i ma charakter aromatyczny. Co najmniej 9 elementów porfiryny może uczestniczyć w reakcjach chemicznych: (i) 2 centra N–H o charakterze kwasowym, (ii) 2 układy iminowe C=N– zawierające wolne pary elektronowe, (iii) 4 wiązania nienasycone (–CH=CH–) oraz (iv) makrocykl π -elektronowy ($C_{12}N_4$). Nadto, należy również uwzględnić



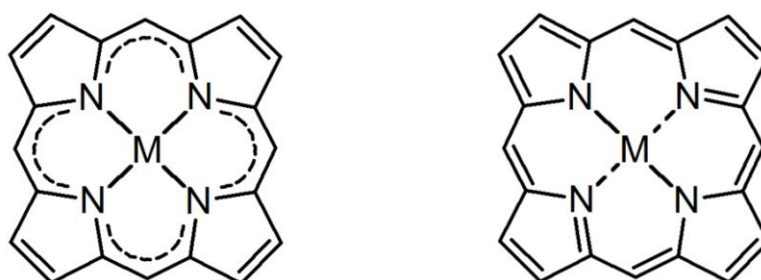
Rysunek 2.5. Struktura cząsteczkowa porfiryny wraz ze stosowaną obecnie numeracją atomów (a) oraz z nazwami pozycji w makrocyklu (b).

możliwość podstawienia różnych grup w 12 zewnętrznych pozycjach porfiryny (4 *mezo* i 8 β). W związku z tym, możliwe jest otrzymanie związków (do różnych celów) o ściśle zdefiniowanych właściwościach fizykochemicznych.

Metaloporfiryna stanowi związek kompleksowy porfiryny z metalem. Podczas reakcji kompleksowania jonem metalu (Rysunek 2.6), porfiryne traci dwa centralne atomy wodoru i jest koordynowana przez jon metalu z zaangażowaniem czterech równocennych atomów azotu [42] (Rysunek 2.7). Jeżeli metal ma wartościowość większą niż 2 i/lub liczbę koordynacyjną różną od 4, struktura kompleksu, oprócz ligandu porfiryнового, może zawierać jeden lub więcej ligandów znajdujących się poza płaszczyzną porfiryny. Są to



Rysunek 2.6. Reakcja kompleksowania porfiryny jonem metalu.

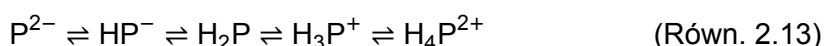


Rysunek 2.7. Dwa różne sposoby przedstawiania struktury metaloporfiryny.

tw. ligandy aksjalne [43]. W specyficznych przypadkach mogą tworzyć się kompleksy sandwiczowe (jon metalu pomiędzy dwoma ligandami porfirynewymi) lub jeszcze bardziej złożone układy [44].

2.4.2. Reakcja kompleksowania porfirynewym jonom metalu

Reakcja kompleksowania jonom metalu (metalowania) (Rysunek 2.6) w dużym uproszczeniu może być uznawana za reakcję kwas–zasada. Choć reakcja ta wygląda na prostą, tak naprawdę, jest ona znacznie bardziej złożona, a jej mechanizm nie został całkowicie wyjaśniony [45]. Kinetyka reakcji kompleksowania jonom metalu zależy zarówno od rodzaju metalu, jak i rodzaju porfirynewy, a rząd tej reakcji może się zmieniać [46, 47]. W związku z tym, reakcji nie można przypisać jednego mechanizmu. Zakłada się, że na reakcję metalowania wpływa minimum pięć czynników, które mogą pełnić rolę etapów tej reakcji i zachodzić w różnej kolejności [48]. Pierwszy z tych czynników to równowagi protonowania/deprotonowania makrocyklu porfirynewego:



Drugi czynnik dotyczy nośnika metalu, czyli związku wprowadzającego metal do makrocyklu porfirynewego (MX_n). Podczas reakcji kompleksowania porfirynewy, nośnik powinien „uwolnić” metal i pozwolić na utworzenie wiązania metal–ligand porfirynewy. Proces „uwolnienia” metalu, zwany dekonwolucją, stanowi bardzo ważny element reakcji kompleksowania porfirynewy. Trzeci czynnik jest związany z osadzeniem jonu metalu w makrocyklu porfirynewym i determinuje on (ten czynnik) kinetykę kompleksowania porfirynewy [49, 50]. W zależności od rozmiaru jonu metalu, metal może znajdować się w płaszczyźnie porfirynewy lub poza tą płaszczyzną [49], co może wpływać na kinetykę osadzania jonu metalu w kompleksie porfirynewym. Czwarty czynnik stanowi bilans ładunku elektrycznego. Jeżeli metal wykazuje wartościowość większą niż 2, przyłącza on jeden lub więcej przeciwjonów w postaci ligandów aksjalnych. Ligand aksjalny pochodzi zazwyczaj od nośnika metalu, ale może także pochodzić od rozpuszczalnika lub innego, dodatkowo wprowadzonego indywiduum. Piąty czynnik dotyczy zapełnienia sfery koordynacyjnej metalu. Tylko kilka metali tworzy kompleksy porfirynewe o najprostszej strukturze, to jest płaskokwadratowej. Są to metale wykazujące liczbę koordynacyjną równą 4. W przypadkach gdy liczba koordynacyjna stanowi więcej niż 4, metal koordynuje cząsteczki obojętne zawierające grupy funkcyjne o charakterze donorowym. Proces koordynacji takich cząsteczek jest powszechny, gdy sfera koordynacyjna metalu nie zostaje zapełniona po przyłączeniu jednego lub kilku przeciwjonów bilansujących ładunek.

2.4.3. Porfiryne kompleksy lantanowców(III)

W przypadku porfiryne kompleksów lantanowców(III), z którymi związana jest niniejsza rozprawa, cztery koordynacyjne wiązania Ln–ligand porfiryne wykazują w pewnym stopniu charakter wiązań kowalencyjnych i są one ekwiwalentne [51, 52]. Zostało to potwierdzone przez K. Tatsumi'ego i wsp. [53], którzy wykonali badania rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej na szeregu kompleksów lantanowców(III) z mezo-tetrafenyloporfiryne i oktaetyloporfiryne.

Rozmiar jonów lantanowców(III) (promień jonu: 0.86–1.05 Å) powoduje, że metal w porfiryne kompleksach lantanowców(III) znajduje się poza płaszczyznę porfiryne [43]. Stabilność kompleksów zawierających lantanowce z szeregu Lu(III)–Nd(III) (promień jonu: 0.86–1.00 Å) jest na tyle duża, aby umożliwić zsyntezowanie i zbadanie tych związków. Porfiryne kompleksy Lu(III) i Gd(III), o których będzie mowa w Rozdziale 3 (Lu(III)) i Rozdziale 4 (Lu(III) i Gd(III)), tworzą kinetycznie stabilne kompleksy. Potwierdzają to badania przeprowadzone na porfiryne kompleksach Lu(III) i Gd(III) w różnych roztworach organicznych i polimerach [54–57].

W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie dotyczące wykorzystania porfiryne kompleksów lantanowców(III) w różnych obszarach zastosowań, głównie biomedycznych (patrz podrozdział 3.1). Jednak z punktu widzenia niniejszej rozprawy, na większą uwagę zasługuje użycie tych metaloporfiryn w luminescencyjnym oznaczaniu stężenia tlenu (omówienie w podrozdziale 2.6). Tym bardziej, że ilość prac poświęconych tej tematyce niemal podwoiła się w trakcie wykonywania badań do niniejszej rozprawy.

Nie ma jednej uniwersalnej metody syntezy porfiryne kompleksów metali. Na przykład, wydajna metoda syntezy porfiryne kompleksów metali przejściowych może nie być skuteczna w otrzymywaniu porfiryne kompleksów metali ziem rzadkich. Celem dostosowania metody syntezy do używanego rodzaju metalu i porfiryne, należy wziąć pod uwagę kilka kwestii. Po pierwsze, porfiryne zwykle nie rozpuszcza się w wodzie, w przeciwieństwie do soli, która jest źródłem odpowiedniego metalu. Sprawia to trudności przy doborze rozpuszczalnika. Po drugie, kwasowość rozpuszczalnika powinna być: (i) na tyle mała (roztwór zasadowy), aby zdeprotonować makrocykl porfiryne (czyli zerwać wiązania N–H) i (ii) na tyle duża (roztwór kwasowy), żeby nie doszło do związania jonu metalu przez rozpuszczalnik. Po trzecie, nośnik metalu powinien stanowić łatwo dysocjujący związek.

Synteza porfiryne kompleksów lantanowców(III) wymaga dużo wyższej temperatury prowadzenia reakcji (np. powyżej 200°C [51]) w porównaniu z temperaturą wymaganą do otrzymywania porfiryne kompleksów metali przejściowych (często wystarcza ok. 60°C [58]). Wysoka temperatura pozwala wprowadzić jon lantanowca(III) do

makrocyklu porfiryнового. W trakcie syntezy ogrzewa się mieszaninę reakcyjną w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika. Reakcję zwykle prowadzi się pod chłodnicą zwrotną, w atmosferze inertnego gazu, osłaniając kolbę przed dostępem światła. W przeciwnym przypadku, może dochodzić do rozkładu porfiryны (pod wpływem tlenu, światła lub temperatury). Światło słoneczne powoduje w tych warunkach fotodemetalowanie lub fotochemiczne utlenienie połączone z rozkładem makrocyklu porfiryнового.

Kontrola postępu reakcji jest zazwyczaj przeprowadzana za pomocą chromatografii cienkowarstwowej – TLC (ang. *thin layer chromatography*) lub spektrofotometrii UV-Vis. W metodzie TLC wykorzystuje się płytki z folii aluminiowej pokrytej silikażelem lub tlenkiem glinu. Natomiast spektrofotometryczna metoda kontroli polega na obserwacji widma absorpcji mieszaniny reakcyjnej. W syntezie porfiryновых kompleksów Lu(III), zaprezentowanej w Rozdziale 3, stosowano obydwie metody.

Po zakończeniu reakcji, oprócz porfiryнового kompleksu lantanowca(III), w mieszaninie poreakcyjnej zwykle znajduje się nieprzereagowana porfiryна i różne produkty uboczne. Izolacja produktu z mieszaniny poreakcyjnej oraz jego oczyszczanie przeprowadzane są zazwyczaj za pomocą metod chromatograficznych, a w szczególności chromatografii kolumnowej. Bogata praca przeglądowa na temat metod chromatograficznych używanych w chemii porfiryнов została opublikowana przez K. Jacoba [59]. Chromatograficzne oczyszczanie porfiryновых kompleksów lantanowców(III) jest zadaniem dość wymagającym. Świadczyć może o tym fakt, że w celu uzyskania zaledwie 10 mg takiej metaloporfiryны, wykorzystuje się około 5 litrów rozpuszczalników. Stopniowo zwiększa się gradient polarności eluenta i kolejno wymywa rozpuszczalnik reakcji, nieprzereagowaną porfirynę i w końcu porfiryновый kompleks lantanowca(III). Pewne ograniczenia związane z syntezą porfiryновых kompleksów lantanowców(III) zawarto we wprowadzeniu do Rozdziału 3.

2.5. Luminofores i materiały sensorowe

W latach '30 XX wieku, H. Kautsky i wsp. [60–62] jako pierwsi zaobserwowali wygaszanie luminescencji tlenem takich związków jak m.in.: eozyna, erytrozyna i chlorofil. Zjawisko to wykorzystali do detekcji tworzącego się tlenu w wyniku fotosyntezy. W ten sposób odkryli efekt, który w późniejszym czasie został nazwany efektem Kautsky'iego. Polega on na produkcji tlenu przez komórki ciemnej fazy fotosyntezy po oświetleniu liścia. Po ponad 80 latach ciągłego rozwoju, zaprojektowano znaczącą ilość różnorodnych czułych na tlen luminoforów wykazujących maksima wzbudzenia i luminescencji w zakresie od ultrafioletu do bliskiej podczerwieni, które miały czasy życia luminescencji począwszy od nanosekund do milisekund a nawet sekund – w przypadku związków fosforyzujących.

Otrzymane luminofory czułe na tlen oraz opracowane dla nich metody pomiarowe stanowią treść wielu prac przeglądowych [20, 28, 63–114] i rozdziałów w książkach [115–121]. Prace te omawiają: (i) ogólną charakterystykę luminoforów [20, 28, 66, 70, 72, 73, 75, 76, 84, 85, 90, 93, 101, 104, 108–110], często skupiając się na nanocząstkach luminescencyjnych (wyjaśnienie w podrozdziale **2.5.1.3**) [77, 91, 92, 98, 111, 121], (ii) wady i zalety metod pomiarowych, takich jak: wieloluminoforowe [88, 100, 104], stosunkowe [69, 77, 86, 91, 92, 95, 98, 99, 102, 103, 105, 107, 108, 113, 118, 119] i kolorymetryczne [99] oznaczanie stężenia tlenu (objaśnienia w podrozdziałach kolejno **2.5.2** i **2.5.3.2**) oraz (iii) użyteczność luminoforów w różnych obszarach zastosowań, w tym np.: biomedycznych [63, 66, 69, 77, 78, 81, 86, 91, 92, 94, 96–98, 102, 103, 107, 113–115, 117], aerodynamicznych [64–67, 79, 87, 114, 120], wykorzystujących światłowody [68, 89, 115, 116] lub w kontroli jakości żywności [80]. Wiele z tych prac przeglądowych obejmuje publikacje z wąskiego przedziału czasowego. Jednak niedawno pojawiły się dwie obszerne prace [106, 112], które bardzo dobrze odzwierciedlają aktualny stan wiedzy w tej dziedzinie i w dodatku omawiają publikacje, które nie były wcześniej cytowane w pozostałych pracach przeglądowych.

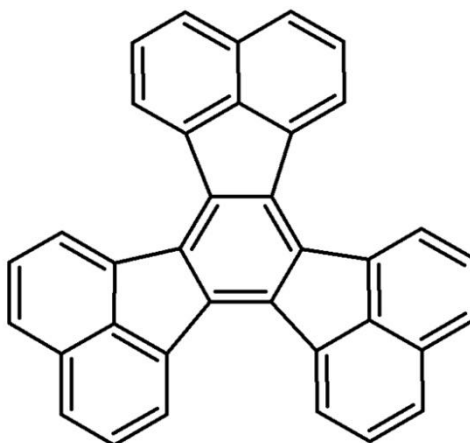
Celem niniejszego podrozdziału jest nakreślenie aktualnego stanu wiedzy z zakresu luminescencyjnego oznaczania stężenia tlenu, aby później móc przedstawić wykorzystanie porfiryńowych kompleksów lantanowców(III) w tym obszarze.

2.5.1. Ogólna klasyfikacja

Luminofory czułe na tlen zwykle dzieli się na cztery grupy [112]: (i) luminofory organiczne (głównie wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne), (ii) związki kompleksowe metal–ligand (głównie kompleksy metali przejściowych i metaloporfiryny), (iii) nanocząstki luminescencyjne (ang. *nanoparticles*) oraz (iv) związki wykazujące więcej niż jeden typ luminescencji (ang. *multiple emitter probes*).

2.5.1.1. Luminofory organiczne

Luminescencyjne wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne stanowią pierwszą generację luminoforów czułych na tlen (przykład na Rysunku 2.8). Są to związki wykazujące intensywną luminescencję o czasie życia do 200 ns. Niestety, luminofory te wymagają promieniowania wzbudzającego o długości fali ~330 nm, które wzbudza również wiele innych syntetycznych lub naturalnych materiałów wykazujących intensywną luminescencję. Ponadto, mankamentem jest, że wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne mają tendencję do agregacji w matrycach polimerowych [122].



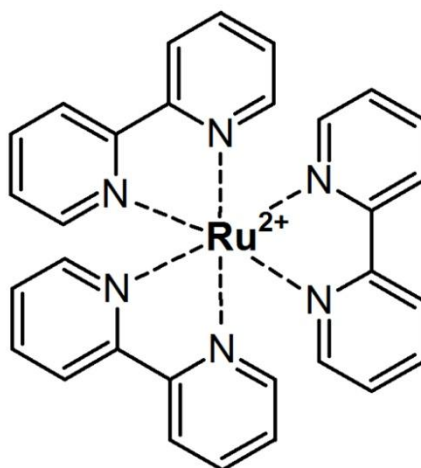
Rysunek 2.8. Struktura cząsteczkowa dekacyklenu – przykładowego luminoforu organicznego.

Do tej grupy należą również luminofory wykazujące termicznie aktywowaną opóźnioną fluorescencję. Przykładem może być fulleren C_{70} , który jest używany w luminescencyjnym oznaczaniu stężenia tlenu [123, 124]. Związki tego typu nie zostały tu scharakteryzowane, ponieważ wykraczałoby to poza treść rozprawy.

2.5.1.2. Związki kompleksowe metal–ligand

Związki kompleksowe metali przejściowych zastąpiły luminescencyjne wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, ponieważ absorbują światło w zakresie widzialnym, wykazują duże przesunięcie Stokesa i często są wysoce fotostabilne. Ich właściwości spektralne i chemiczne można dostosowywać poprzez modyfikację struktury kompleksu.

Należące do związków metali przejściowych, kompleksy rutenu(II) (Rysunek 2.9) wykazują szerokie pasma absorpcji zwykle w zakresie niebieskiego światła widzialnego, to jest 400–480 nm. Związki te odznaczają się dużym przesunięciem Stokesa, ponieważ lumineszują przy ponad 600 nm. Ich długie czasy życia luminescencji (rzędu mikrosekund) umożliwiają aplikację w oznaczaniu i obrazowaniu stężenia tlenu (przykład obrazowania przedstawiono na Rysunku 1.2). Luminescencja kompleksów Ru(II) jest również czuła na temperaturę, ze względu na niskoenergetyczne stany wzbudzone metalu prowadzące do intensyfikacji przejść bezpromienistych przy wzroście temperatury [125]. W przeciwieństwie do kompleksów Ru(II), luminescencja kompleksów irydu(III) nie zależy od temperatury. Dodatkowo, kompleksy Ir(III) wykazują większe wartości kwantowej wydajności luminescencji (25% [125]) w porównaniu do kompleksów Ru(II) (~10% [126]). Dlatego związki Ir(III) stanowią atrakcyjną alternatywę. Z kolei, kompleksy osmu(II) odznaczają się bardzo dobrą fotostabilnością [127]. W dodatku, pewne związki Os(II) mogą być wzbudzone w zakresie 635–680 nm [128], co czyni te kompleksy pożądanymi w biologicznych zastosowaniach *in vivo*. Jednak ich luminescencja jest słabiej wygaszana przez tlen niż lumine-

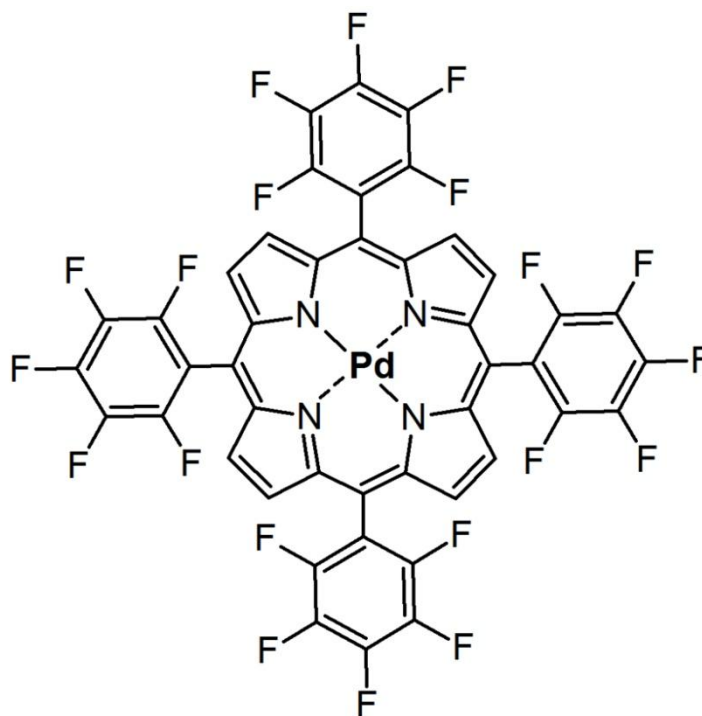


Rysunek 2.9. Struktura cząsteczkowa kompleksu ruten(II)-tris(2,2'-bipirydyna) – przykładowego luminoforu z grupy związków kompleksowych metali przejściowych.

scencja kompleksów Ru(II). Idąc dalej, związki kompleksowe renu(I) odznaczają się bardzo dobrą wydajnością kwantową luminescencji (ponad 70% [129]) i luminescencja ta jest intensywnie wygaszana przez tlen. Jednak kompleksy Re(I) łatwo fotodegradują pod wpływem tlenu, a ich współczynniki molowej absorpcji są około trzykrotnie mniejsze ($> 6000 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ [129]) w porównaniu do tych dla kompleksów Ru(II) ($\sim 20000 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ [126]).

Dodatkowo należy również wspomnieć o związkach kompleksowych lantanowców(III), które wykazują intensywną i wąską spektralnie luminescencję. Luminescencja ta jest zazwyczaj czuła na temperaturę, ale obecność odpowiednich ligandów sprawia, że luminescencja kompleksów lantanowców(III) staje się czuła na tlen [130–132]. Związki tego typu stanowią głównie kompleksy Eu(III) i Tb(III), które są wzbudzane promieniowaniem UV w zakresie 300–400 nm i lumineszują w przedziale odpowiednio czerwonego (612 nm, Eu(III)) lub zielonego (546 nm, Tb(III)) światła widzialnego.

Porfiryny, a szczególnie metaloporfiryny, stanowią najpowszechniejsze luminofory czułe na tlen [93]. Fosforescencja porfiryńowych kompleksów platyny(II) i palladu(II) (Rysunek 2.10) jest skutecznie wygaszana przez tlen w odróżnieniu od fluorescencji porfiryńowych kompleksów cynku(II) i porfiryń nieskompleksowanych [133]. Związki te są chemicznie stabilne i odznaczają się intensywną, wąską spektralnie luminescencją o czasie życia rzędu setek mikrosekund. Fosforescencja porfiryńowych kompleksów Pd(II) charakteryzuje się zazwyczaj dłuższymi czasami życia (770 μs [134]) i w konsekwencji większą czułością na tlen niż fosforescencja analogicznych kompleksów Pt(II) (100 μs [134]). Z drugiej zaś strony, porfiryńowe kompleksy Pt(II) odznaczają się dwu- lub trzykrotnie większą kwantową wydajnością fosforescencji (12% [135]) niż analogiczne związki Pd(II) (4% [135]). Porfiryńowe kompleksy Pt(II) i Pd(II) wykazują bardzo intensywną absorpcję

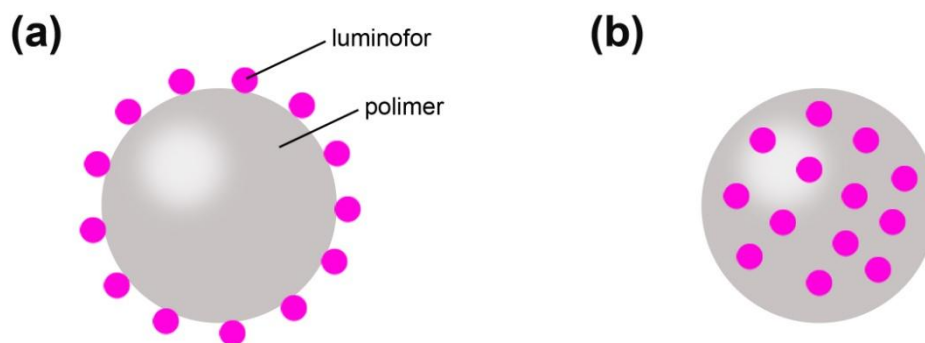


Rysunek 2.10. Struktura cząsteczkowa kompleksu pallad(II)-[5,10,15,20-tetrakis(2,3,4,5,6-pentafluorofenylo)porfiryna] – przykładowego luminoforu z grupy metaloporfiryn.

w zakresie 390–420 nm (pasmo Soreta; nawet $150000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [121]) oraz słabszą powyżej 500 nm (składowe pasma Q; $> 10000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [121]). Znane są również pochodne tych związków, które odznaczają się znacznie bardziej intensywnymi pasmami Q ($\sim 100000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), umożliwiając efektywne wzbudzenie za pomocą czerwonego światła widzialnego [136]. Związki te wykazują intensywną fosforescencję w zakresie bliskiej podczerwieni (770–870 nm), ale ze względu na umiarkowane wartości czasu życia fosforescencji (20–50 μs dla związków Pt(II), 100–280 μs dla związków Pd(II)), jest ona słabiej wygaszana przez tlen [136].

2.5.1.3. Nanocząstki luminescencyjne

Nanocząstki luminescencyjne, tworzące trzecią grupę luminoforów czułych na tlen, składają się z tzw. „paciorka” polimerowego (ang. *bead*) i luminoforu czułego na tlen. Luminofor jest zaadsorbowany na powierzchni (lub związany kowalencyjnie z powierzchnią) nanocząstki (Rysunek 2.11(a)), bądź znajduje się wewnątrz tej nanocząstki (tzw. kapsułkowanie luminoforu) (Rysunek 2.11(b)). Przegląd metod otrzymywania tych układów został obrazowo przedstawiony przez S.M. Borisova i wsp. [121]. Nanocząstki luminescencyjne mogą samodzielnie stanowić nanomateriały sensorowe lub mogą być dodatkowo umieszczone w matrycy polimerowej, tworząc klasyczny materiał sensorowy (jak ten przedstawiony na Rysunku 1.3). Ze względu na bardzo mały rozmiar (średnica $\sim 250 \text{ nm}$



Rysunek 2.11. Schematyczne przedstawienie nanocząstek luminescencyjnych z luminoforem umieszczonym na powierzchni (a) lub wewnątrz nanocząstki (b).

[137]), bariera dyfuzyjna dla tlenu, dotycząca polimeru kapsułkującego luminofor, praktycznie nie występuje. Zatem, odpowiedź luminescencyjna nanocząstek na tlen jest dużo szybsza (np. 1.3 s [138]) niż odpowiedź luminoforów zawartych w matrycach polimero- wych (np. 5.6 s [139]). Nanocząstki luminescencyjne zapobiegają wyciekaniu luminoforu oraz mogą zapewnić biokompatybilność. W związku z tym, umożliwiły one badania układów biologicznych, takich jak tkanki i komórki [140, 141]. Połączenie nanocząstek luminescencyjnych z peptydami (tzw. koniugacja) pozwoliła również oznaczać stężenie tlenu w żywych komórkach nowotworowych [142].

2.5.1.4. Związki wykazujące więcej niż jeden typ luminescencji

Luminofo- ry czułe na tlen należące do ostatniej czwartej grupy, to związki wykazujące więcej niż jeden typ luminescencji. Częsteczk- i tego rodzaju wykorzystuje się w wewnętrznie kalibrowanym luminescencyjnym oznaczaniu stężenia tlenu. W związku z tym, luminofo- ry te zostaną opisane w podrozdziale poświęconym wspomnianej metodzie (podrozdział 2.5.3.3).

2.5.2. Jednoczesne luminescencyjne oznaczanie kilku parametrów

Metoda optycznego oznaczania, w którą wpisuje się oznaczanie luminescencyjne, umożliwia jednoczesne określanie dwóch lub nawet trzech różnych parametrów, np.: (i) temperatury i stężenia tlenu lub (ii) pH, temperatury i stężenia tlenu. W tym celu wykorzystuje się materiał sensorowy zawierający więcej niż jeden rodzaj luminoforu we wspólnej matrycy (stąd nazwa „wieloluminoforowe luminescencyjne oznaczanie stężenia tlenu”; ang. *multi-luminophore oxygen sensing*). Luminescencja jednego rodzaju luminoforu jest czuła na jeden parametr (tlen), a luminescencja drugiego luminoforu – na drugi parametr. Główne pasma tych dwóch luminescencji powinny być rozdzielone spektralnie, a lumino-

fory wspólnie wzbudzone przy jednej długości fali, co wymaga nałożenia intensywnych pasm absorpcji tych związków.

Dotychczas powstało wiele luminescencyjnych materiałów sensorowych do jednoczesnego oznaczania stężenia tlenu wraz z drugim parametrem. Przykładami mogą być materiały sensorowe do równoległego pomiaru: (i) tlenu i temperatury [123, 143–148], (ii) tlenu i pH [143, 149], (iii) tlenu i glukozy [150] lub (iv) tlenu i dwutlenku węgla [151–153]. Co więcej, otrzymano również luminescencyjne materiały sensorowe umożliwiające jednoczesną detekcję trzech (tlen, temperatura, pH) [154] lub nawet czterech parametrów (tlen, temperatura, pH, dwutlenek węgla) [100, 155].

2.5.3. Zaawansowane luminescencyjne oznaczanie stężenia tlenu

2.5.3.1. Oznaczanie stężenia tlenu z uwzględnieniem temperatury

Temperatura zawsze w pewnym stopniu oddziałuje na pomiar stężenia tlenu. Efekt ten polega na intensyfikacji, ze wzrostem temperatury, przejść bezpromienistych luminoforu czułego na tlen oraz dyfuzji tlenu w matrycy. Dlatego, temperatura często musi być mierzona równolegle ze stężeniem tlenu, aby móc określić w sposób precyzyjny efekt temperatury na uzyskiwaną wartość stężenia tlenu. W związku z tym, współczesne materiały sensorowe czułe na tlen opierają się na wieloluminoforowym luminescencyjnym oznaczaniu stężenia tlenu. Zawierają one dwa rodzaje luminoforów (jeden czuły na tlen, drugi na temperaturę) i nazywane są podwójnie luminoforowymi (ang. *dual-luminophore*) materiałami sensorowymi czułymi na tlen [64, 66, 67, 88, 89, 100, 104, 120, 121, 123, 143–148, 154–166].

2.5.3.2. Oznaczanie stężenia tlenu wykorzystujące pomiar czasu życia luminescencji lub pomiar stosunku intensywności pasm

Najprostsza metoda luminescencyjnego oznaczania stężenia tlenu opiera się na pomiarze intensywności luminescencji przy jednej długości fali. Na intensywność luminescencji może niestety wpływać wiele czynników zakłócających, takich jak: stężenie luminoforu, fotodegradacja luminoforu, fluktuacje intensywności promieniowania wzbudzającego, rozproszenie światła itp. Znane są dwie metody luminescencyjnego oznaczania stężenia tlenu, które są znacznie mniej zależne od wpływu powyższych czynników. Opierają się one na pomiarze czasu życia luminescencji lub pomiarze stosunku intensywności dwóch pasm luminescencji. Oznaczanie stężenia tlenu za pomocą pomiaru czasu życia luminescencji wymaga aparatury zawierającej złożone systemy wzbudzenia, rejestracji i przetwarzania danych, co wiąże się z dużymi kosztami [107, 113]. Prostsza i mniej kosztowna

metodą jest stosunkowe luminescencyjne oznaczanie stężenia tlenu. Co ważniejsze, metoda ta pozwala uzyskać podobne wyniki, które otrzymuje się za pomocą pomiaru czasu życia luminescencji.

Stosunkowe luminescencyjne oznaczanie stężenia tlenu (ang. *rationetric oxygen sensing*) polega na obserwacji stosunku intensywności dwóch pasm luminescencji, przy czym jedno pasmo należy do luminoforu, którego luminescencja jest czuła na tlen, a drugie pasmo pochodzi od innego luminoforu wykazującego stałą, niewygaszaną przez tlen luminescencję. Tak jak w przypadku omówionych powyżej wieloluminoforowych materiałów sensorowych czułych na tlen i drugi parametr (np. temperaturę lub pH), tutaj również: (i) luminofory znajdują się we wspólnej matrycy, (ii) powinny być wspólnie wzбудzane przy jednej długości fali i (iii) ich luminescencja powinna być rozdzielona spektralnie. Prezentowana metoda w ostatnim czasie stała się stosunkowo popularna, co odzwierciedla ilość prac dotyczących tego zagadnienia [3, 24, 130, 142, 163, 167–234].

2.5.3.3. Wewnętrznie kalibrowane oznaczanie stężenia tlenu

Zarówno wieloluminoforowe, jak i stosunkowe luminescencyjne oznaczanie stężenia tlenu ma wadę wynikającą z naturalnych różnic fizykochemicznych odmiennych luminoforów. Wada ta jest związana z fotodegradacją luminoforów w różnym tempie. Oznacza to, że po pewnym czasie użytkowania materiału sensorowego, obniżona zostaje skuteczność określenia rzeczywistej wartości stężenia tlenu. W przypadku podwójnie luminoforowego oznaczania stężenia tlenu, zakłamywany jest wpływ temperatury na pomiar stężenia tlenu, a w przypadku stosunkowego luminescencyjnego oznaczania stężenia tlenu, problem dotyczy intensywności sygnału referencyjnego względem intensywności luminescencji czułej na tlen.

W związku z tym, otrzymano luminofory czułe na tlen, które wykazują więcej niż jeden typ luminescencji – fluorescencję i fosforescencję. Zazwyczaj fosforescencja tych związków jest czuła na tlen, a fluorescencja, choć słaba, służy za sygnał referencyjny. Termin „wewnętrznej kalibracji” nawiązuje do braku konieczności przeprowadzania zewnętrznej, czyli okresowej kalibracji, która jest wymagana dla sygnałów pochodzących od różnych luminoforów.

Zaprojektowanie takich luminoforów jest trudnym zadaniem. Z jednej strony, różnica energetyczna pomiędzy stanami S_1 i T_1 takiego luminoforu musi być na tyle mała, aby zintensyfikować przejście ISC celem powstawania fosforescencji. Z drugiej zaś strony, różnica ta (pomiędzy S_1 a T_1) musi być na tyle duża, żeby przejście ISC nie wyeliminowało fluorescencji. Poza tym, wskazana jest obecność ciężkich atomów w strukturze luminoforu w celu intensyfikacji przejścia ISC. Pomimo tych trudności, uzyskano pewną ilość lu-

minoforów odpowiednich do wewnętrznie kalibrowanego luminescencyjnego oznaczania stężenia tlenu [168, 235–273].

O luminoforach wykorzystywanych do stosunkowego i wewnętrznie kalibrowanego luminescencyjnego oznaczania stężenia tlenu można znaleźć fragmentaryczne informacje w pracach przeglądowych [69, 77, 86, 91, 92, 99, 102, 103, 106–108, 112–114, 118, 119]. Szerzej omawiane są rozmaite aspekty metodologiczne stosunkowego oznaczania – w kontekście zastosowania do pomiaru różnych parametrów, nie tylko tlenu [86, 95, 274]. Praca, która w całości została poświęcona luminoforom używanym w stosunkowym i wewnętrznie kalibrowanym luminescencyjnym oznaczaniu stężenia tlenu jest autorstwa Y. Fenga i wsp. [105]. Pomimo, że jest to najlepsza praca z tego obszaru, odwołuje się ona tylko do wybranych publikacji z lat 2002–2012.

2.6. Porfirynowe kompleksy lantanowców(III) w luminescencyjnym oznaczaniu stężenia tlenu

W literaturze jest wiele prac przeglądowych w całości poświęconych luminescencji kompleksów lantanowców(III). Nowsze prace są bardziej skoncentrowane na zastosowaniu tych związków, np. jako znaczników w obrazowaniu luminescencyjnym [82, 83], natomiast starsze – np. autorstwa D. Parkera [71, 74] – omawiają zastosowanie m.in. w luminescencyjnym oznaczaniu stężenia tlenu. Najwięcej informacji można znaleźć o kompleksach Eu(III), Tb(III), Dy(III) i Sm(III), które lumineszują w zakresie światła widzialnego, chociaż w ostatnich 15 latach, wzrosło także zainteresowanie kompleksami Yb(III), Nd(III) i Er(III) lumineszujących w zakresie bliskiej podczerwieni. Brak jest jednak prac przeglądowych obejmujących czułe na tlen kompleksy lantanowców(III), zawierające ligandy porfirynowe.

Porfirynowe kompleksy lantanowców(III), przy wzbudzeniu w pasmie absorpcji porfiry (pasma Soret lub Q), mogą wykazywać dwa typy luminescencji [275]: (i) molekularną luminescencję $\pi\text{-}\pi^*$ powstałą wskutek przejść $S_1 \rightarrow S_0$ (fluorescencja) lub $T_1 \rightarrow S_0$ (fosforescencja) makrocyklu porfirynowego oraz (ii) wąską spektralnie luminescencję $f\text{-}f$ stanowiącą efekt przejść $f\text{-}f$ jonu Ln^{3+} . Aby zaobserwować luminescencję $f\text{-}f$, wzbudzony stan emisyjny jonu Ln^{3+} musi charakteryzować się mniejszą energią (leżeć niżej) niż stan trypletowy ligandu porfirynowego. W przeciwnym razie, stan emisyjny jonu Ln^{3+} nie przejmie energii od ligandu porfirynowego i w konsekwencji luminescencja $f\text{-}f$ nie pojawi się.

2.6.1. Kompleksy wykazujące molekularną luminescencję $\pi\text{-}\pi^*$

Porfirynowe kompleksy Lu(III) i Gd(III) wykazują molekularną fluorescencję $\pi\text{-}\pi^*$ i molekularną fosforescencję $\pi\text{-}\pi^*$ (krócej: fluorescencję i fosforescencję). Nie przejawiają

one natomiast luminescencji $f-f$. Porfiryne kompleksy Gd(III) nie wykazują przejść $f-f$ jonu Gd^{3+} , ponieważ stany energetyczne tego jonu leżą zbyt wysoko, aby przyjąć energię ze stanu trypletowego ligandu porfiryneowego. Najniższy stan wzbudzony Gd^{3+} stanowi ${}^6P_{7/2}$ i jest położony przy $\sim 32000\text{ cm}^{-1}$ [276], podczas gdy stan T_1 porfiryneowego kompleksu Gd(III) znajduje się w zakresie $12200\text{--}14100\text{ cm}^{-1}$ [277–279]. W przypadku porfiryneowych kompleksów Lu(III), przejścia $f-f$ są niemożliwe ze względu na wypełnioną podpowłokę f lutetu(III). Ponieważ porfiryneowe kompleksy Lu(III) i Gd(III) przejawiają czułość na tlen fosforescencję w temperaturze pokojowej, związki te zaczęły być wykorzystywane w luminescencyjnym oznaczaniu stężenia tlenu.

Pionierską pracę na temat wykorzystania fosforescencji porfiryneowych kompleksów lantanowców(III) (a konkretniej lutetu(III)) w luminescencyjnym oznaczaniu stężenia tlenu przedstawiła J.M. Vanderkooi i wsp. [280] w 1987 roku. Autorzy wykazali również ochronny wpływ białka na fosforescencję luminoforów w postaci ekranowania tych luminoforów przed tlenem. Kilka lat później stwierdzono, że porfiryneowe kompleksy Lu(III) i Gd(III) stanowią obiecujące luminofory mogące posłużyć w konstrukcji materiałów fosforyzujących [278]. S.A. Vinogradov i wsp. [55] zasugerowali z kolei, że w luminescencyjnym oznaczaniu stężenia tlenu mogą być wykorzystane tetrabenzoporfiryneowe kompleksy metali (w tym kompleks Lu-TBP). Nieco później, hipoteza ta została potwierdzona przez naukowców, którzy badali właściwości luminescencyjne czułych na tlen porfiryneowych kompleksów Lu(III) i Gd(III) w rozpuszczalnikach organicznych [56, 57, 265, 275, 281, 282] oraz w matrycach polimerowych [56, 57, 275, 281, 282].

W 2014 roku zespół badawczy z Instytutu Technologii w Harbin (Chiny) rozpoczął badania na porfiryneowym kompleksie gadolinu(III) [gadolin(III)-(eter monometylo-hemato-porfiryneowy) (Gd-HMME)]. Autorzy podali, że w/w metaloporfiryna będąca pojedynczym luminoforem może jednocześnie pełnić nawet potrójną rolę: (i) jako fotouczulacz w terapii fotodynamicznej, (ii) jako kontrast w magnetycznym rezonansie *in vivo* oraz (iii) jako luminofor czuły na tlen [262]. Dzięki nowoczesnej aparaturze badawczej [283], w niedługim czasie pojawiły się kolejne publikacje dotyczące Gd-HMME [233, 234, 283–286]. W pracach tych zaprezentowano właściwości luminescencyjne oraz czułość na tlen fosforescencji Gd-HMME [233, 283, 284, 286]. Opracowane zostały dwa dwuluminoforowe układy umożliwiające stosunkowe luminescencyjne oznaczanie stężenia tlenu. Układy te składają się z: (i) Gd-HMME i bibuły filtracyjnej [283] oraz (ii) Gd-HMME i nieskompleksowanej porfiryne [234]. Kompleks Gd-HMME wykazuje czułość na tlen fosforescencję, a bibuła filtracyjna i nieskompleksowana porfiryne odznaczają się stałą fluorescencją. Dwie kolejne prace były poświęcone: (i) zbadaniu odstępstwa od liniowości zależności luminescencji Gd-HMME od stężenia tlenu [284] oraz (ii) zbadaniu wzmocnienia luminescencji Gd-HMME w obecności imidazolu i wolnych jonów Gd^{3+} [285]. Ten sam zespół w odrębnej publikacji

porównał również kompleksy Gd-HMME i Pd-HMME, badając wpływ metalu centralnego na właściwości luminescencyjne i na czułość fosforescencji na tlen [286]. A ostatnio pojawiła się najnowsza praca, dotycząca kompleksu gadolin(III)-sinoporfirynian sodu (Gd-DVDMS), który jest lepiej rozpuszczalny w wodzie niż Gd-HMME [287].

Powyższy zespół badawczy wykazał również użyteczność porfiryнового kompleksu Lu(III) (Lu-HMME) w wewnętrznie kalibrowanym luminescencyjnym oznaczaniu stężenia tlenu, w którym intensywność fluorescencji metaloporfiryny może posłużyć za wewnętrzny standard dla czułej na tlen intensywności fosforescencji pochodzącej od tej samej cząsteczki [273]. Jednak wcześniej zostały opublikowane [265, 288] niezależnie prowadzone prace zawarte w niniejszej rozprawie (Rozdział 4).

2.6.2. Kompleksy wykazujące luminescencję *f-f*

Wszystkie wyżej wymienione porfiryновые kompleksy lantanowców(III) stanowiły związki Lu(III) i Gd(III), których fosforescencja (a dokładniej molekularna fosforescencja $\pi-\pi^*$ – patrz podrozdział 2.6) jest czuła na tlen. Inne lantanowce(III) tworzące kompleksy z porfirynymi, np. porfiryновые kompleksy Yb(III), Nd(III), Er(III), przejawiają luminescencję *f-f*, która odznacza się małą wartością wydajności kwantowej [289], a co istotniejsze, nie jest wygaszana tlenem [52]. Jednak ograniczenie to dotyczy jedynie metaloporfiryn, w których jon metalu jest usytuowany w centrum makrocyklu porfiryнового.

Istnieje grupa porfiryновых kompleksów lantanowców(III), których luminescencja *f-f* wykazuje czułość na tlen [290–294]. Są to heterobimetaliczne związki złożone z porfiryнового kompleksu Pt(II) lub Pd(II), z którym kowalencyjnie związane jest ugrupowanie chelatujące jon Ln^{3+} . Taka struktura umożliwia: (i) wzbudzenie cząsteczki poprzez absorpcję światła widzialnego (w pasmie Soreta porfiryнового kompleksu Pt(II) lub Pd(II)), (ii) zwiększenie populacji cząsteczek znajdujących się w stanie trypletowym wskutek efektu ciężkiego atomu (Pt(II) lub Pd(II)), (iii) a następnie transfer energii do jonu Ln^{3+} . W rezultacie, obserwuje się jednoczesną fosforescencję porfiryнового kompleksu Pt(II) lub Pd(II) ($\lambda_{\text{ph}} = 650\text{--}882\text{ nm}$) oraz luminescencję *f-f* jonu Ln^{3+} ($\lambda_{\text{lum}} = 980\text{--}1530\text{ nm}$). Fosforescencja jest wygaszana bezpośrednio wskutek przeniesienia energii na cząsteczkę tlenu (patrz podrozdział 2.2), natomiast luminescencja *f-f* jest wygaszana pośrednio, ponieważ stan emisyjny jonu Ln^{3+} uzyskuje mniej energii ze stanu trypletowego, z którego energia jest przekazywana cząsteczce tlenu. W związku z tym, obydwa typy emisji są wygaszane tlenem, przy czym wygaszanie fosforescencji jest bardziej intensywne niż wygaszanie luminescencji *f-f* [290]. Stosunek intensywności fosforescencji w warunkach beztlenowych do intensywności fosforescencji w warunkach tlenowych stanowi ~ 90 , natomiast w przypadku luminescencji, stosunek ten wynosi ~ 8 [291]. Tym niemniej, obydwa typy emisji mogą posłużyć do luminescencyjnego oznaczania stężenia tlenu [290].

W 2000 roku A. Beeby i wsp. [290] byli pierwszymi, którzy zsyntezowali oraz zbadali właściwości luminescencyjne i czułość na tlen kompleksów tego typu. Zaobserwowali, że porfirynewy kompleks Pd(II) efektywnie wymusza luminescencję Yb(III) ($\lambda_{\text{lum}}^{\text{max}} = 980$ nm) lub Nd(III) ($\lambda_{\text{lum}}^{\text{max}} = 1064$ nm) wskutek transferu energii do ugrupowania chelatującego jon lantanowca(III). Zbadali również analogiczny kompleks Gd(III). Jednak w tym przypadku obserwowana była tylko intensywna fosforescencja (przyczyny braku luminescencji *f-f* gadolinu(III) są dyskutowane w podrozdziale 2.6.1). Kilka lat później, zespół z Uniwersytetu Hannam w Daejeon (Korea Południowa) opublikował dwie prace przedstawiające badania na kompleksach Er(III), zawierających porfirynewe kompleksy Pt(II) lub Zn(II) [291, 292]. Jednak tylko w przypadku kompleksów zawierających Pt(II), zaobserwowano efektywny transfer energii do jonu Er^{3+} ($\lambda_{\text{lum}}^{\text{max}} = 1530$ nm) [291] i w ten sposób dowiedziono, że transfer ten odbywa się ze stanu T_1 metaloporfiryny [292]. Z kolei, po wprowadzeniu arylo-eterowych dendronów w strukturę porfirynewych kompleksów Pt(II) (chelatuujących jon Er^{3+}), siedmiokrotnie udało się wzmocnić intensywność luminescencji Er(III) wskutek ochrony metaloporfiryn przed tlenem [291]. Niewiele później, zespół badawczy pod kierownictwem M.W. Hosseini'ego zsyntezował i zbadał właściwości luminescencyjne i czułość na tlen serii dwuchelatujących kompleksów (ligand porfirynewy może chelatować jednocześnie dwa metale), przy czym dwa kompleksy z tej serii zawierały jon lantanowca(III) – Nd(III) ($\lambda_{\text{lum}}^{\text{max}} = 1064$ nm) [293, 294]. Jeden z tych związków był monometaliczny (zawierał tylko Nd(III)), a drugi był heterobimetaliczny (z Pd(II) i Nd(III)). W obydwu przypadkach, Nd(III) był chelatowany poza centrum makrocyklu porfirynewego i obserwowane było wygaszanie tlenem zarówno fosforescencji, jak i luminescencji *f-f*.

Chociaż luminescencja *f-f* jest wygaszana przez tlen, wydaje się ona być mniej atrakcyjna niż molekularna fosforescencja $\pi-\pi^*$ ze względu na małą wydajność kwantową luminescencji *f-f* (0.015%) oraz występowanie procesów konkurencyjnych (przejście $T_1 \rightarrow S_0$ powodujące fosforescencję, przeniesienie energii ze stanu trypletowego na cząsteczkę tlenu) [292].

Rysunek 2.12, według najlepszej wiedzy na obecną chwilę, przedstawia struktury cząsteczkowe wszystkich porfirynewych kompleksów lantanowców(III), których luminescencja (a dokładniej fosforescencja i luminescencja *f-f*) jest czuła na tlen. Z kolei Tabela 2.1 prezentuje szczegółowe zestawienie treści zawartych w pracach dotyczących tych związków.

Należy podkreślić, że ilość prac poświęconych porfirynewym kompleksom lantanowców(III) w luminescencyjnym oznaczaniu stężenia tlenu niemal podwoiła się w trakcie wykonywania badań do niniejszej rozprawy.

Lu-CP

M = Lu

w pozycjach 2,7,12,17 = Me

w pozycjach 3,8,13,18 =

Lu-TSPP

M = Lu

w pozycjach 5,10,15,20 =

Gd-TFPP

M = Gd

w pozycjach 5,10,15,20 =

Gd-TPP, Lu-TPP

M = Gd, Lu

w pozycjach 5,10,15,20 =

Gd-HMME, Lu-HMME

M = Gd, Lu

w pozycjach 3,8,12,18 = Me

w pozycji 2 =

w pozycji 7 =

w pozycjach 13,17 =

Gd-DVDMS

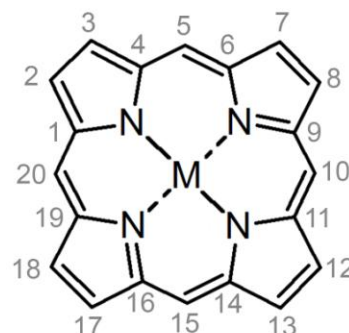
M = Gd

w pozycjach 2,7,12,18 = Me

w pozycji 3 =

w pozycji 8 =

w pozycjach 13,17 =

**Gd-EP, Lu-EP**

M = Gd, Lu

w pozycjach 2,7,12,17 = Me

w pozycjach 3,8,13,18 = Et

Gd-TTP, Lu-TTP

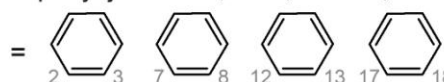
M = Gd, Lu

w pozycjach 5,10,15,20 =

Gd-TBP, Lu-TBP

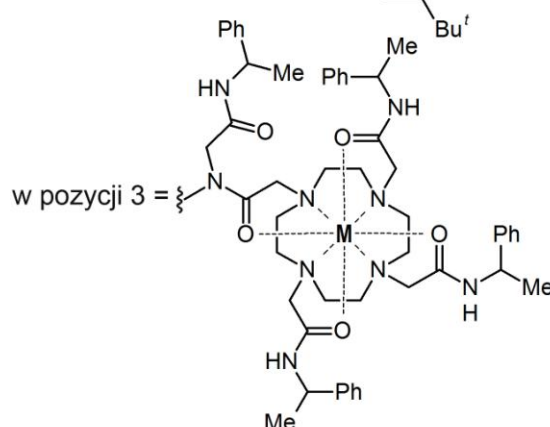
M = Gd, Lu

w pozycjach 2 i 3, 7 i 8, 12 i 13, 17 i 18 =

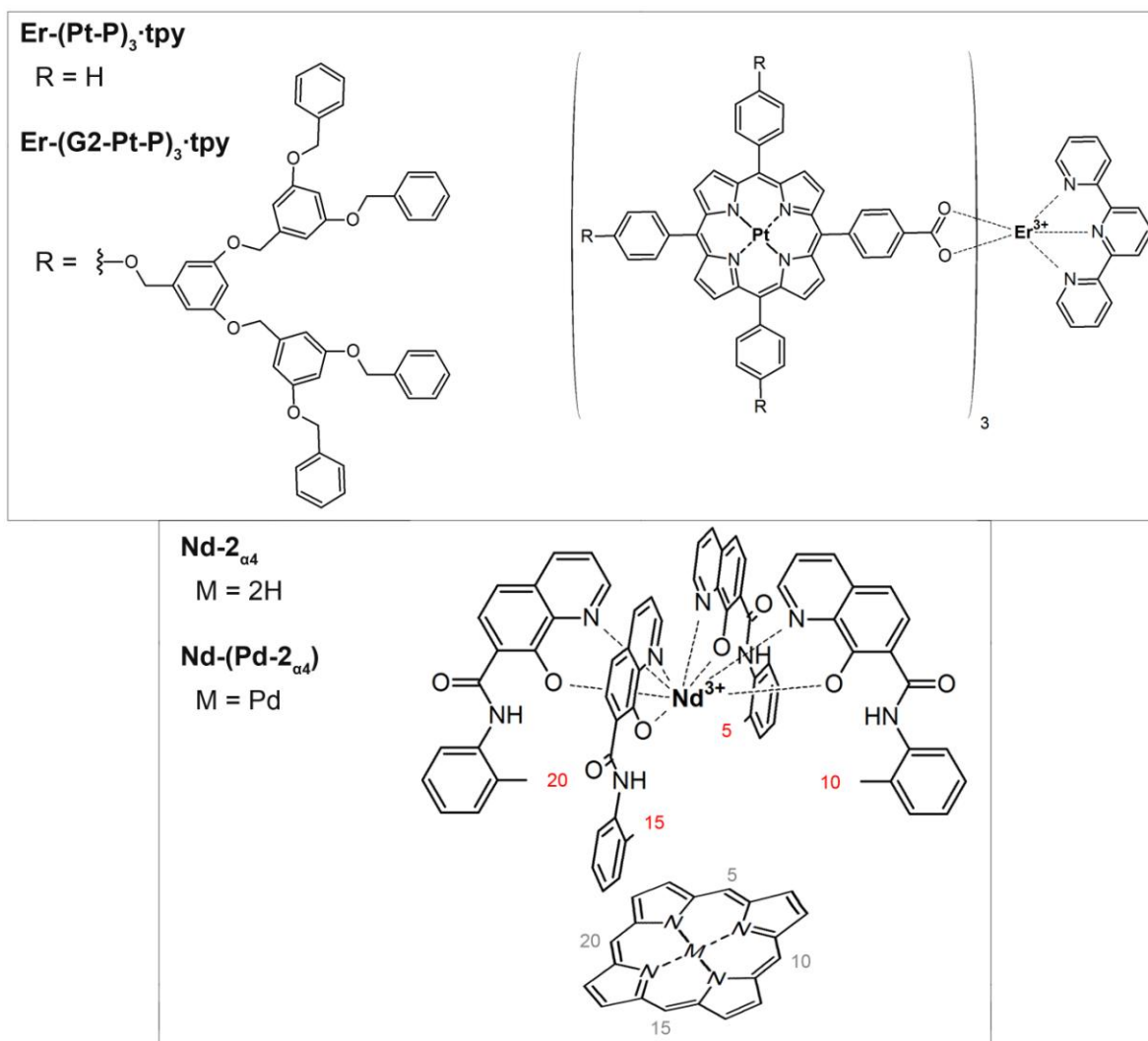
**Pd-P-Yb-L(R-RRR), Pd-P-Yb-L(S-SSS), Pd-P-Nd-L(R-RRR), Pd-P-Gd-L**

M = Pd; M = Yb, Nd, Gd

w pozycjach 5,10,15,20 =



Rysunek 2.12. Struktury cząsteczkowe porfiryńowych kompleksów lantanowców(III), których luminescencja (fosforescencja i luminescencja *f-f*) jest czuła na tlen. Pełne nazwy związków zawarto w Wykazie skrótów, akronimów i symboli.



Rysunek 2.12. (cd.).

Tabela 2.1. Szczegółowe zestawienie publikacji, w których odnotowano czułość na tlen luminescencji (fosforescencji i luminescencji *f-f*) porfiryńowych kompleksów lantanowców(III).

Związek	Prezentowane informacje	Lit.
Lu-CP Lu-TSPP	• Czułość na tlen, • Fotofizyka (absorpcja, wzbudzenie, fluorescencja, fosforescencja i jej czas życia), • Fotostabilność, • Stabilność, • Synteza, • Wpływ dodatku BSA na parametry.	[280]
Gd-TFPP	• Czułość na tlen, • Fotofizyka (absorpcja, fosforescencja i jej czas życia oraz kwantowa wydajność, odstępy wibronowe), • Przygotowanie warstwy sensorowej.	[275]

Tabela 2.1. (cd.).

Związek	Prezentowane informacje	Lit.
Gd-TPP	Czułość na tlen,	[282]
Lu-TPP	Fotofizyka (absorpcja, fluorescencja, fosforescencja).	
	- Czułość na tlen (granica wykrywalności, odwracalność i czas odpowiedzi optycznej), - Fotofizyka (absorpcja, fluorescencja i jej kwantowa wydajność, fosforescencja i jej czas życia oraz kwantowa wydajność).	[281]
	- Czułość na tlen (granica wykrywalności, odwracalność i czas odpowiedzi optycznej), - Fotofizyka (absorpcja, fluorescencja i jej kwantowa wydajność, fosforescencja i jej czas życia oraz kwantowa wydajność, stała szybkości kwantowej fotokonwersji), - Przygotowanie warstw sensorowych.	[56]
	- Czułość na tlen, - Fotofizyka (wzbudzenie, fluorescencja), - Przygotowanie warstw sensorowych, - Spektrofotometryczne miareczkowanie przy użyciu HCl.	[57]
Gd-EP	Czułość na tlen,	[265]
Gd-TBP	Fotofizyka (absorpcja, fluorescencja i jej kwantowa wydajność, fosforescencja i jej czas życia oraz kwantowa wydajność).	
Gd-TTP		
Lu-EP		
Lu-TBP		
Lu-TTP		
Gd-HMME	- Czułość na tlen, - Fotofizyka (absorpcja, fluorescencja i jej czas życia, fosforescencja i jej czas życia), - Określenie struktury (MS, UV-Vis), - Synteza, - Wytwarzanie $^1\text{O}_2$ i współczynnik degradacji.	[262]
	- Czułość na tlen (efekt wilgoci, efekt stężenia luminoforu, odwracalność i czas odpowiedzi optycznej), - Fotofizyka (absorpcja, molowy współczynnik absorpcji, fluorescencja i jej czas życia, fosforescencja i jej czas życia oraz kwantowa wydajność), - Fotostabilność, - Przygotowanie warstwy sensorowej, - Synteza.	[233]
	- Czułość na tlen – metoda stosunkowego oznaczania (granica wykrywalności, fluktuacje oznaczeń, odwracalność i czas odpowiedzi optycznej), - Fotofizyka (absorpcja, świetlistość, fluorescencja i jej kwantowa wydajność, fosforescencja i jej kwantowa wydajność),	[283]

Tabela 2.1. (cd.).

Związek	Prezentowane informacje	Lit.
	• Fotostabilność, • Przygotowanie zestawu do oznaczania stężenia tlenu, • Wpływ gęstości mocy promieniowania wzbudzającego na stosunek fluorescencji do fosforescencji oraz na fosforescencję.	
	• Czulość na tlen (określenie udziału wygaszania statycznego, efekt stężenia luminoforu), • Fotofizyka (absorpcja, wzbudzenie, fluorescencja i jej czas życia, fosforescencja i jej czas życia), • Przygotowanie warstwy sensorowej, • Synteza, • Teoretyczne badanie odstępstwa od liniowości zależności stężenia tlenu od intensywności i czasu życia luminescencji, • Zależność absorpcji od stężenia luminoforu, • Zależność wzbudzenia od stężenia luminoforu, • Zależność intensywności fosforescencji od stężenia luminoforu.	[284]
	• Czulość na tlen, • Fotofizyka (absorpcja, fluorescencja, fosforescencja i jej czas życia), • Mechanizm wzmocnienia fosforescencji luminoforu w obecności imidazolu i wolnych jonów Gd^{3+}, • Obrazowanie fosforescencji, • Określenie struktury (MS, IR), • Synteza.	[285]
	• Czulość na tlen – metoda stosunkowego oznaczania (niepewność pomiarowa, czas odpowiedzi optycznej), • Fotofizyka (fluorescencja i jej kwantowa wydajność, fosforescencja i jej kwantowa wydajność), • Fotostabilność, • Obrazowanie MRI, • Określenie struktury (MS, UV-Vis), • Stabilność, • Synteza.	[234]
Gd-HMME Gd-DVDMS Gd-TPP	• Czulość na tlen, • Fotofizyka (absorpcja, molowy współczynnik absorpcji, fluorescencja, fosforescencja i jej czas życia oraz kwantowa wydajność), • Obrazowanie fosforescencji, • Określenie struktury (MS, IR, UV-Vis), • Synteza, • Wytwarzanie 1O_2 i współczynnik degradacji.	[286]

Tabela 2.1. (cd.).

Związek	Prezentowane informacje	Lit.
Gd-HMME Gd-DVDMS	• Czułość na tlen, • Fotofizyka (absorpcja, molowy współczynnik absorpcji, fluorescencja, fosforescencja i jej czas życia oraz kwantowa wydajność), • Określenie struktury (MS, UV-Vis), • Synteza, • Wytwarzanie $^1\text{O}_2$ i współczynnik degradacji.	[287]
Lu-HMME	• Czułość na temperaturę, • Czułość na tlen – metoda stosunkowego oznaczania (granica oznaczalności, fluktuacje oznaczeń, niepewność pomiarowa, czas odpowiedzi optycznej), • Fotofizyka (absorpcja, świetlistość, molowy współczynnik absorpcji, fluorescencja i jej czas życia oraz kwantowa wydajność, fosforescencja i jej czas życia oraz kwantowa wydajność), • Fotostabilność, • Stabilność, • Synteza, • Wytwarzanie $^1\text{O}_2$ i współczynnik degradacji.	[273]
Pd-P-Yb-L(<i>R-RRR</i>) Pd-P-Yb-L(<i>S-SSS</i>) Pd-P-Nd-L(<i>R-RRR</i>) Pd-P-Gd-L	• Czułość na tlen, • Fotofizyka (absorpcja, molowy współczynnik absorpcji, luminescencja, fosforescencja), • Określenie struktury (^1H NMR, MS), • Spektroskopia luminescencji spolaryzowanej kołowo, • Spektroskopia UV-Vis dichroizmu kołowego, • Synteza, • Wpływ dodatku kwasów nukleinowych na parametry.	[290]
Er-(Pt-P) ₃ ·tpy	• Czułość na tlen, • Fotofizyka (absorpcja, molowy współczynnik absorpcji, wzbudzenie, luminescencja i jej czas życia oraz kwantowa wydajność, fosforescencja i jej czas życia oraz kwantowa wydajność, absorpcja trypletowo-trypletowa), • Określenie struktury (analiza elementarna, IR), • Synteza, • Teoretyczne obliczenia procesu transferu energii.	[292]
Er-(Pt-P) ₃ ·tpy Er-(G2-Pt-P) ₃ ·tpy	• Czułość na tlen, • Fotofizyka (absorpcja, luminescencja, fosforescencja i jej czas życia), • Określenie struktury (analiza elementarna, ^1H NMR, IR, UV-Vis), • Synteza.	[291]
Nd-2 _{α4} Nd-(Pd-2 _{α4})	• Czułość na tlen, • Fotofizyka (absorpcja, molowy współczynnik absorpcji,	[293]

Tabela 2.1. (cd.).

Związek	Prezentowane informacje	Lit.
	wzbudzenie, fluorescencja, luminescencja, fosforescencja), • Określenie struktury (MS, IR, UV-Vis), • Synteza.	
	• Czulość na tlen, • Fotofizyka (absorpcja, molowy współczynnik absorpcji, wzbudzenie, luminescencja i jej kwantowa wydajność, fosforescencja i jej czas życia oraz kwantowa wydajność), • Mechanizm transferu energii (w tym stała szybkości transferu energii ze stanu trypletowego ligandu porfiryнового na jon Nd^{3+}), • Wydajność wygaszania fosforescencji wskutek związania jonu Nd^{3+}.	[294]

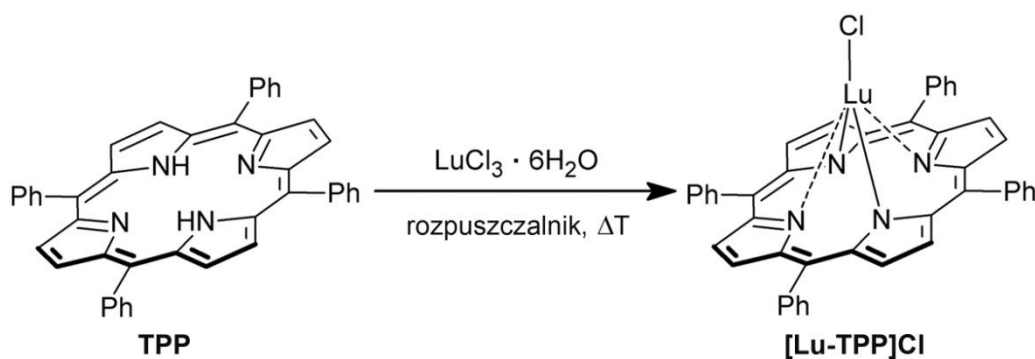
ROZDZIAŁ 3

BADANIA WŁASNE: SYNTEZA I CHARAKTERYSTYKA SPEKTROSKOPOWA PORFIRY- NOWYCH KOMPLEKSÓW LUTETU(III)

3.1. Wprowadzenie

W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie dotyczące wykorzystania porfiry nowych kompleksów lantanowców(III) [295–299]. Są one stosowane m.in.: w nieinwazyjnym monitoringu poziomu glukozy we krwi [300], jako znaczniki immunologiczne (ang. *labels for immunoassays*) [83, 301], znaczniki fluorescencyjne cząsteczek biologicznych [302], polimerowe urządzenia elektroluminescencyjne luminezujące w zakresie bliskiej podczerwieni (NIR) [303], znaczniki obrazujące (ang. *imaging probes*) [54], odczynniki przesunięcia chemicznego w NMR (ang. *NMR shift reagents*) [51, 304] lub jako kontrasty wykorzystywane w magnetycznym rezonansie *in vivo* [305]. Metaloporfiryny te wykazują duże przesunięcie Stokesa (około 180 nm), więc ich fosforescencja jest przesunięta do zakresu bliskiej podczerwieni [306]. W dodatku, niewielkie zmiany w strukturze ligandu porfiry nowego umożliwiają elastyczne modyfikowanie właściwości fotofizycznych i fotochemicznych kompleksu. Ponieważ fosforescencja pewnych porfiry nowych kompleksów lantanowców(III) jest czuła na tlen, pojawiła się możliwość projektowania atrakcyjnych luminoforów czułych na tlen [55, 280, 307]. W związku z wykorzystaniem w/w metaloporfiryn w różnych obszarach nauki, bardzo ważne jest opracowanie prostego i szybkiego sposobu ich syntezy.

W dotychczasowych metodach syntezy porfiry nowych kompleksów lantanowców(III), obejmujących substytucję dwóch centralnych atomów wodoru w makrocyclicznym ligandzie jonem lantanowca (Rysunek 3.1), zwykle stosowano jako rozpuszczalnik 1,2,4-trichlorobenzen (TCB) [51, 304, 308, 309] lub imidazol [56, 310–313]. Wiąże się to jednak z pewnymi ograniczeniami. Synteza w TCB (wydajności rzędu 30–60%) jest czasochłonna, natomiast w przypadku imidazolu, wyodrębnienie produktu z mieszaniny pore-



Rysunek 3.1. Synteza kompleksu chloro-lutet(III)-5,10,15,20-tetrafenylporfiryna ([Lu-TPP]Cl).

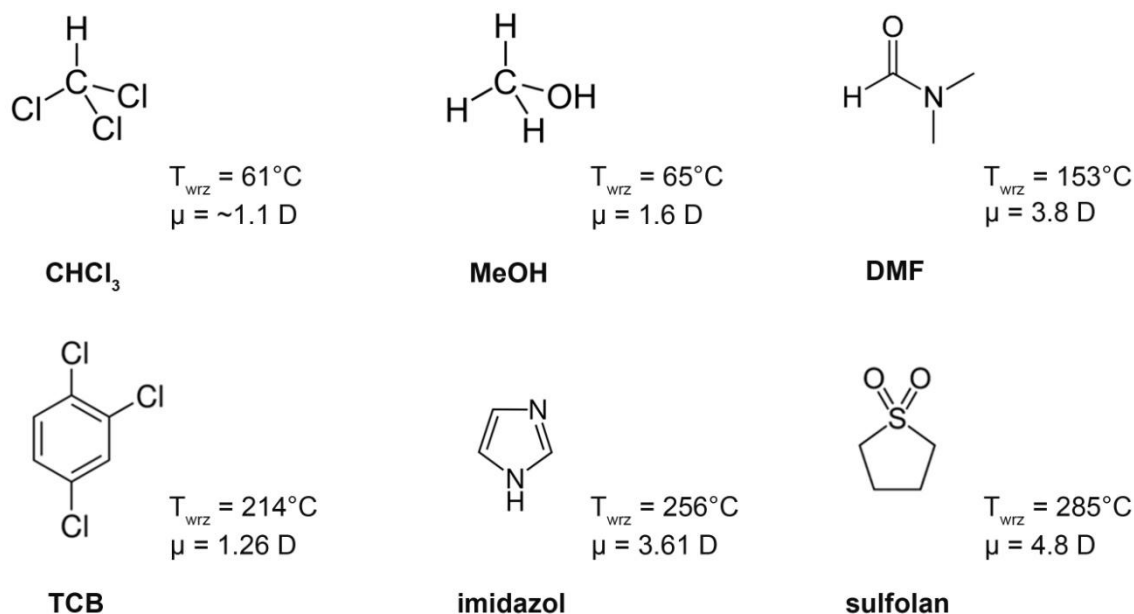
akcyjnej jest dość kłopotliwe. Autorzy, poza jednym wyjątkiem [313], nie podają wydajności reakcji przeprowadzanych w imidazolu albo nie wyznaczają ich dokładnie [310]. Ponadto, produkty nigdy nie zostały w pełni scharakteryzowane.

W związku z powyższym, przeprowadzone zostały badania celem opracowania nowej, wygodnej i skutecznej metody otrzymywania porfirynewych kompleksów Lu(III), aby następnie dokonać charakterystyki spektroskopowej i zbadać właściwości luminescencyjne tych związków. Użyte zostało szerokie spektrum rozpuszczalników: dimetyloformamid (DMF), TCB, imidazol, sulfolan oraz mieszanina $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (10:1, v/v). Zbadano również wpływ temperatury i czasu reakcji. Jako związek modelowy do przeprowadzenia optymalizacji metody otrzymywania kompleksów Lu(III) została wybrana dobrze znana *mezo*-tetrafenylporfiryna (TPP). Po znalezieniu optymalnych warunków reakcji, sprawdzono metodę na kilku innych ligandach porfirynewych – pochodnych TPP. Kompleksy zawierające te ligandy stanowią materiały pożądane w różnych obszarach zastosowania [56, 314–316]. Chociaż kompleks chloro-lutet(III)-5,10,15,20-tetrafenylporfiryna ([Lu-TPP]Cl) został niedawno odnotowany w literaturze [56, 57, 281, 282], brak jest na jego temat informacji odnośnie wydajności reakcji oraz danych fizykochemicznych i spektroskopowych. Tutaj te dane zostały skompletowane zarówno dla [Lu-TPP]Cl, jak i kilku jego nowych pochodnych.

3.2. Wyniki i ich omówienie

3.2.1. Optymalizacja syntezy [Lu-TPP]Cl

W celu uzyskania jak najlepszej wydajności reakcji otrzymywania [Lu-TPP]Cl, przeprowadzona została seria eksperymentów z wykorzystaniem następujących rozpuszczalników: mieszanina $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (10:1, v/v), DMF, TCB, imidazol oraz sulfolan. Roz-



Rysunek 3.2. Rozpuszczalniki stosowane w reakcjach (wraz z temperaturą wrzenia (T_{wrz}) oraz momentem dipolowym (μ)).

puszczalniki te mają różną polarność i pozwalają na przeprowadzenie optymalizacji w szerokim zakresie temperatury (Rysunek 3.2). Są znane w syntezie metaloporfiryn, przy czym – jak wspomniano powyżej – tylko TCB i imidazol były już wcześniej stosowane w syntezie porfiryńowych kompleksów lantanowców(III). Wyniki przeprowadzonej optymalizacji dla kompleksu [Lu-TPP]Cl zawiera Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Optymalizacja syntezy [Lu-TPP]Cl.

Rozpuszczalnik, temperatura wrzenia	Czas reakcji ^a	Wydajność	Odzysk TPP
CHCl ₃ /MeOH (10:1), ~62°C	2 h	—	~83%
CHCl ₃ /MeOH (10:1), ~62°C	4 h	—	~75%
DMF, 153°C	2 h	< 5%	90%
DMF, 153°C	4 h	6%	~85%
DMF, 153°C	6 h	7.5%	<i>b</i>
DMF, 153°C	9 h	11%	<i>b</i>
DMF, 153°C	16 h	10%	<i>b</i>
DMF, 153°C	20 h	16%	8% ^c
TCB, 214°C	2 h	3.5%	<i>b</i>
TCB, 214°C	4 h	5.5%	<i>b</i>
TCB, 214°C	6 h	8.5%	<i>b</i>
TCB, 214°C	8 h	13%	<i>b, c</i>

Tabela 3.1. (cd.).

Rozpuszczalnik, temperatura wrzenia	Czas reakcji ^a	Wydajność	Odzysk TPP
TCB, 214°C	16 h	22%	<i>b,c</i>
TCB, 214°C	20 h	23%	<i>b,c</i>
TCB, 214°C	25 h ^d	32%	64%
imidazol, 256°C	2 h	~20% ^e	<i>b</i>
imidazol, 256°C	6 h	~29% ^e	<i>b</i>
imidazol, 256°C	7 h	~36% ^e	<i>b</i>
imidazol, 256°C	12 h	~49% ^e	<i>b</i>
imidazol, 256°C	15 h	~54% ^e	17%
imidazol, 256°C	20 h	~65% ^e	ślady ^c
sulfolan, 180°C	1 h	63%	27%
sulfolan, 180°C	2 h	74%	8%
sulfolan, 215°C	1 h	81%	9%
sulfolan, 215°C	1.5 h	80%	7%
sulfolan, 215°C	2 h	82%	—
sulfolan, 250°C	0.5 h	86%	6.5%
sulfolan, 250°C	1 h	85%	ślady
sulfolan, 250°C	2 h	77%	ślady
sulfolan, 285°C	20 min	62%	31%
sulfolan, 285°C	30 min	88%	ślady ^c
sulfolan, 285°C	40 min	88%	ślady ^c
sulfolan, 285°C	1 h	86%	ślady ^c

^a Reakcje były prowadzone do 20 h (dla CHCl₃/MeOH – do 4 h, dla sulfolanu – do 2 h) lub do całkowitej konwersji substratu. Reakcje prowadzono w temperaturze wrzenia rozpuszczalników. Skala reakcji: ~6.0 mg TPP (~10⁻² mmol) w 1 ml rozpuszczalnika (dla imidazolu – 1.0 g). Przed przeróbką mieszaniny poreakcyjnej zawierającej DMF, imidazol lub sulfolan dodawano chloroform, a rozpuszczalnik wmywano za pomocą wody. ^b Substratu nie wyodrębniano. ^c Reakcję przeprowadzono w skali preparatywnej (do 0.1 mmol). ^d Po 20 godzinach dodano następną porcję LuCl₃·6H₂O. ^e Wydajność reakcji nie została dokładnie określona, ponieważ produkt był częściowo zanieczyszczony wskutek samorzutnego rozkładu.

W pierwszej reakcji, TPP oraz LuCl₃·6H₂O były ogrzewane w mieszaninie CHCl₃ i MeOH (10:1, v/v) w temperaturze wrzenia mieszaniny (~62°C). Jest to często stosowany układ rozpuszczalników do otrzymywania kompleksów porfirynewych [58, 317–323]. Wiele produktów, stanowiących zazwyczaj porfirynewe kompleksy metali przejściowych,

otrzymano w ten sposób z dobrą wydajnością. Natomiast w opisywanej reakcji, nie zaobserwowano jakiegokolwiek produktu, a większość TPP odzyskano. Wydłużenie czasu reakcji dało ten sam efekt, przy czym substrat zaczynał się powoli rozkładać (Tabela 3.1).

W następnej serii eksperymentów, przeprowadzonych w DMF ($T_{\text{wrz}} = 153^{\circ}\text{C}$), zmieniając czas prowadzenia reakcji z 2 do 20 godzin, zaobserwowano wzrost wydajności reakcji z ~5% do zaledwie 16%. Po 10 godzinach, substrat (TPP) niemal całkowicie prze-reagował. Ale wyodrębnienie produktu z DMF było dość kłopotliwe – ze względu na jego powolną degradację podczas oczyszczania. Mogło to być spowodowane wymianą ligandu aksjalnego w kompleksie Lu(III) ($\text{P-Lu(III)-Cl} \rightarrow \text{P-Lu(III)-DMF}$). Warto odnotować, że wcześniej opisano w literaturze podobną reakcję syntezy metaloporfiryny w DMF i zaobserwowano stosunkowo dobrą wydajność (38%; dla Lu-TBP) [55]. Może to być wynikiem użycia innego ligandu porfiryńowego (tetrabenzoporfiryny – TBP), choć nie da się wykluczyć, że wydajność ta została nieco zawyżona.

Nieco lepsze wyniki uzyskano w reakcjach przeprowadzonych w TCB ($T_{\text{wrz}} = 214^{\circ}\text{C}$). Najlepszą wydajność otrzymano po 20 godzinach ogrzewania w temperaturze wrzenia – 23%. W odróżnieniu od reakcji w DMF, wyodrębnienie produktu było w tym przypadku dużo prostsze. Dodatkowo, udało się odzyskać praktycznie cały nieprzereagowany substrat. Gdy po 20 godzinach prowadzenia reakcji dodano kolejną porcję $\text{LuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, wydajność wzrosła do 32%. Proces bardzo dobrze się bilansował – odzyskano 64% TPP (ostatnia pozycja dotycząca TCB w Tabeli 3.1).

Natomiast gdy rozpuszczalnikiem był imidazol ($T_{\text{wrz}} = 256^{\circ}\text{C}$), obserwowano względnie szybką konwersję substratu. Można przypuszczać (kontrola TLC), że wydajność reakcji wynosiła nie mniej niż 70%. Jednak po 15–20 godzinach, produkt zaczynał się degradować. Co więcej, wydajność malała podczas przeróbki mieszaniny poreakcyjnej i izolacji produktu za pomocą chromatografii kolumnowej. Prawdopodobnie mamy tutaj do czynienia z tym samym zjawiskiem, które obserwowano wcześniej dla reakcji prowadzonych w DMF (degradacja wskutek wymiany ligandu), ponieważ imidazol również może być koordynowany przez związki zawierające Lu(III) [324]. Tak więc, wyodrębnienie produktu z mieszaniny poreakcyjnej było kłopotliwe.

Przeprowadzone badania wykazały, że temperatura i rodzaj rozpuszczalnika (prawdopodobnie jego polarność) mają duży wpływ na wydajność otrzymywania $[\text{Lu-TPP}]\text{Cl}$. W związku z tym, końcowe badania przeprowadzono w sulfolanie ($T_{\text{wrz}} = 285^{\circ}\text{C}$). Rozpuszczalnik ten jest najbardziej polarny (Rysunek 3.2) oraz umożliwia optymalizację reakcji w szerokim zakresie temperatury. Już w pierwszej reakcji przeprowadzonej w 250°C (2 h) stwierdzono szybką konwersję TPP do pożądanego produktu oraz zaobserwowano bardzo małą ilość nieprzereagowanego substratu (Tabela 3.1). Zbadanie wpływu

temperatury (180–285°C) i czasu reakcji (20 min–2 h) umożliwiło określenie najlepszych warunków – 285°C (T_{wrz}), 0.5 h; wydajność: 88% (choć we wszystkich reakcjach w sulfolanie wydajności były bardzo dobre). Wydłużanie czasu reakcji w wysokiej temperaturze prowadziło do powolnego rozkładu produktu. Na przykład w 250°C po 1 godzinie uzyskano 85% wydajności, a po 2 godzinach wydajność spadła do 77% (Tabela 3.1).

Otrzymane wyniki dodatkowo sugerują, że wpływ rozpuszczalnika na wydajność otrzymywania [Lu-TPP]Cl jest większy niż wpływ temperatury. Porównując wydajność po 2 godzinach reakcji w TCB w 214°C i w sulfolanie w 215°C, otrzymujemy odpowiednio 3.5% oraz 82% wydajności (Tabela 3.1). Podobnie jest w imidazolu (256°C; 2 h – 20%) i w sulfolanie (250°C; 2 h – 77%).

3.2.2. Metoda syntezy [Lu-TPP]Cl w TCB pod wysokim ciśnieniem

Jak wspomniano wcześniej, synteza w TCB jest bardzo wygodna (biorąc pod uwagę proces wyodrębnienia produktu z mieszaniny poreakcyjnej) oraz charakteryzuje się niewielkim stopniem degradacji. Z drugiej strony wiadomo, że wydajność reakcji rośnie ze wzrostem temperatury. W przypadku TCB, ograniczeniem jest temperatura wrzenia wynosząca 214°C. Można jednak przeprowadzić syntezę [Lu-TPP]Cl w TCB w wyższej temperaturze (np. 285°C; T_{wrz} sulfolanu), tyle że pod ciśnieniem w zamkniętym układzie.

Wykonany został zatem eksperyment, który dał odpowiedź na pytanie, czy wzrost temperatury przekłada się na wzrost wydajności reakcji prowadzonej w rozpuszczalniku o względnie małej polarności – w TCB (TCB: $\mu = 1.26$ D). W tym celu wykorzystano szklaną ampułkę ciśnieniową z kranem „Rotaflo” i przeprowadzono reakcję w TCB w 285°C (pod zwiększonym ciśnieniem). Eksperyment był „połowicznie udany”, ponieważ z jednej strony, wydajność reakcji wzrosła ponad dwukrotnie w stosunku do typowej reakcji odniesienia prowadzonej 8 h (z 13% do 29%; Tabela 3.2), a z drugiej strony, uzyskana wydajność stanowi około jedną trzecią wydajności osiągniętej w sulfolanie w zoptymalizowanych warunkach reakcji (88%). Należy jednak zaznaczyć, że większość nieprzereagowanej porfiryny została odzyskana. Otrzymane wyniki wskazują, że zarówno temperatura,

Tabela 3.2. Porównanie wybranych wydajności otrzymywania [Lu-TPP]Cl.

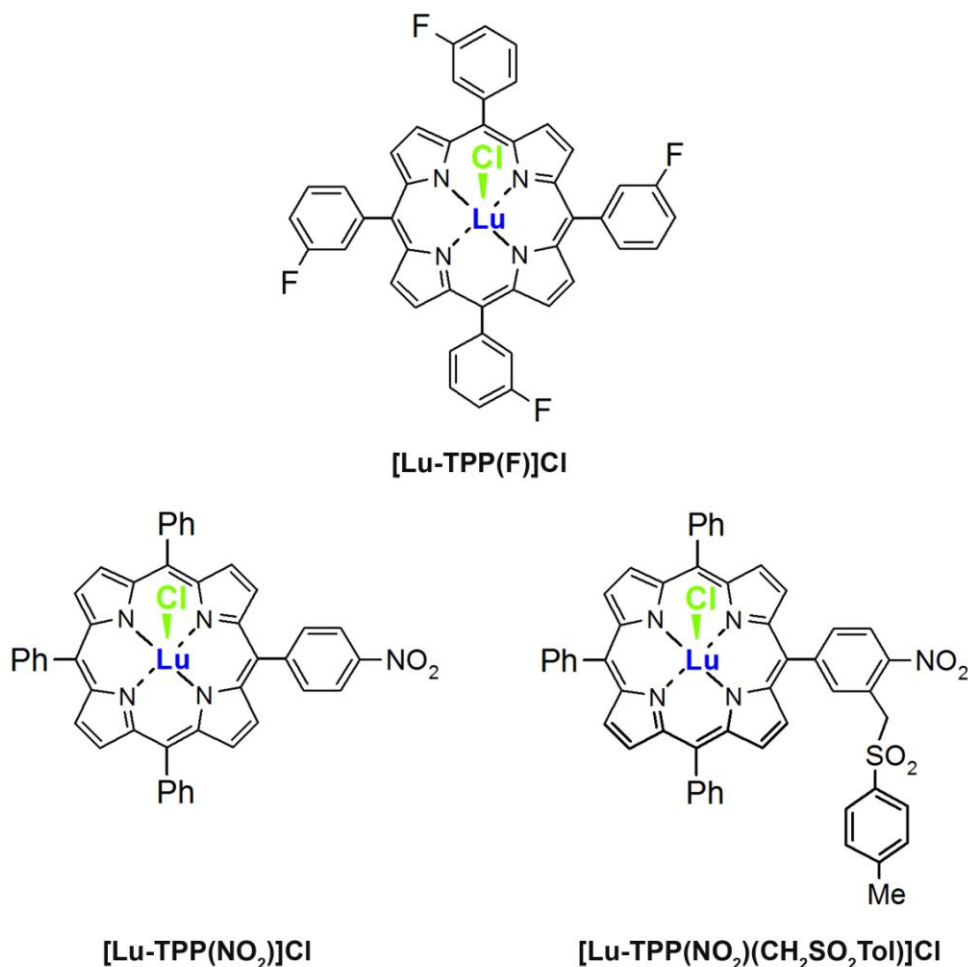
Rozpuszczalnik, temperatura	Czas reakcji	Wydajność	Odzysk TPP
TCB, 214°C	8 h	13%	^{a,b}
TCB, 285°C ^c	9 h	29%	41%
sulfolan, 285°C	30 min	88%	ślady ^b

^a Substratu nie wyodrębniano. ^b Reakcję przeprowadzono w skali preparatywnej (ok. 0.1 mmol). ^c Reakcja przeprowadzona pod ciśnieniem.

jak i polarność rozpuszczalnika są parametrami wpływającymi na wydajność syntezy [Lu-TPP]Cl, przy czym wpływ polarności rozpuszczalnika jest większy niż wpływ temperatury.

3.2.3. Synteza pochodnych [Lu-TPP]Cl za pomocą opracowanej metody otrzymywania w sulfolanie

Dysponując skuteczną metodą syntezy w sulfolanie, postanowiono sprawdzić użyteczność tej metody dla pochodnych [Lu-TPP]Cl i otrzymać nowe kompleksy Lu(III), z ligandami porfiryńowymi zawierającymi dodatkowe podstawniki w pierścieniach fenylo- wych: (i) 5,10,15,20-tetrakis(3-fluorofenylo)porfiryne – TPP(F), (ii) 5-(4-nitrofenylo)-10,15, 20-trifenyloporfiryne – TPP(NO₂) oraz (iii) 5-[4-nitro-3-(tolueno-4-sulfonylometylo)fenylo]- 10,15,20-trifenyloporfiryne – TPP(NO₂)(CH₂SO₂Tol) (Rysunek 3.3). Wszystkie kompleksy zostały otrzymane, z wydajnością 46–77%. Związki o strukturze symetrycznej uzyskuje się z większą wydajnością ([Lu-TPP]Cl, 88%; [Lu-TPP(F)]Cl, 77%) niż związki o strukturze niesymetrycznej ([Lu-TPP(NO₂)]Cl, 46%; [Lu-TPP(NO₂)(CH₂SO₂Tol)]Cl 46%). Pomimo, że

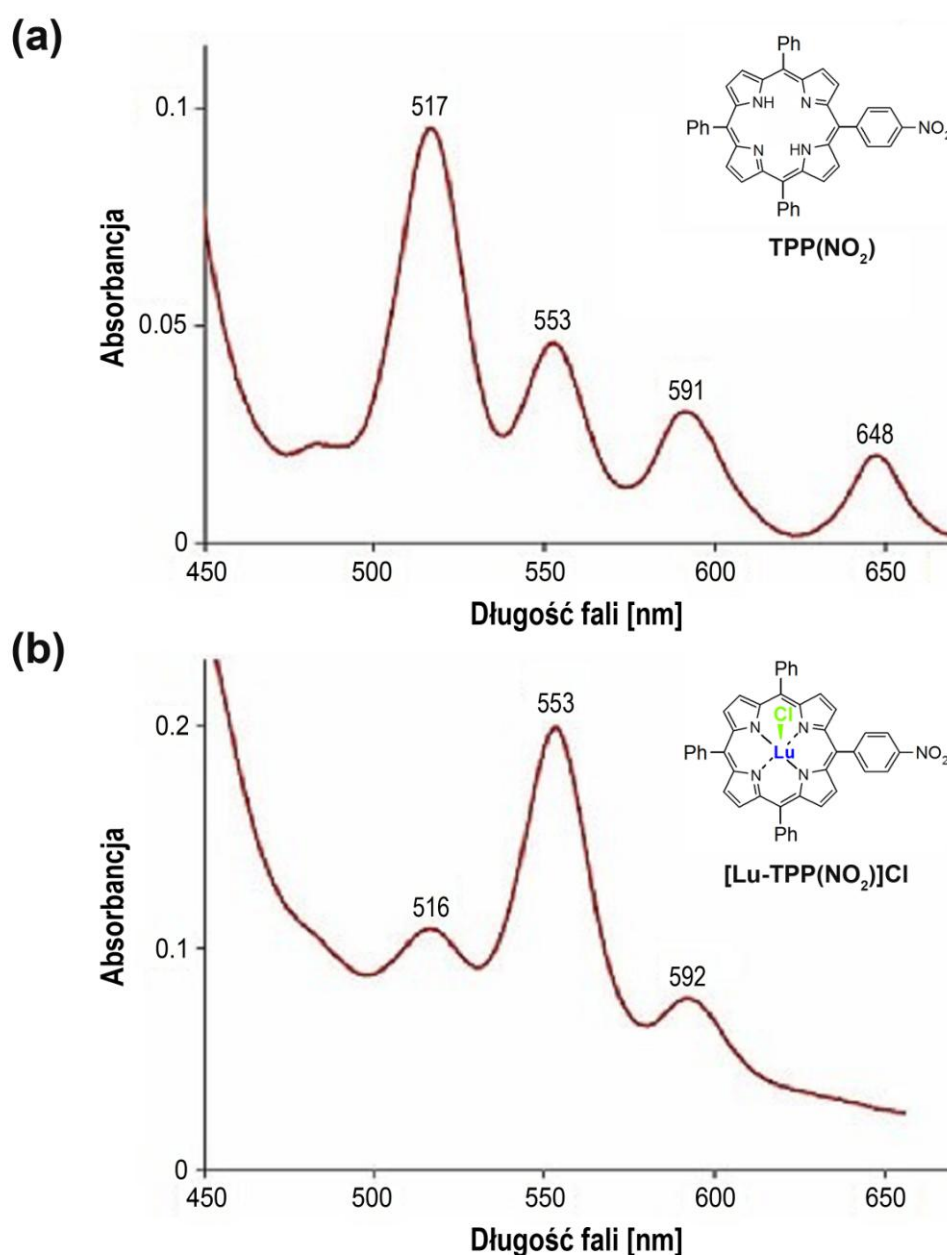


Rysunek 3.3. Struktury cząsteczkowe nowych porfiryńowych kompleksów Lu(III) otrzymanych w sulfolanie.

wydajności reakcji są mniejsze w porównaniu do wydajności związku modelowego ([Lu-TPP]Cl, 88%), powyższe metaloporfiryny można otrzymać w sposób prosty.

Postęp reakcji daje się monitorować za pomocą spektrofotometrii UV-Vis. Rejestruje się widma absorpcyjne mieszaniny reakcyjnej i obserwuje zanikanie pasm pochodzących od substratu. Są to cztery pasma w zakresie światła widzialnego (składowe pasma Q). Na przykład, dla TPP(NO₂) obserwuje się je przy 517 nm, 553 nm, 591 nm oraz 648 nm. W tym samym czasie, pojawiają się pasma charakterystyczne dla metalokompleksu ([Lu-TPP(NO₂)]Cl) przy 516 nm, 553 nm oraz 592 nm (Rysunek 3.4).

Można sądzić, że metoda syntezy w sulfolanie może okazać się skuteczna w syntezie porfiryńowych kompleksów z różnymi lantanowcami(III) (podobnie jak wcześniej opi-



Rysunek 3.4. Typowe widma UV-Vis ilustrujące tworzenie się metaloporfiryny (CHCl₃; 10⁻⁵ M): (a) wolny ligand porfiryńowy i (b) metaloporfiryna.

sane metody w TCB [309] lub w imidazolu [310–313]). Do badań przedstawionych w tym rozdziale pracy (z wykorzystaniem ligandów porfiryńowych zawierających dodatkowe podstawniki w pierścieniach fenyłowych) wybrany został Lu(III), ponieważ jest on diamagnetyczny, co umożliwia przeprowadzenie badań ^1H NMR.

Zainteresowanie dotyczące wykorzystania porfiryńowych kompleksów lantanowców(III) wzrosło w sposób istotny w wielu obszarach chemii. W związku z tym, synteza metaloporfiryn tego typu ma coraz większe znaczenie. Biorąc pod uwagę dobre wydajności reakcji i łatwość przeprowadzenia syntezy w sulfolanie, opracowana metoda może zwrócić na siebie uwagę badaczy.

3.2.4. Charakterystyka spektroskopowa [Lu-TPP]Cl oraz jego nowych pochodnych

Otrzymanie [Lu-TPP]Cl oraz jego nowych pochodnych zostało potwierdzone za pomocą pomiarów spektrometrii mas (MS), spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) oraz spektroskopii UV-Vis. Poniżej omówiono najważniejsze informacje z widm otrzymanych wspomnianymi technikami (pełna charakterystyka w części eksperymentalnej – podrozdział 3.4).

3.2.4.1. Spektrometria mas

Widma MS (Rysunki 3.5–3.12) miały przede wszystkim potwierdzić tworzenie się odpowiednich kompleksów porfiryńowych Lu(III). Dowodem na to byłoby pojawienie się jonów molekularnych (lub pseudomolekularnych) poszczególnych produktów.

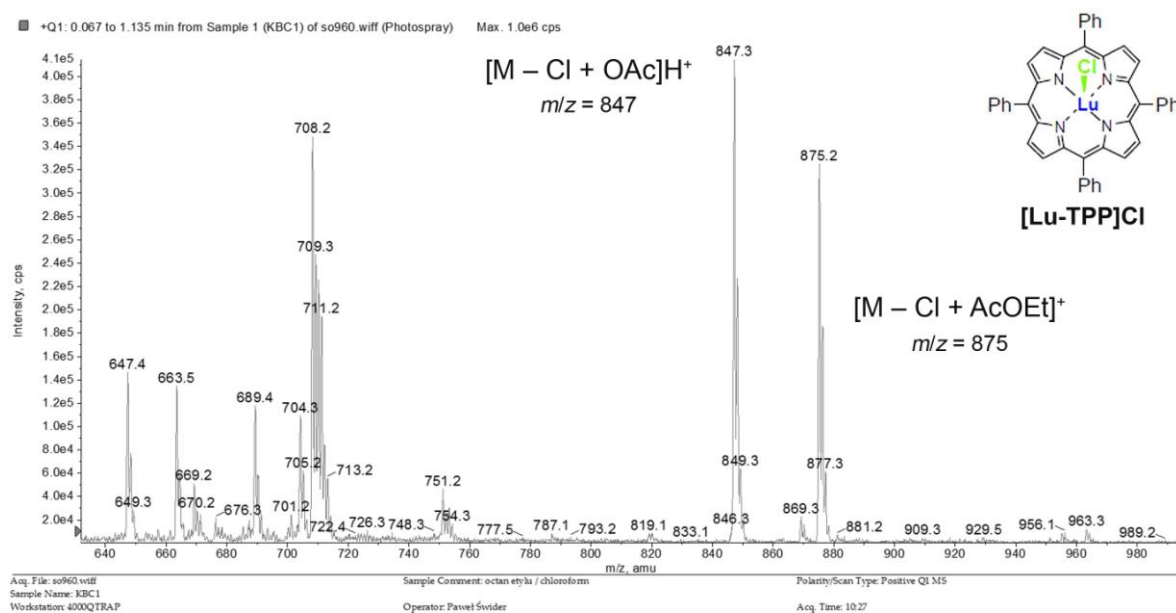
Zaobserwowano, że podczas pomiarów dochodzi do wymiany ligandów. Na przykład dla kompleksu [Lu-TPP]Cl, pojawiał się pik przy $m/z = 847$ (w trybie jonów dodatnich – Rysunek 3.5) oraz przy $m/z = 881$ (w trybie jonów ujemnych – Rysunek 3.6). Pierwszy z nich odpowiada sprotonowanej formie kompleksu, który utracił jon Cl^- i przyłączył jon octanowy AcO^- (obecny w źródle jonów) ($[\text{M} - \text{Cl} + \text{OAc}]\text{H}^+$). W drugim przypadku jon pseudomolekularny jest wynikiem przyłączenia jonu AcO^- ($[\text{M} + \text{OAc}]^-$).

W widmach obserwowano również piki, które odpowiadały przyłączeniu się cząsteczek estru (w którym rozpuszczane były próbki) do jonów kompleksu Lu(III). Na przykład dla kompleksu [Lu-TPP(F)]Cl, pik ten pojawiał się przy $m/z = 947$ ($[\text{M} - \text{Cl} + \text{AcOEt}]^+$, w trybie jonów dodatnich – Rysunek 3.7) oraz przy $m/z = 1035$ ($[\text{M} - \text{Cl} + 2 \times \text{AcOEt}]^-$, w trybie jonów ujemnych – Rysunek 3.8). Skład pierwiastkowy jonów potwierdziło porównanie profili izotopowych (teoretycznego i eksperymentalnego). Podobnie było dla kompleksu [Lu-TPP(NO_2)($\text{CH}_2\text{SO}_2\text{Tol}$)]Cl (w octanie etylu). W tym przypadku dodatkowym

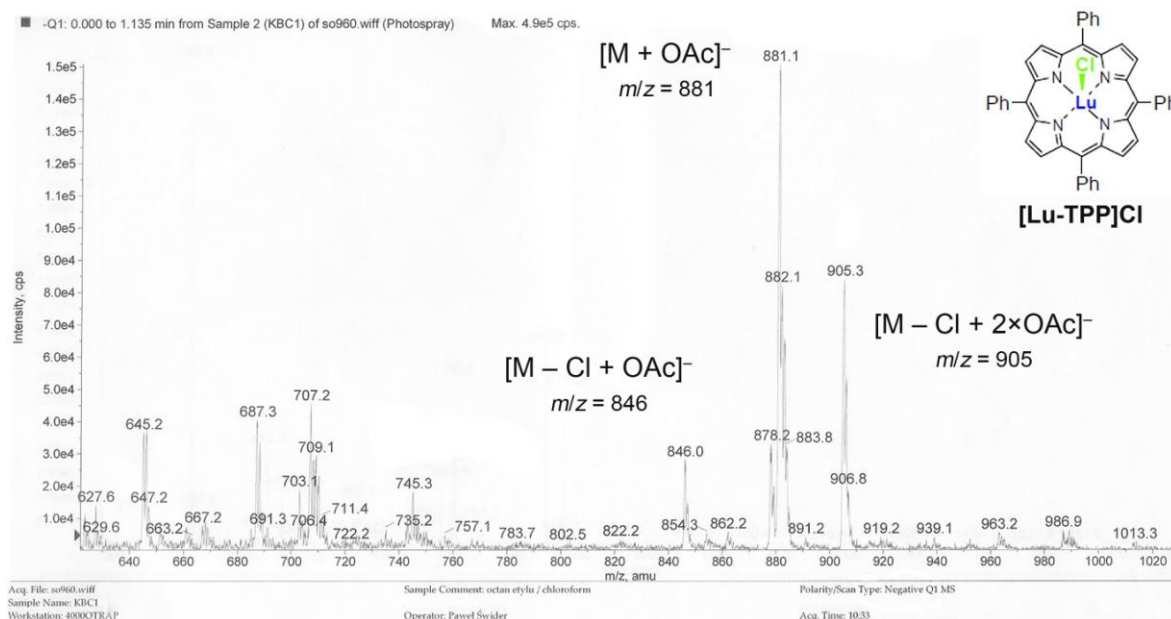
dowodem były pomiary wysokiej rozdzielczości. Dla jonu $[M - Cl + AcOEt]^+$ wartości m/z wynosiły: $m/z = 1088.2342$ (obliczona) i $m/z = 1088.2322$ (zmierzona) (Rysunek 3.10). A ostateczny i jednoznaczny dowód na to, że zakładany produkt ma właściwą strukturę, uzyskano w pomiarze MS, gdy octan etylu zastąpiono innym estrem, octanem izopropylu – $AcOCH(CH_3)_2$. W konsekwencji zaobserwowano jony: $m/z = 1102$ ($[M - Cl + AcOCH(CH_3)_2]^+$) oraz $m/z = 1204$ ($[M - Cl + 2 \times AcOCH(CH_3)_2]^+$) (Rysunek 3.11). Dla jonu $[M - Cl + AcOCH(CH_3)_2]^+$ dodatkowo wykonano pomiar wysokiej rozdzielczości i był on zgodny z wartością obliczoną teoretycznie: $m/z = 1102.2498$ (obliczona) i $m/z = 1102.2479$ (zmierzona).

Bardzo ważne jest, że w widmach znajdują się piki, pochodzące od jonów z atomami chloru, które były w pierwotnych cząsteczkach metaloporfiryn. W większości widm, sygnały te są najbardziej intensywne, np.: $m/z = 881$ ($[M + OAc]^-$, Rysunek 3.6), $m/z = 780$ ($[M - C_6H_4F - F]^+$, Rysunek 3.7), $m/z = 779$ ($[M - C_6H_4F - HF]^+$, Rysunek 3.8). Sugeruje to uzyskanie pięciokoordynacyjnych porfiryńowych kompleksów Lu(III) z ligandem aksyjnym w postaci atomu chloru (Rysunki 3.1 i 3.3). Otrzymywanie porfiryńowych kompleksów lantanowców(III) tego typu postulowali już inni Autorzy [53, 56, 57, 281, 282, 295, 307, 310–312, 325–327]. Niektóre z doniesień dotyczyły także kompleksów lutetu(III) z atomem chloru [56, 57, 281, 282, 325–327]. Co więcej, C.J. Schaverien i wsp. [295] dostarczyli nawet bezpośrednie dowody rentgenostrukturalne na istnienie pięciokoordynacyjnych porfiryńowych kompleksów Lu(III).

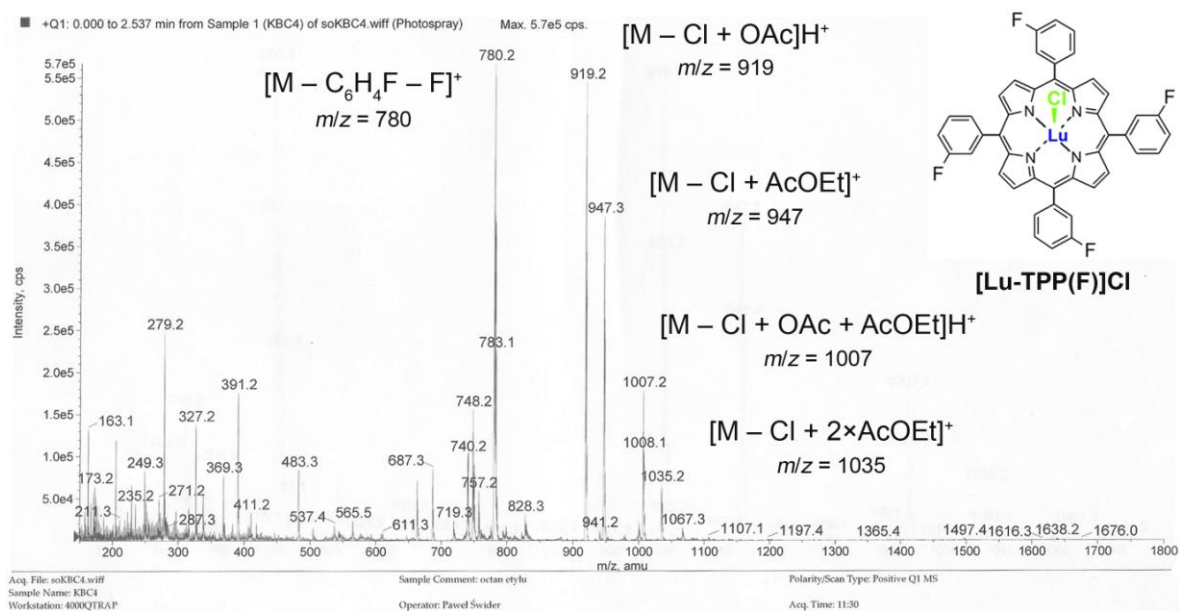
Przeprowadzona analiza potwierdza proponowane struktury metaloporfiryn (Rysunki 3.5–3.12) (pełne dane związane z pomiarami MS w części eksperymentalnej – podrozdział 3.4).



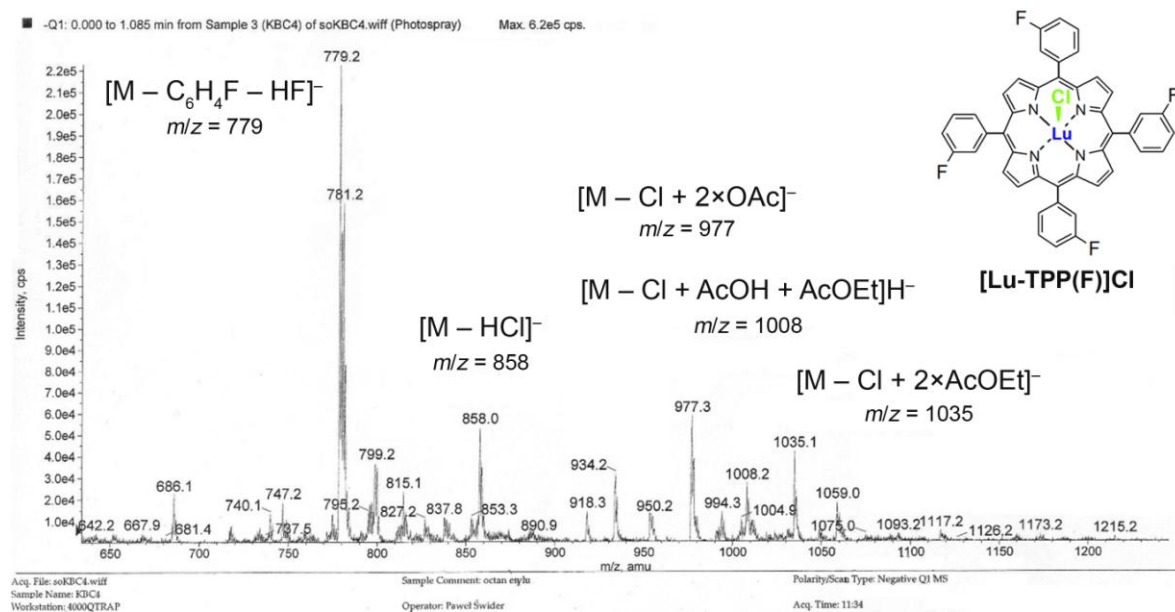
Rysunek 3.5. Widmo MS kompleksu $[Lu-TPP]Cl$ (APPI-fotosprej, tryb jonów dodatnich).



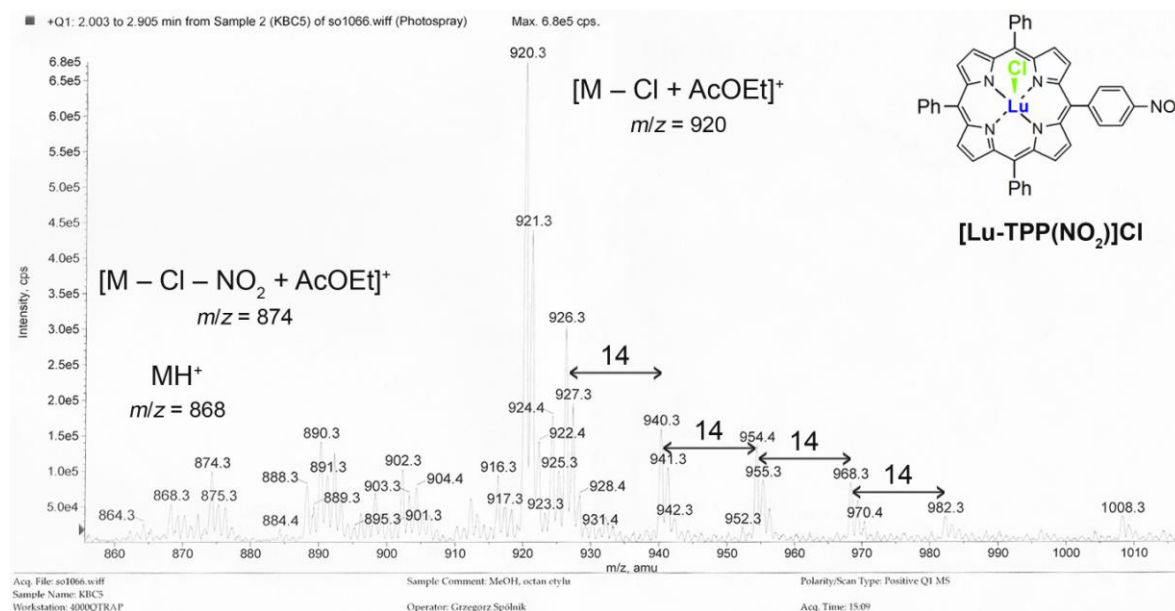
Rysunek 3.6. Widmo MS kompleksu [Lu-TPP]Cl (APPI–fotosprej, tryb jonów ujemnych).



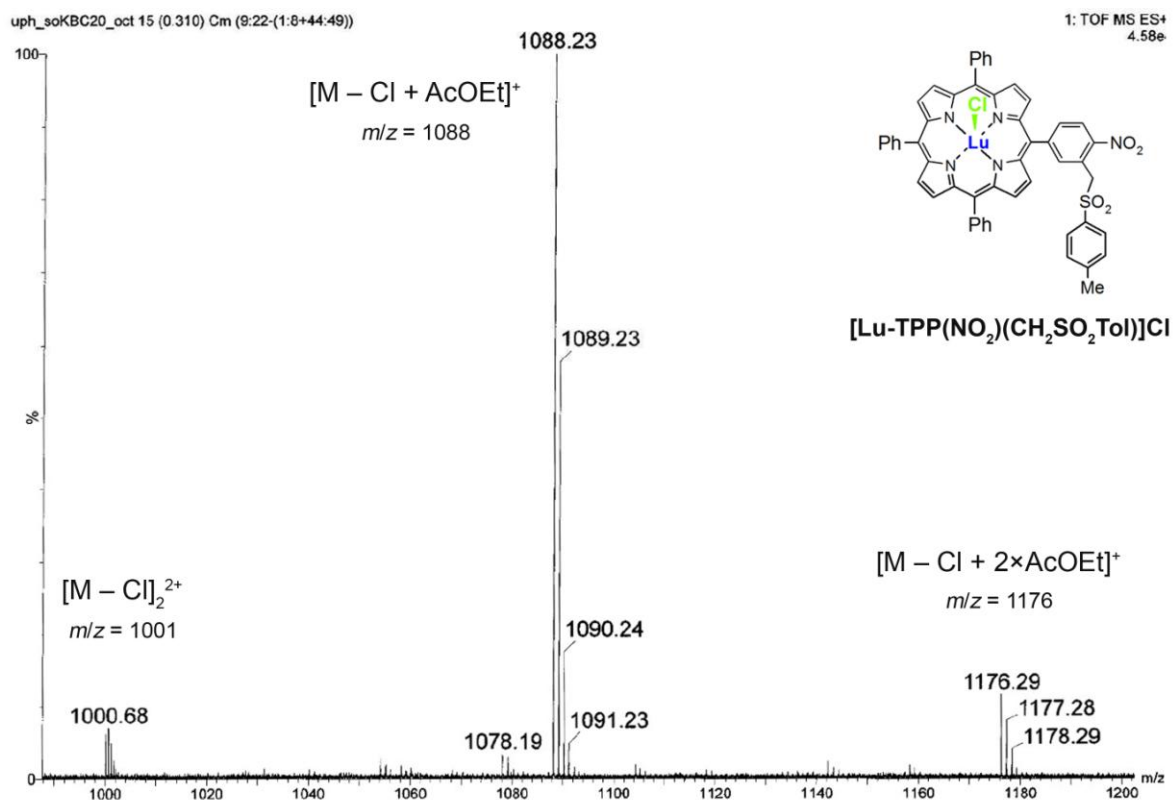
Rysunek 3.7. Widmo MS kompleksu [Lu-TPP(F)]Cl (APPI–fotosprej, tryb jonów dodatnich).



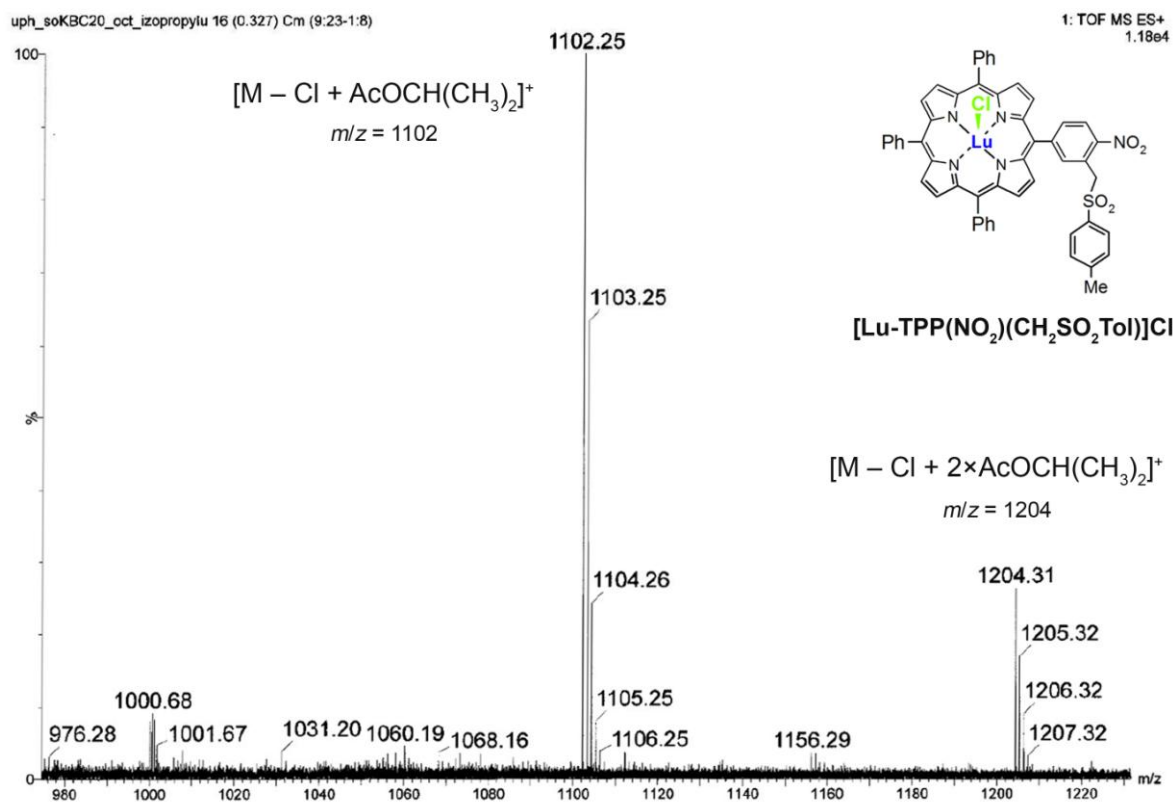
Rysunek 3.8. Widmo MS kompleksu [Lu-TPP(F)]Cl (APPI–fotosprej, tryb jonów ujemnych).



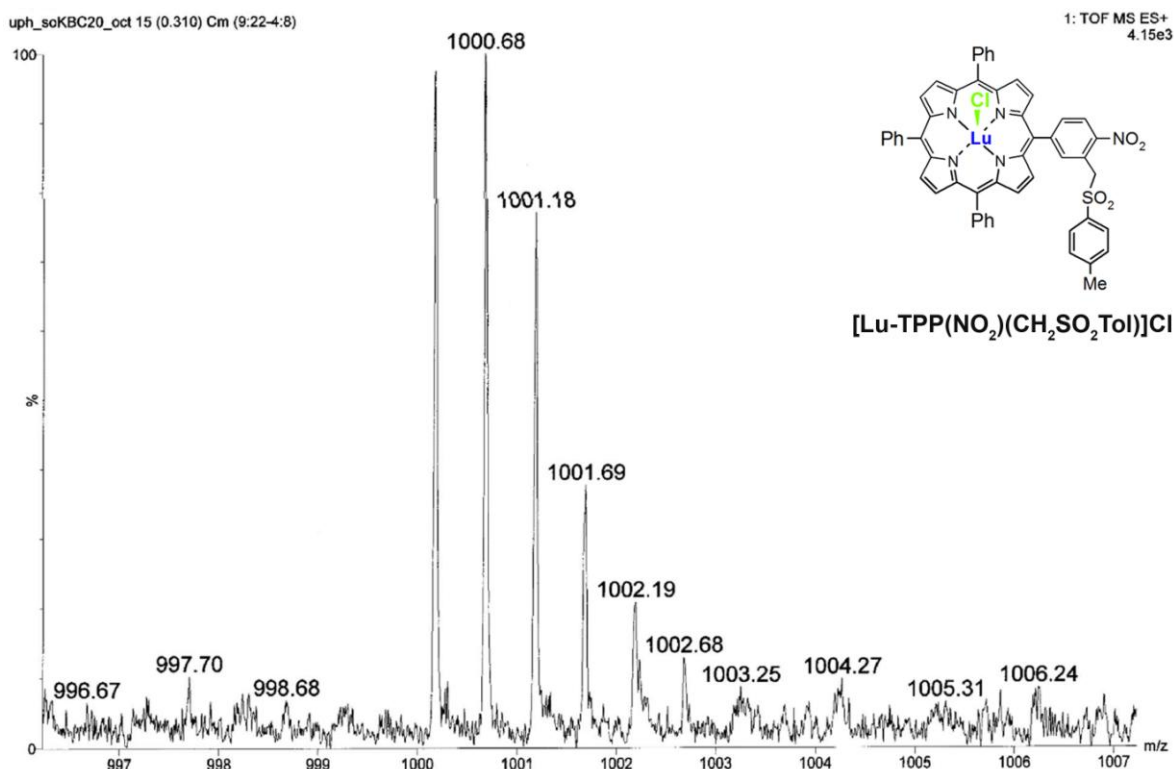
Rysunek 3.9. Widmo MS kompleksu [Lu-TPP(NO₂)]Cl (APPI–fotosprej, tryb jonów dodatnich).



Rysunek 3.10. Widmo MS kompleksu [Lu-TPP(NO₂)(CH₂SO₂Tol)]Cl (ESI, tryb jonów dodatnich; z AcOEt).



Rysunek 3.11. Widmo MS kompleksu [Lu-TPP(NO₂)(CH₂SO₂Tol)]Cl (ESI, tryb jonów dodatnich; z AcOCH(CH₃)₂).



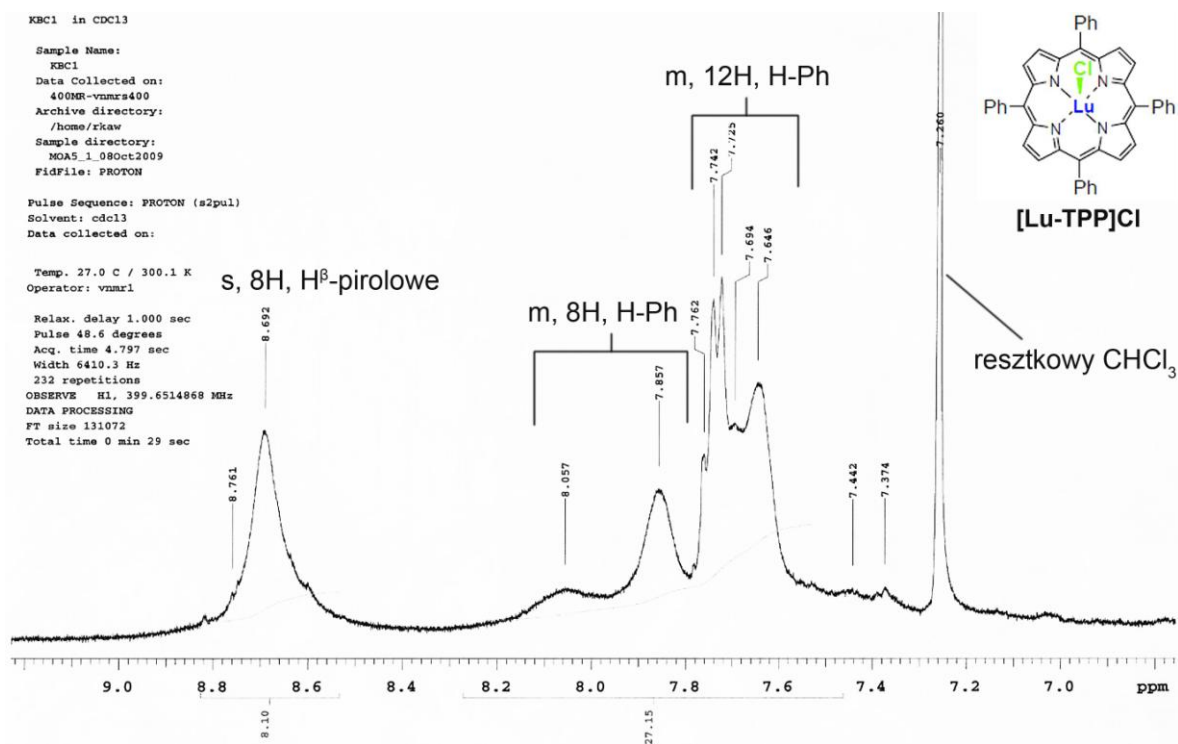
Rysunek 3.12. Widmo MS kompleksu [Lu-TPP(NO₂)(CH₂SO₂Tol)]Cl (profil izotopowy jonu [M – Cl]₂²⁺).

3.2.4.2. Spektroskopia magnetycznego rezonansu protonowego

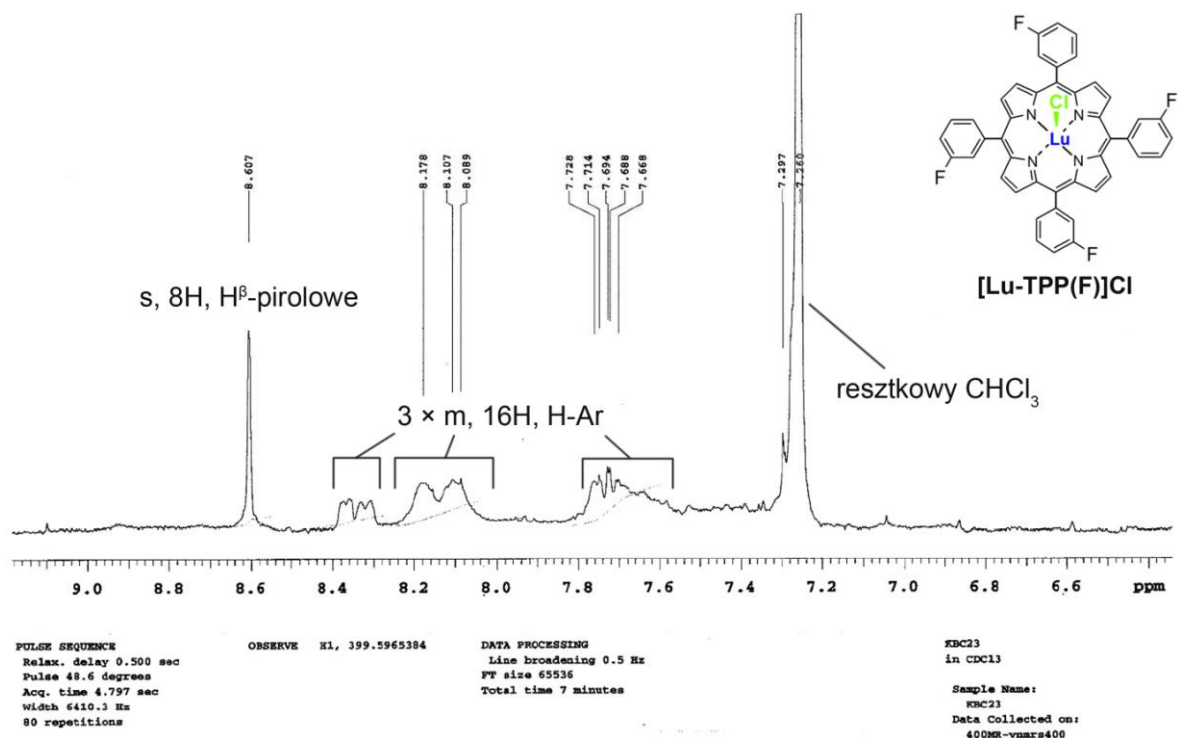
Widma ¹H NMR (Rysunki 3.13–3.16), podobnie jak widma MS, potwierdziły otrzymanie porfiryńowych kompleksów Lu(III). Przewidywane struktury zsyntezowanych kompleksów potwierdzają: (i) odpowiednie wartości przesunięcia chemicznego multipletów pochodzących od atomów wodoru grup arylowych oraz sygnałów pochodzących od atomów wodoru pierścieni pirolowych, (ii) właściwa liczba wszystkich sygnałów, a także (iii) brak sygnałów w zakresie –2 do –3 ppm pochodzących od centralnych atomów wodoru (N–H) ligandu porfiryńowego. Dodatkowo, na widmie [Lu-TPP(NO₂)(CH₂SO₂Tol)]Cl, o otrzymaniu właściwej struktury świadczą poszerzone singlety protonów metylowych i metylenowych (Rysunek 3.16).

W przypadku kompleksów o strukturze symetrycznej, obserwuje się intensywny singlet (8.69 ppm, [Lu-TPP]Cl – Rysunek 3.13; 8.61 ppm, [Lu-TPP(F)]Cl – Rysunek 3.14) pochodzący od ośmiu atomów wodoru z pierścieni pirolowych. Singlet ten wskazuje, że wszystkie β-pirolowe atomy wodoru są równocenne. Natomiast sygnały od atomów wodoru z pierścieni pirolowych metaloporfiryn z niesymetrycznym ligandem porfiryńowym mają bardziej złożoną strukturę i pojawiają się głównie w postaci multipletów (8.9–8.8 ppm, [Lu-TPP(NO₂)]Cl – Rysunek 3.15; 8.7–8.3 ppm, [Lu-TPP(NO₂)(CH₂SO₂Tol)]Cl – Rysunek 3.16).

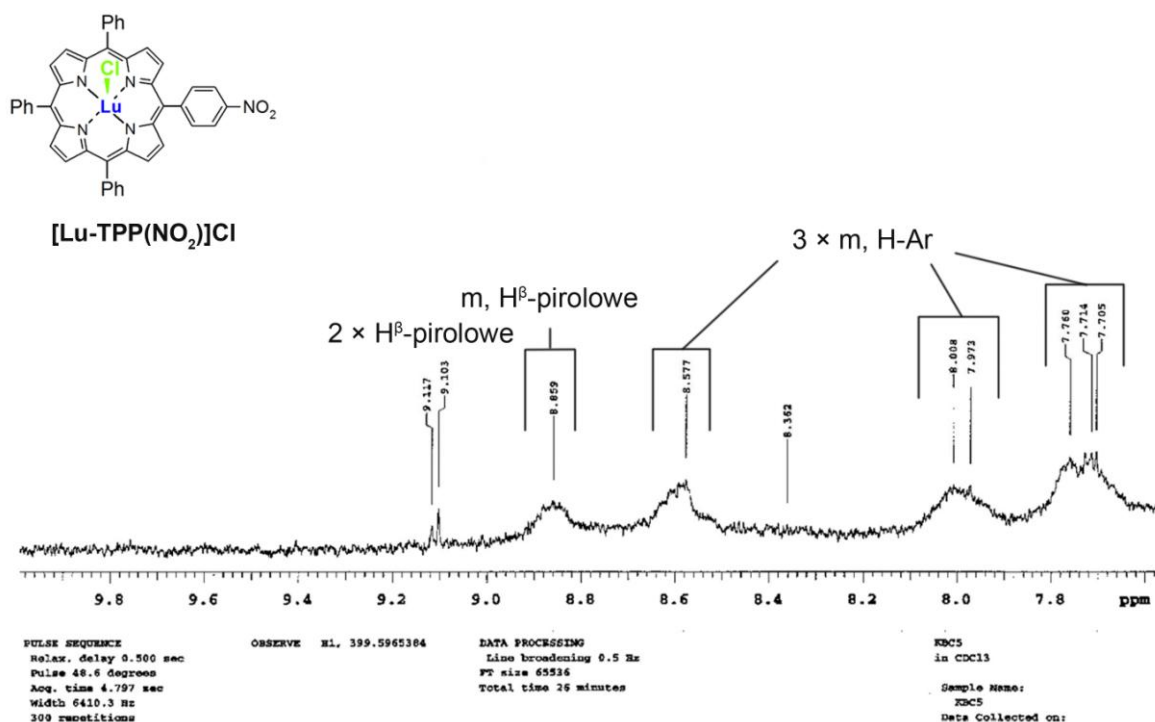
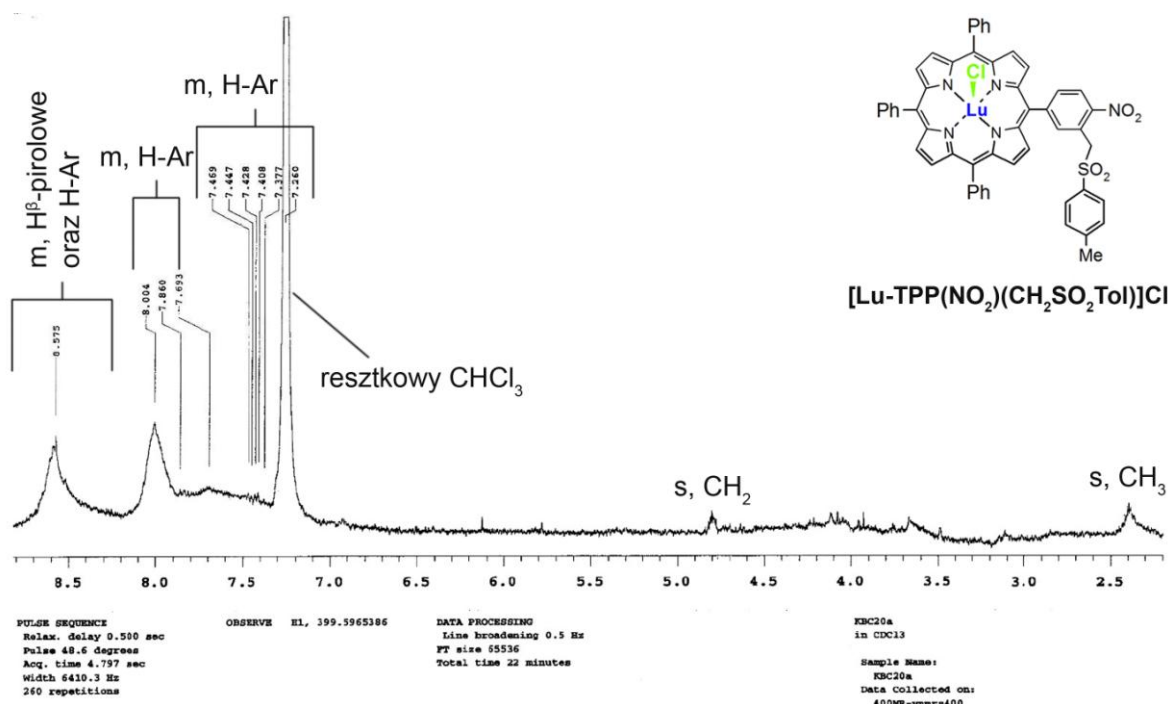
Na wszystkich widmach ^1H NMR (Rysunki 3.13–3.16) przypisano sygnały do poszczególnych protonów. Widma są zgodne z proponowanymi strukturami metaloporfiryn (Rysunki 3.13–3.16) (pełne dane ^1H NMR w części eksperymentalnej – podrozdział 3.4).



Rysunek 3.13. Widmo ^1H NMR kompleksu [Lu-TPP]Cl.



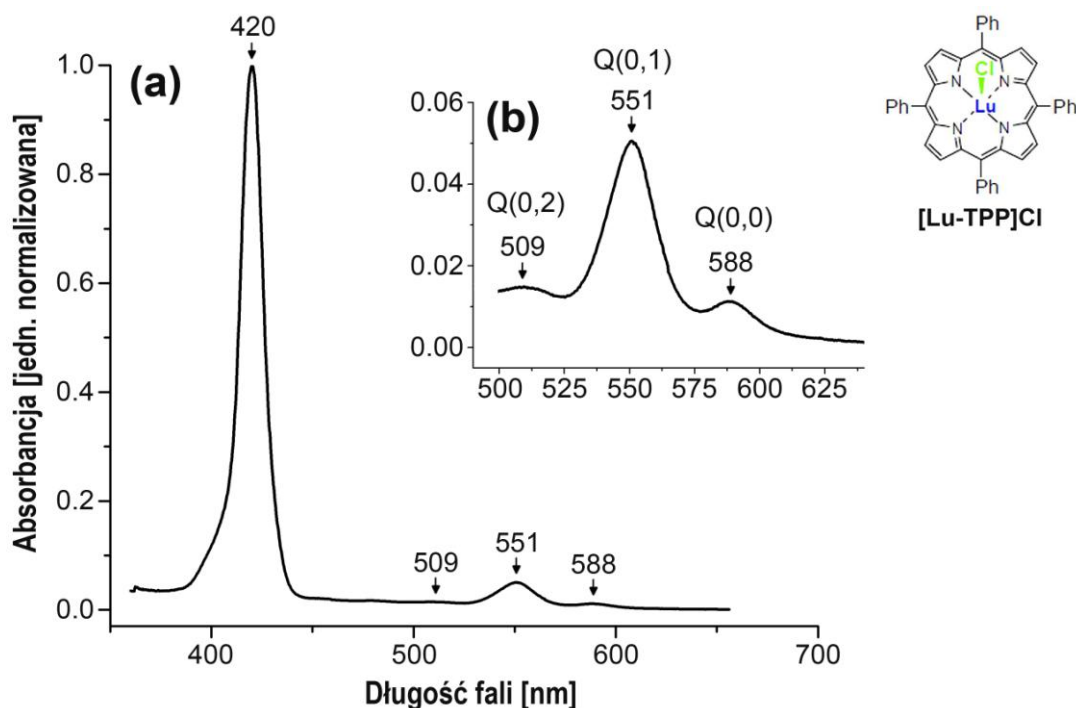
Rysunek 3.14. Widmo ^1H NMR kompleksu [Lu-TPP(F)]Cl.

Rysunek 3.15. Widmo ¹H NMR kompleksu [Lu-TPP(NO₂)]Cl.Rysunek 3.16. Widmo ¹H NMR kompleksu [Lu-TPP(NO₂)(CH₂SO₂Tol)]Cl.

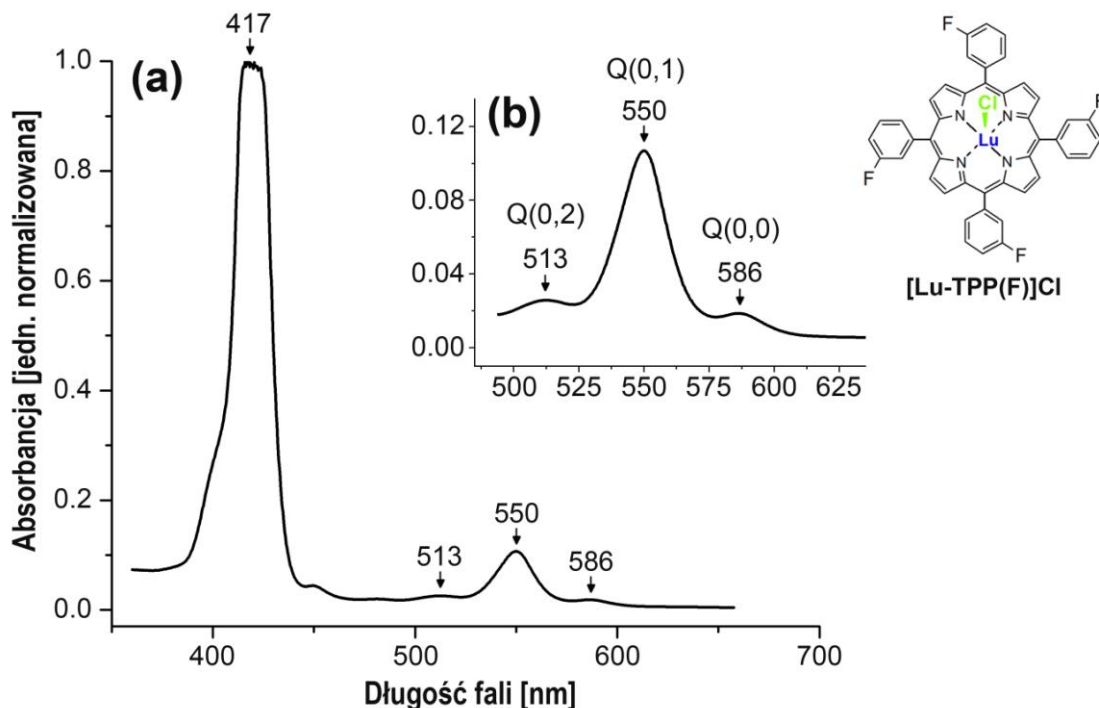
3.2.4.3. Spektrofotometria UV-Vis

Dla otrzymanych porfiryńowych kompleksów Lu(III) zarejestrowano także widma UV-Vis (Rysunki 3.17–3.20). Są one charakterystyczne dla tego typu związków i potwier-

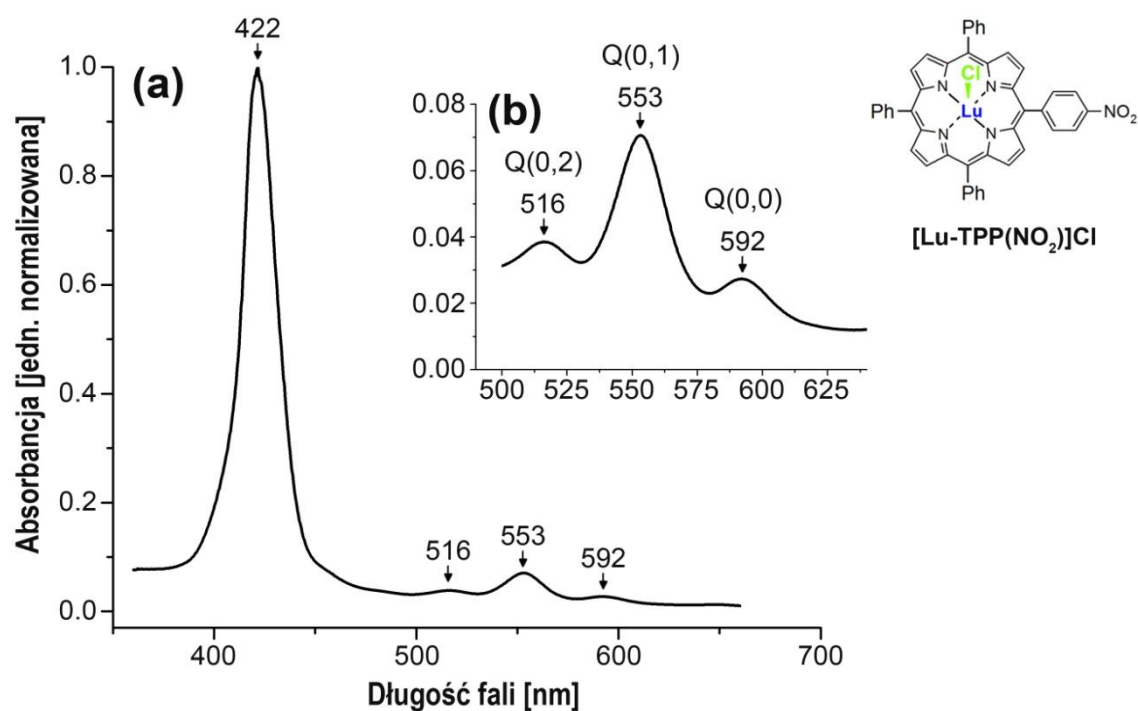
dzają zaproponowane struktury metaloporfiryn. Dla każdego produktu obserwuje się intensywne pasmo Soreta (pasmo B) w zakresie 400–450 nm, powstałe wskutek przejścia ze stanu S_0 na stan S_2 ($S_0 \rightarrow S_2$) oraz trzy mniej intensywne składowe pasma Q znajdujące się w zakresie 500–600 nm (Rysunki 3.17–3.20 oraz Tabela 3.3). Pasma Q, oznaczo-



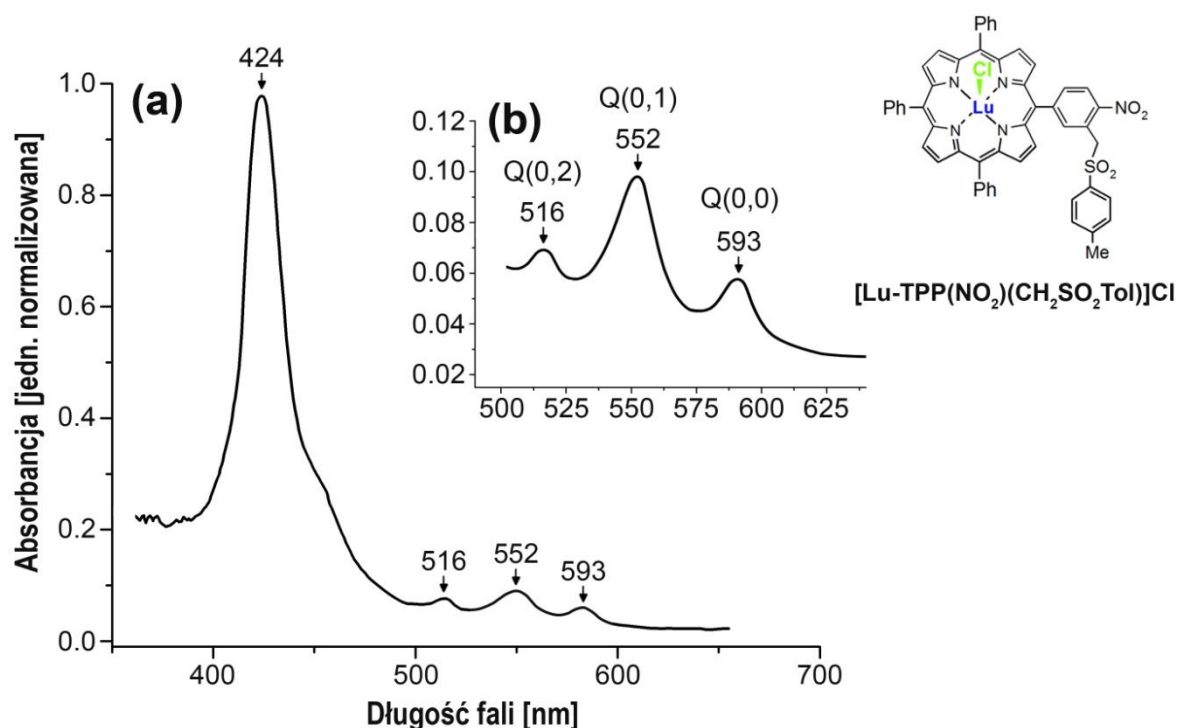
Rysunek 3.17. Widmo UV-Vis kompleksu [Lu-TPP]Cl w CHCl_3 (a). Wzmocnienie obszaru z pasmami Q (b).



Rysunek 3.18. Widmo UV-Vis kompleksu [Lu-TPP(F)]Cl w CHCl_3 (a). Wzmocnienie obszaru z pasmami Q (b).



Rysunek 3.19. Widmo UV-Vis kompleksu [Lu-TPP(NO₂)]Cl w CHCl₃ (a). Wzmocnienie obszaru z pasmami Q (b).



Rysunek 3.20. Widmo UV-Vis kompleksu [Lu-TPP(NO₂)(CH₂SO₂Tol)]Cl w CHCl₃ (a). Wzmocnienie obszaru z pasmami Q (b).

ne jako Q(0,2), Q(0,1) oraz Q(0,0), są wynikiem przejść ze stanu S₀ na odpowiednie stany oscylacyjne stanu S₁ (S₀ → S₁) [328]. W oznaczeniach tych, pierwsza cyfra 0 reprezentuje najniższy stan oscylacyjny elektronowego stanu S₀, cyfry 2 i 1 oznaczają wyższe stany

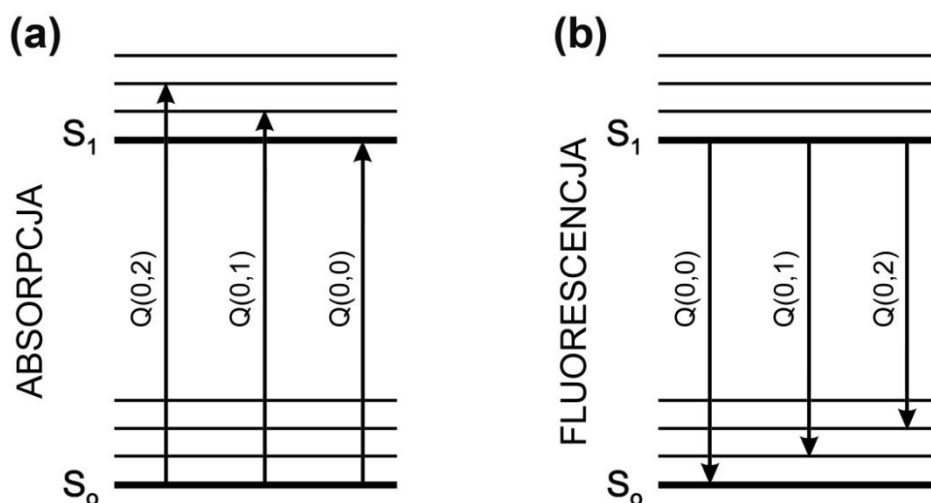
Tabela 3.3. Pasma absorpcji otrzymanych kompleksów (dane dla [Lu-TPP]acac – na podstawie literatury [306]; zostały umieszczone w celu ich porównania z danymi dla [Lu-TPP]Cl).

Kompleks	Rozpuszczalnik	Pasmo Soreta [nm]	Pasma Q [nm]
[Lu-TPP]Cl	CHCl ₃	420	509 551 588
[Lu-TPP(F)]Cl	CHCl ₃	417	513 550 586
[Lu-TPP(NO ₂)]Cl	CHCl ₃	422	516 553 592
[Lu-TPP(NO ₂)(CH ₂ SO ₂ Tol)]Cl	CHCl ₃	424	516 552 593
[Lu-TPP]acac	MeOH	418	512 551 591

oscylacyjne elektronowego stanu S_1 , a druga cyfra 0 – najniższy stan oscylacyjny elektronowego stanu S_1 . Stany te ilustruje Rysunek 3.21(a).

Pasma absorpcji otrzymanych metaloporfiryn zdecydowanie różnią się od pasm absorpcji wolnych ligandów porfiryńowych. Pasma absorpcji wolnych ligandów porfiryńowych zawierają cztery składowe pasma Q ($Q_y(0,1)$, $Q_y(0,0)$, $Q_x(0,1)$, $Q_x(0,0)$ [328, 329]). Pasma $Q_x(0,0)$ ($\lambda_{\max} = 648$ nm) jest przesunięte batochromowo (do zakresu fal dłuższych) o około 50 nm względem pasma $Q(0,0)$ kompleksu ($\lambda_{\max} = 592$ nm) (Rysunek 3.4). W przypadku badanych produktów obserwuje się trzy składowe pasma Q. Zmniejszenie ilości pasm Q jest spowodowane wzrostem symetrii cząsteczki z D_{2h} (dla ligandu porfiryńowego) na D_{4h} (dla metaloporfiryny) [328, 330].

Dyskutowane widma są zgodne z proponowanymi strukturami metaloporfiryn (Rysunki 3.17–3.20) (pełne dane związane z badaniami UV-Vis w części eksperymentalnej – podrozdział 3.4).



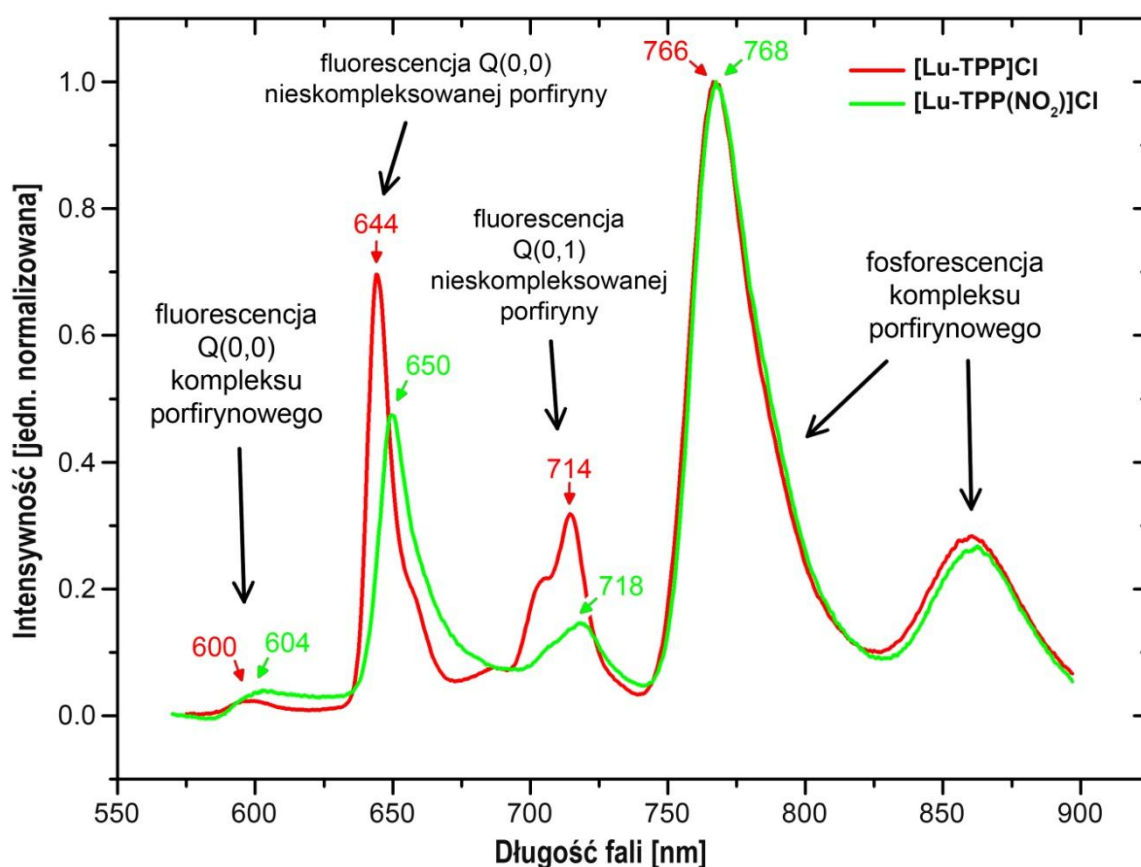
Rysunek 3.21. Przejścia elektronowe odpowiedzialne za powstawanie pasm Q (a) absorpcji i (b) fluorescencji metaloporfiryn.

3.2.4.4. Luminescencja

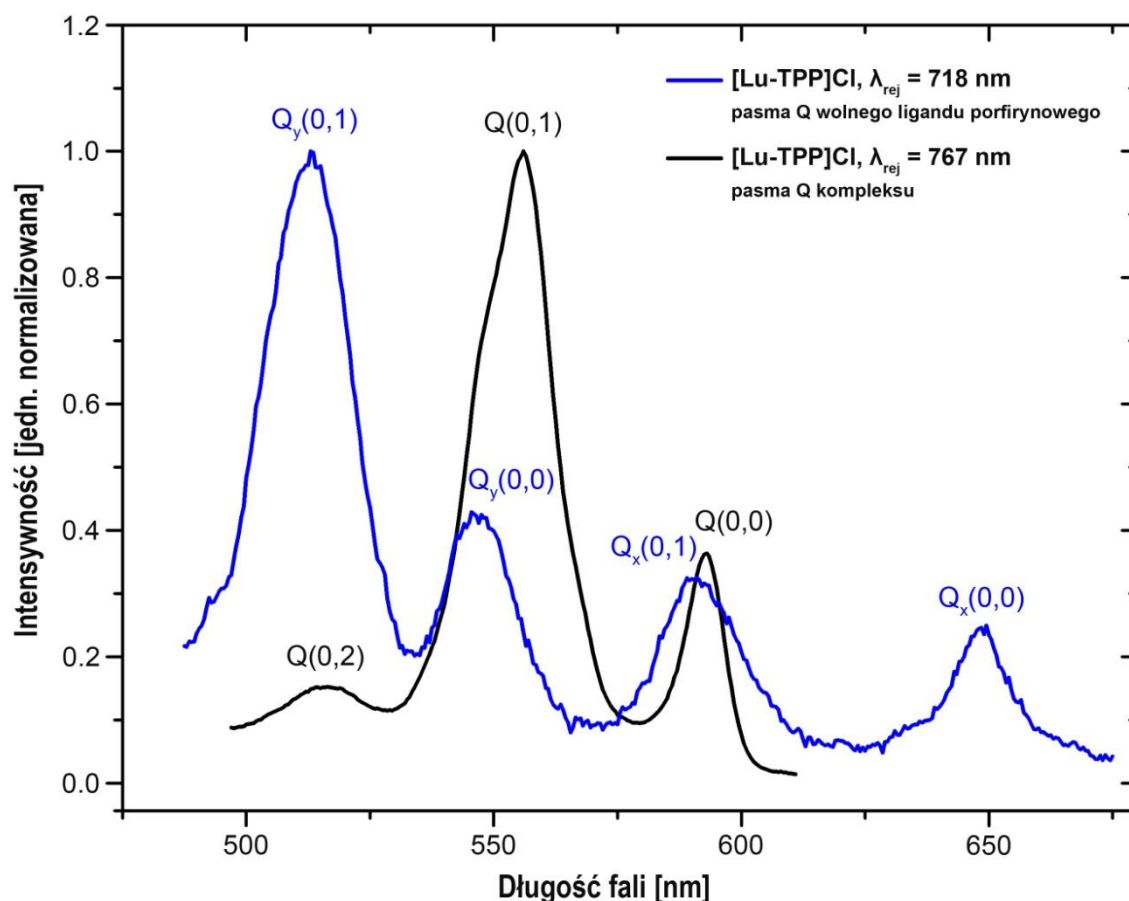
Po otrzymaniu pożądaných porfiryńowych kompleksów Lu(III) i potwierdzeniu struktury za pomocą technik MS, ^1H NMR i UV-Vis, zbadano właściwości luminescencyjne tych związków i porównano je z właściwościami czułych na tlen kompleksów opisanych w literaturze.

Większość metaloporfiryn (wzbudzona w pasmie Soreta lub pasmie Q absorpcji) przejawia czerwoną fluorescencję $S_1 \rightarrow S_0$ składającą się z pasm Q(0,0) i Q(0,1) (Rysunek 3.21(b)). Pasma te wykazują lustrzaną symetrię względem pasm Q absorpcji metaloporfiryn. Na przykład, dla [Lu-TPP](acac) [306], maksimum pasma Q(0,0) fluorescencji przypada na ~600 nm, natomiast maksimum pasma Q(0,1) jest przesunięte batochromowo o około 50 nm względem pasma Q(0,0).

Dla badanych metaloporfiryn, obserwuje się: (i) pasma Q(0,0) fluorescencji, które odznaczają się lustrzaną symetrią względem pasm Q absorpcji oraz (ii) nałożenie się pasm Q(0,1) fluorescencji metaloporfiryn z pasmami Q(0,0) fluorescencji pochodzącymi od śladowych ilości nieskompleksowanych porfiryń (wolnych ligandów porfiryńowych) (Rysunek 3.22). Przynależność pasm fluorescencji do wolnych ligandów porfiryńowych lub



Rysunek 3.22. Widma fluorescencji i fosfofluorescencji otrzymanych porfiryńowych kompleksów Lu(III) w 2-Me-THF (-196°C) przy $\lambda_{\text{ex}} = 555 \text{ nm}$.

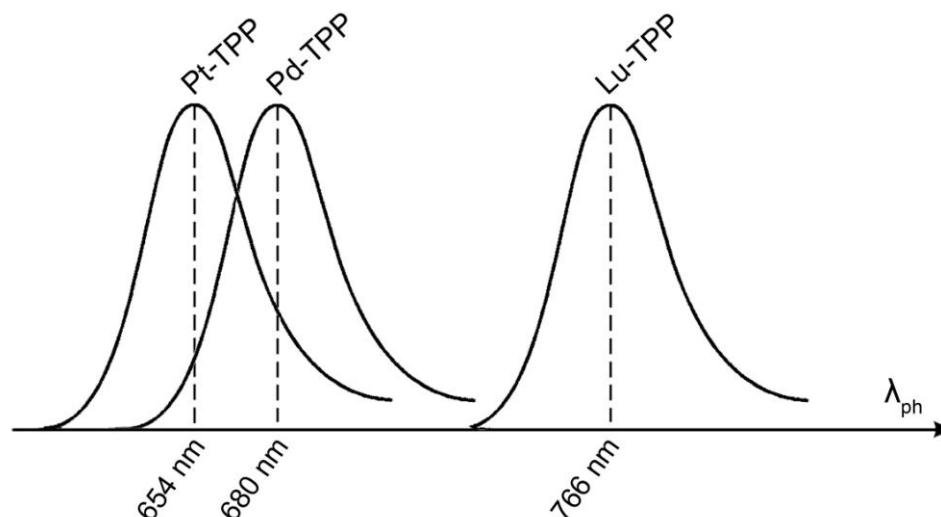


Rysunek 3.23. Widma wzbudzenia próbki zawierającej kompleks [Lu-TPP]Cl w 2-Me-THF (-196°C).

ich kompleksów zostało potwierdzone widmami wzbudzenia (np. dla [Lu-TPP]Cl – Rysunek 3.23). Są trzy powiązane ze sobą przyczyny nakładania się powyższych pasm ($Q(0,1)$ kompleksu i $Q(0,0)$ wolnego ligandu). Po pierwsze, chromatograficzna procedura oczyszczania porfiryńowych kompleksów lantanowców(III) często nie pozwala na całkowite usunięcie śladowych ilości nieskompleksowanej porfiryry [298]. Po drugie, kwantowa wydajność fluorescencji jest znacznie większa dla wolnych ligandów porfiryńowych (~ 0.1 [133]) niż dla ich kompleksów z lantanowcami(III) (≤ 0.001 [265, 306]). Po trzecie, pasma absorpcji (i wzbudzenia) nakładają się na siebie (przy wzbudzeniu metaloporfiryry, jednocześnie wzbudzany jest wolny ligand porfiryńowy). W związku z tym, śladowa ilość nieskompleksowanej porfiryry wystarczy, aby zaobserwować intensywne pasma jej fluorescencji. Na szczęście, ze względu na separację spektralną wynoszącą około 50 nm pomiędzy pasmem $Q(0,0)$ fluorescencji kompleksów, a pasmem $Q(0,0)$ fluorescencji nieskompleksowanych porfiryry, obydwa pasma $Q(0,0)$ można zaobserwować (Rysunek 3.22). W tym miejscu należy zaznaczyć, że zjawisko nakładania się pasma $Q(0,1)$ fluorescencji metaloporfiryry z pasmem $Q(0,0)$ fluorescencji pochodzącym od śladowych ilości nieskompleksowanej porfiryry jest omawiane w wielu pracach poświęconych syntezie

i badaniu właściwości luminescencyjnych porfiryńowych kompleksów lantanowców(III) [56, 57, 281, 282, 306, 311, 331–333].

Fosforescencja wolnych ligandów porfiryńowych jest bardzo słaba (kwantowa wydajność rzędu 0.01% – etioporfiryna, EP [334]) w porównaniu do fosforescencji metaloporfiryn (~10% – Lu-EP [278]). Dlatego w zakresie 750–900 nm obserwuje się intensywną fosforescencję $T_1 \rightarrow S_0$ otrzymanych metaloporfiryn (Rysunek 3.22). Na podstawie Rysunku 3.22 można ocenić, że kwantowa wydajność fosforescencji porfiryńowych kompleksów Lu(III) jest około stukrotnie większa niż ich kwantowa wydajność fluorescencji. Podobny stosunek obserwuje się w kompleksach Lu(III) zawierających inne ligandy porfiryńowe (podrozdział 4.2.3). Przyczynę tej różnicy stanowi tzw. efekt ciężkiego atomu zwiększający prawdopodobieństwo przejścia ISC (a głównie promienistego przejścia $T_1 \rightarrow S_0$)



Rysunek 3.24. Porównanie przedstawionych w sposób schematyczny maksimów fosforescencji wybranych metaloporfiryn (w temperaturze ok. -196°C). Fosforescencja otrzymanego porfiryńowego kompleksu Lu(III) jest bardziej przesunięta do zakresu bliskiej podczerwieni niż fosforescencja opisanych w literaturze porfiryńowych kompleksów Pt(II) [337] i Pd(II) [338].

Tabela 3.4. Porównanie maksimów fosforescencji wybranych kompleksów porfiryńowych.

Kompleks	Rozpuszczalnik	Maksimum fosforescencji [nm]	Lit.
Pt-TPP	EPAF	654 ^a	[337]
Pd-TPP	2-Me-THF	680 ^b	[338]
[Lu-TPP]Cl	2-Me-THF	766 ^b	ta praca
[Lu-TPP(NO ₂)]Cl	2-Me-THF	768 ^b	ta praca
[Lu-TPP]acac	EPA	769 ^b	[306]

^a Pomiar w temperaturze ok. -193°C . ^b Pomiar w temperaturze -196°C .

i w konsekwencji wzrost intensywności fosforescencji [30]. Efekt ten pojawia się wskutek zwiększenia oddziaływań pomiędzy pustym antywiążącym orbitalem $e_g(\pi^*)$ ligandu porfiryńowego a zapełnionymi orbitalami jonu metalu [335]. Efekt ciężkiego atomu maleje wraz ze stopniem oddalenia od makrocyklu porfiryńowego jonu metalu (który wysuwa się z płaszczyzny) [336]. Dla przykładu, kwantowa wydajność fosforescencji kompleksu Lu-TPP w warunkach beztlenowych wynosi 0.02 [306], a dla kompleksu Pt(II), platyna(II)-5,10,15,20-tetrafenyloporfiryryna (Pt-TPP), w którym jon metalu znajduje się w płaszczyźnie ligandu porfiryńowego, również w warunkach beztlenowych, jest równa już 0.45 [337].

Warto tu wspomnieć, że jon Lu^{3+} (promień jonu: 0.86 Å [55]) jest jedynym diamagnetycznym lantanowcem (f^{14}), który jest w stanie tworzyć stabilne kompleksy porfiryńowe, pomimo chelatowania jonu poza płaszczyznę porfiryryny. W przypadku innego diamagnetycznego lantanowca (f^0), La^{3+} (promień jonu: 1.05 Å [55]), kompleksy porfiryńowe są bardzo nietrwałe. Do tej pory tylko dla jednego kompleksu – lantan(III)-tetrabenzoporfiryryny (La-TBP) – udało się określić jedynie czas życia fosforescencji [277]. Co ciekawe, inni Autorzy twierdzą, że wspomniana metaloporfiryryna (La-TBP) w ogóle się nie tworzy [55].

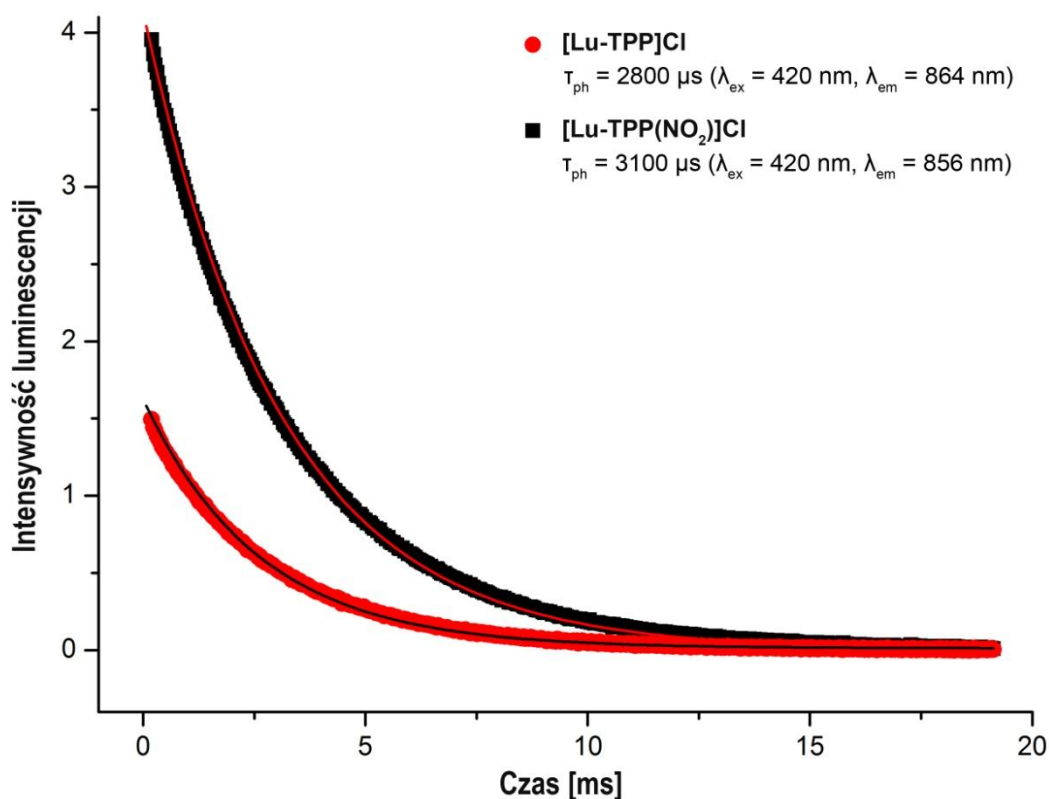
Fosforescencja kompleksu Lu-TPP ($\lambda_{\text{ph}}^{\text{max}} = 766 \text{ nm}$) jest bardziej przesunięta do zakresu bliskiej podczerwieni niż fosforescencja opisanych w literaturze czułych na tlen kompleksów platyny(II) (Pt-TPP, $\lambda_{\text{ph}}^{\text{max}} = 654 \text{ nm}$) [337] i palladu(II) (Pd-TPP, $\lambda_{\text{ph}}^{\text{max}} = 680 \text{ nm}$) [338] (Rysunek 3.24 i Tabela 3.4).

3.2.4.5. Czas życia fosforescencji

Niezwykle przydatne byłoby wyznaczenie czasu życia fosforescencji dyskutowanych kompleksów Lu(III). Pozwoli bowiem obliczyć przybliżoną wartość granicy wykrywalności tlenu, która odzwierciedla czułość na tlen fosforescencji tych związków. Interesujące też będzie porównanie otrzymanych wartości z danymi czułych na tlen kompleksów opisanych wcześniej w literaturze.

Bardzo dobrym wskaźnikiem czystości luminoforu jest dopasowanie z dużą dokładnością krzywej jednoeksponencjalnej do kinetyki luminescencji tego luminoforu. W przypadku, gdy kompleks występuje np. w dwóch formach (jedna jest oczekiwanym związkiem, a druga ma ligand aksjalny w postaci rozpuszczalnika), kinetyka luminescencji takiej próbki jest dwueksponencjalna i nie daje się nałożyć na nią krzywej jednoeksponencjalnej z dobrą dokładnością [292, 332, 339]. Kinetykę fosforescencji otrzymanych porfiryńowych kompleksów Lu(III) przedstawia Rysunek 3.25.

Po dopasowaniu krzywej jednoeksponencjalnej do kinetyki fosforescencji (ze współczynnikiem korelacji $R^2 > 0.99$), obliczone zostały wartości czasu życia fosforescencji badanych metaloporfiryryn. Zestawiono je w Tabeli 3.5, wraz wartościami czasu życia



Rysunek 3.25. Kinetyka fosforescencji otrzymanych porfiryńowych kompleksów Lu(III) w 2-Me-THF (-196°C) przy $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ i $\lambda_{\text{em}} = 864 \text{ nm}$ dla [Lu-TPP]Cl oraz $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ i $\lambda_{\text{em}} = 856 \text{ nm}$ dla [Lu-TPP(NO₂)]Cl. Wąskie linie ciągłe reprezentują krzywe jednoeksponencjalne dopasowane do danych eksperymentalnych (współczynnik korelacji $R^2 > 0.99$).

fosforescencji innych opisanych w literaturze kompleksów porfiryńowych. Uzyskany wysoki współczynnik korelacji (R^2) świadczy o występowaniu pojedynczych rodzajów kompleksów Lu(III) w badanych próbkach.

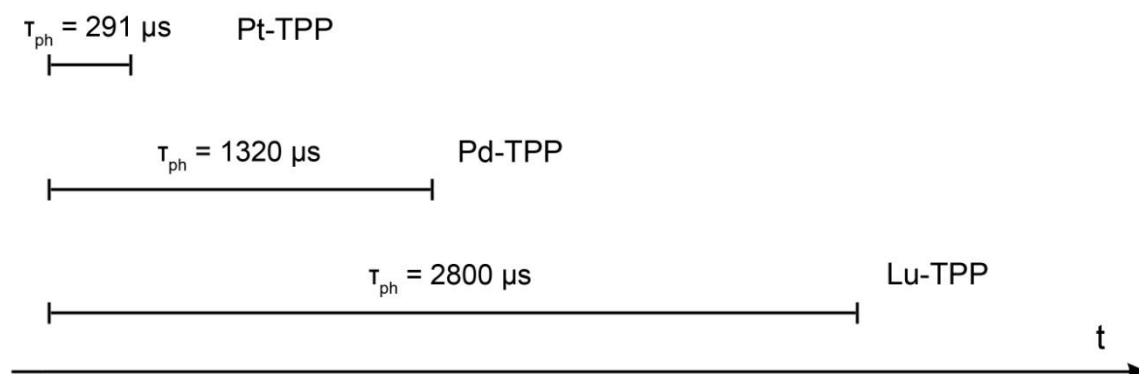
Jak wiadomo, czas życia fosforescencji i intensywność fluorescencji są pomniejszane przez efekt ciężkiego atomu. W związku z tym, czasy życia fosforescencji otrzymanych porfiryńowych kompleksów Lu(III) (liczba atomowa Lu(III), $Z = 71$) powinny być: (i) porównywalne do czasów życia fosforescencji porfiryńowych kompleksów Pt(II) ($Z = 78$) oraz (ii) krótsze niż w przypadku porfiryńowych kompleksów Pd(II) ($Z = 46$) (zestawienie w Tabeli 3.5). A jest odwrotnie. Zapewne dlatego, że na efekt ciężkiego atomu ma wpływ odległość jonu metalu od płaszczyzny ligandu porfiryńowego (im dalej, tym słabszy) [336]. Zatem wartości czasu życia fosforescencji badanych porfiryńowych kompleksów Lu(III) (np. Lu-TPP, $\tau_{\text{ph}} = 2800 \mu\text{s}$) są co najmniej dwukrotnie większe względem opisanych w literaturze kompleksów palladu(II) (Pd-TPP, $\tau_{\text{ph}} = 1320 \mu\text{s}$) [338]. Najkrótsze czasy życia fosforescencji mają kompleksy platyny(II) (Pt-TPP, $\tau_{\text{ph}} = 291 \mu\text{s}$) [337] (Rysunek 3.26 i Tabela 3.5). Oznacza to, że fosforescencja porfiryńowych kompleksów Lu(III) może być wykorzystana do precyzyjnego oznaczania małego stężenia tlenu (dużo mniej-

Tabela 3.5. Porównanie czasów życia fosforescencji wybranych kompleksów porfiryńowych.

Kompleks	Rozpuszczalnik	Czas życia fosforescencji [μs]	Lit.
Pt-OEP	EPAF	54 ^a	[340, 341]
Pd-OEP	EPAF	385 ^a	[340, 341]
Pt-OEPK	PS	61.4 ^b	[135, 342]
Pd-OEPK	PS	480 ^b	[135, 342]
Pt-TFPP	3-metylopentan	120 ^c	[343]
Pd-TFPP	3-metylopentan	1650 ^c	[180]
Pt-TFPL	3-metylopentan	72 ^c	[180]
Pd-Ph ₄ TBP	DMF	250 ^d	[55, 307]
Pt-TPP	EPAF	291 ^e	[337]
Pd-TPP	2-Me-THF	1320 ^c	[338]
[Lu-TPP]Cl	2-Me-THF	2800 ^c	ta praca
[Lu-TPP(NO ₂)]Cl	2-Me-THF	3100 ^c	ta praca
[Lu-TPP]acac	EPA	2800 ^c	[306]
Lu-TBP	EtOH	1700 ^c	[344]

^a Pomiar w temperaturze pokojowej. ^b Pomiar w temperaturze 22°C w atmosferze azotu.

^c Pomiar w temperaturze -196°C. ^d Roztwór odgazowany, pomiar w temperaturze pokojowej. ^e Pomiar w temperaturze ok. -193°C.



Rysunek 3.26. Porównanie przedstawionego w sposób schematyczny czasu życia fosforescencji otrzymanego porfiryńowego kompleksu Lu(III) z opisanymi w literaturze porfiryńowymi kompleksami Pt(II) [337] i Pd(II) [338] (w temperaturze ok. -196°C). Im dłuższy czas życia fosforescencji, tym intensywniej fosforescencja jest wygaszana przez tlen, co oznacza większą czułość fosforescencji na małe stężenie tlenu.

szego niż 21% O₂ w fazie gazowej lub $2.1 \cdot 10^{-3}$ mola O₂/dm³ w rozpuszczalnikach organicznych [338]), ponieważ im większa jest wartość czasu życia fosforescencji, tym intensywniej fosforescencja jest wygaszana przez tlen – zgodnie z równaniem na stałą Sterna-Volmera (Równanie 2.10).

Bazując na wspomnianym równaniu oraz na równaniu Sterna-Volmera (Równanie 2.7), można obliczyć przybliżoną wartość granicy wykrywalności tlenu, która odzwierciedla czułość na tlen fosforescencji otrzymanych porfiryńowych kompleksów Lu(III). Załóżmy, że najmniejsza rejestrowalna zmiana intensywności (lub czasu życia) luminescencji wskutek działania tlenu stanowi 5%. Wówczas stosunek I_0/I (lub τ_0/τ) będzie wynosić 1.05. Wartość k_q dla ciekłych roztworów metaloporfiryn w warunkach normalnych jest zazwyczaj rzędu $2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [280]. Zatem posilując się wartością czasu życia fosforescencji w warunkach beztlenowych (τ_0 – czyli w tym przypadku τ_{ph}), można oszacować przybliżoną czułość na tlen fosforescencji wyrażoną w postaci granicy wykrywalności tlenu. Przykładowo, dla kompleksu [Lu-TPP(NO₂)]Cl ($\tau_{ph} = 3100 \text{ }\mu\text{s}$) granica wykrywalności tlenu stanowi $\sim 8.1 \cdot 10^{-9}$ mola O₂/dm³. Dla porównania, granica wykrywalności tlenu bardziej znanych kompleksów – Pd-TPP ($\tau_{ph} = 1320 \text{ }\mu\text{s}$) [338] i Pt-TPP ($\tau_{ph} = 291 \text{ }\mu\text{s}$) [337] – obliczona w ten sam sposób wynosi odpowiednio $\sim 1.9 \cdot 10^{-8}$ oraz $\sim 8.6 \cdot 10^{-8}$ mola O₂/dm³. Jak widać, im większa wartość τ_0 (tutaj τ_{ph}), tym mniejsza ilość tlenu może zostać wykryta za pomocą fosforescencji. Obliczone wartości granicy wykrywalności tlenu są zgodne z wartościami literaturowymi uzyskanymi doświadczalnie (np. Pd-TPP: 0.73 ppm $\approx 2.3 \cdot 10^{-8}$ mola O₂/dm³ [338]).

3.3. Podsumowanie

W niniejszym rozdziale opisano szczegółowe badania dotyczące reakcji syntezy porfiryńowych kompleksów Lu(III) z *mezo*-tetrafenyloporfiryryny (i jej pochodnych) w różnych rozpuszczalnikach oraz w szerokim zakresie temperatury i czasu reakcji. Udało się zoptymalizować warunki i w konsekwencji opracować nową, szybką i wydajną metodę syntezy (sulfolan, 285°C, 0.5 h; wydajność: 88% dla [Lu-TPP]Cl). Wzrost polarności rozpuszczalnika i temperatury zwiększa wydajność procesu. Metoda ma charakter ogólny. Stosując ją, otrzymano kilka pochodnych różniących się podstawnikami w pierścieniach *mezo*-fenylowych w makrocyklu porfiryńowym.

Zaproponowano również alternatywną metodę syntezy [Lu-TPP]Cl w TCB z zastosowaniem wysokiego ciśnienia, które pozwala przeprowadzić reakcję w wyższej temperaturze (TCB, 285°C, 9 h; wydajność: 29%) – powyżej temperatury wrzenia tego rozpuszczalnika. Jednak wydajność jest znacznie niższa w porównaniu z wydajnością osiągniętą

w sulfolanie (88%). Zaletą metody syntezy w TCB jest łatwe wyodrębnianie produktu z mieszaniny poreakcyjnej i możliwość odzyskania niemal całej nieprzereagowanej porfiryryny.

Otrzymanie kompleksu [Lu-TPP]Cl oraz jego nowych pochodnych potwierdzono za pomocą widm MS, ^1H NMR, UV-Vis oraz analizy właściwości luminescencyjnych. Badane metaloporfiryry intensywnie absorbują światło w zakresie widzialnym ($\lambda_{\text{ab}}^{\text{max}} = 417\text{--}424$ nm) i fosforyzują w zakresie bliskiej podczerwieni ($\lambda_{\text{ph}}^{\text{max}} = 766\text{--}768$ nm). Oznacza to, że kompleksy te mogą znaleźć zastosowanie w aplikacjach biomedycznych, ponieważ luminescencja w NIR jest pożądana ze względu na jej przenikalność przez tkanki [290, 301, 339, 345–351]. Duże wartości czasu życia fosforescencji ($\tau_{\text{ph}} = 2800\text{--}3100$ μs), i związana z nimi wysoka czułość fosforescencji na tlen, sugerują możliwość wykorzystania badanych kompleksów do precyzyjnego oznaczania małego stężenia tlenu (dużo mniejszego niż 21% O_2 w fazie gazowej lub $2.1 \cdot 10^{-3}$ mola O_2/dm^3 w rozpuszczalnikach organicznych [338]).

W przypadku kompleksu [Lu-TPP(F)]Cl dodatkowo można spodziewać się stosunkowo dużej odporności na fotoutlenianie ze względu na obecność atomów fluoru, które mając charakter elektronoakceptorowy, obniżają gęstość elektronową w makrocyklu porfiryńowym [76, 352]. Z kolei, kompleksy zawierające grupę nitrową – [Lu-TPP(NO_2)]Cl i [Lu-TPP(NO_2)($\text{CH}_2\text{SO}_2\text{Tol}$)]Cl – mogą formować różnorodne uporządkowane struktury supramolekularne [70, 353–355], a także umożliwiać tworzenie połączeń poprzez grupę nitrową z ważnymi biologicznie cząsteczkami. Dzięki temu, mogą być wykorzystane w konstrukcji znaczników biologicznych (*bioprobes* lub *luminescent probes*) [83, 356]. Znaczniki, przyłączając się do ważnych z biologicznego punktu widzenia cząsteczek, informują – za pomocą luminescencji – o ich położeniu.

3.4. Część eksperymentalna

3.4.1. Informacje ogólne

Stosowany sześciowodny chlorek lutetu(III) ($\text{LuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) oraz mezo-tetrafenyloporfiryryna (TPP) były handlowe (Sigma-Aldrich). Pozostałe pochodne porfiryrynowe otrzymano według przepisów literaturowych: 5,10,15,20-tetrakis(3-fluorofenylo)porfiryryna (TPP(F)) [357], 5-(4-nitrofenylo)-10,15,20-trifenyloporfiryryna (TPP(NO_2)) [358], 5-[4-nitro-3-(tolueno-4-sulfonylometylo)fenylo]-10,15,20-trifenyloporfiryryna (TPP(NO_2)($\text{CH}_2\text{SO}_2\text{Tol}$)) [319, 359].

Postęp reakcji monitorowano przy użyciu chromatografii cienkowarstwowej (TLC) na płytkach aluminiowych pokrytych silikazem (60 F-254, Merck AG). Wszystkie produk-

ty wyodrębniano za pomocą chromatografii kolumnowej (silikażel, 230–400 mesh; Merck AG).

Widma ^1H NMR zarejestrowano przy użyciu spektrometru Varian MR-400 o częstotliwości podstawowej 400 MHz (Varian, Inc.). Wartości przesunięcia chemicznego podano względem sygnału rozpuszczalnika (resztkowy sygnał oddeuterowanego chloroformu; $\delta = 7.26$ ppm) jako wzorca wewnętrznego. Stałe sprzężenia J podano w hercach.

Pomiary UV-Vis przeprowadzono za pomocą spektrofotometrów: Metertech SP-8001 (szczelina spektralna: 2 nm), UV-3600 Shimadzu (Shimadzu, Japonia) (szczelina spektralna: 1.0 nm) oraz Jasco V-730 (Jasco, USA) (szczelina spektralna: 1.0 nm).

Widma MS zmierzono za pomocą spektrometru 4000-QTRAP (Applied Biosystems) (metoda APPI–fotosprej) i spektrometru Synapt G2-S HDMS (Waters, ESI-TOF) (metoda ESI). Intensywności pików m/z podano w postaci % względnej intensywności. Wzory sumaryczne nowych związków zostały potwierdzone za pomocą pomiarów HR-MS (ESI) oraz poprzez porównanie teoretycznych i doświadczalnych profili izotopowych zarejestrowanych jonów.

Widma luminescencji i wzbudzenia zmierzono po wzbudzeniu próbek lampą Xe (1000 W) typu DKsSZ-1000 (ДКсШ-1000) spektrofluorymetru, którego szczeliny spektralne monochromatorów wzbudzenia i rejestracji wynosiły 1.0 nm. Kinetykę fosforescencji zarejestrowano za pomocą spektrofluorymetru o szczelinie spektralnej równej 1.0 nm po wzbudzeniu impulsową lampą Xe typu ISSZ-100 (ИСШ-100) z zastosowaniem filtru SZS-22 (C3C-22).

3.4.2. Synteza [Lu-TPP]Cl w sulfolanie

W kolbie okrągłodennej (10 ml) zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną umieszczono mezo-tetrafenyloporfiryń (TPP) (21.6 mg, 0.0351 mmol) oraz $\text{LuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (43.2 mg, 0.1109 mmol). Następnie dodano 4 ml sulfolanu. Kolbę osłonięto folią aluminiową przed dostępem światła i prowadzono reakcję w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika (285°C) w atmosferze argonu przez 30–40 min. Przebieg procesu kontrolowano na płycie TLC, stosując jako eluent kolejno: *n*-heksan, CHCl_3 oraz $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (20:1, v/v). Mieszaninę reakcyjną ochłodzono do temperatury pokojowej, dodano 10 ml CHCl_3 i przemyto wodą (20 ml) w rozdzielaczu. Fazę wodną ekstrahowano za pomocą CHCl_3 (3×2 ml) i wszystkie zebrane fazy organiczne wysuszono nad bezwodnym MgSO_4 . Po odparowaniu rozpuszczalnika, produkt wyodrębniono na kolumnie chromatograficznej, stosując kolejno następujące rozpuszczalniki jako eluent: *n*-heksan, *n*-heksan/ CHCl_3 (2:1, v/v), *n*-heksan/ CHCl_3 (1:2, v/v), CHCl_3 , $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (100:1, v/v), $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (50:1, v/v) oraz $\text{CHCl}_3/$

MeOH (20:1, v/v). Uzyskano 25.4 mg produktu (chloro-lutet(III)-5,10,15,20-tetrafenyloporfiryń; [Lu-TPP]Cl), wydajność – 88%.

Kompleks [Lu-TPP]Cl został ostatnio opisany w literaturze [56], jednak nie został w pełni scharakteryzowany. Dane fizykochemiczne i spektroskopowe: $T_{top} > 300^{\circ}\text{C}$. ^1H NMR (CDCl_3), δ_{H} [ppm]: ~8.70 (szeroki s, 8H, H^{β} -pirolowe), 8.16–7.80 (m, 8H, H-Ph), 7.79–7.57 (m, 12H, H-Ph). UV-Vis (CHCl_3), λ_{max} [nm]: 588, 551, 509, 420 (pasmo Soreta). MS (APPI–fotosprej(+), AcOEt/ CHCl_3), m/z (% int. wzgl.): 878 (3), 877 (14), 876 (44), 875 (78) [izotopowe ($\text{M} - \text{Cl} + \text{AcOEt}^+$)]; 850 (4), 849 (15), 848 (55), 847 (100) [izotopowe ($\text{M} - \text{Cl} + \text{OAc}^+$)]. MS (APPI–fotosprej(–), AcOEt/ CHCl_3), m/z (% int. wzgl.): 908 (5), 907 (12), 906 (36), 905 (56) [izotopowe ($\text{M} - \text{Cl} + 2 \times \text{OAc}^-$)]; 885 (9), 884 (21), 883 (44), 882 (54), 881 (100) [izotopowe ($\text{M} + \text{OAc}^-$)]; 848 (3), 847 (9), 846 (18) [izotopowe ($\text{M} - \text{Cl} + \text{OAc}^-$)]. Wzór sumaryczny został potwierdzony przez porównanie teoretycznego i doświadczalnego profilu izotopowego jonu ($\text{M} + \text{OAc}^-$) ($\text{C}_{46}\text{H}_{31}\text{N}_4\text{ClO}_2\text{Lu}$); są identyczne w granicach błęd pomiarowego.

3.4.3. Synteza [Lu-TPP]Cl w TCB pod wysokim ciśnieniem

W szklanej ampułce ciśnieniowej (50 ml) zamykanej kranem „Rotaflor” umieszczono TPP (51.0 mg, 0.0830 mmol) oraz $\text{LuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (102.5 mg, 0.2632 mmol). Dodano 10 ml 1,2,4-trichlorobenzenu (TCB) i trzykrotnie dokładnie przepłukano argonem (przepuszczając gaz przez igłę zatknietą w grubym gumowym septum, a po odcięciu dopływu – ewakuując go z ampułki niezależnym wyjściem). Następnie ampulkę zamknięto, osłonięto folią aluminiową przed dostępem światła i ogrzewano w temperaturze 285°C w atmosferze argonu przez 9 h. Mieszaninę reakcyjną pozostawiono do osiągnięcia temperatury pokojowej. Proces kontrolowano na płytce TLC, stosując jako eluent kolejno: *n*-heksan, CHCl_3 oraz $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (20:1, v/v). Produkt wyodrębniono na kolumnie chromatograficznej, stosując kolejno następujące rozpuszczalniki jako eluent: *n*-heksan, *n*-heksan/ CHCl_3 (2:1, v/v), *n*-heksan/ CHCl_3 (1:2, v/v), CHCl_3 , $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (100:1, v/v), $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (50:1, v/v) oraz $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (20:1, v/v). Uzyskano 19.7 mg produktu ([Lu-TPP]Cl), wydajność – 29%. Odzyskano 20.7 mg TPP (41%).

3.4.4. Synteza [Lu-TPP(F)]Cl w sulfolanie

Kompleks otrzymano według procedury zastosowanej dla [Lu-TPP]Cl z wykorzystaniem TPP(F) (24.6 mg, 0.0358 mmol) oraz $\text{LuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (51.5 mg, 0.1322 mmol). Uzyskano 24.7 mg produktu ([Lu-TPP(F)]Cl), wydajność – 77%. Odzyskano 1.5 mg TPP(F) (6%). Dane fizykochemiczne i spektroskopowe: półpłynny. ^1H NMR (CDCl_3), δ_{H} [ppm]:

8.61 (s, 8H, H^β-pirolowe), 8.40–8.29, 8.25–8.04, 7.79–7.57 (3 × m, 16H, H-Ar). UV-Vis (CHCl₃), λ_{max} [nm]: 586, 550, 513, 417 (pasmo Soreta). MS (APPI–fotosprej(+), AcOEt), *m/z* (% int. wzgl.): 1037 (2), 1036 (8), 1035 (11) [izotopowe (M – Cl + 2×AcOEt)⁺]; 1009 (5), 1008 (18), 1007 (31) [izotopowe (M – Cl + OAc + AcOEt)H⁺]; 950 (2), 949 (14), 948 (46), 947 (68) [izotopowe (M – Cl + AcOEt)⁺]; 922 (5), 921 (20), 920 (61), 919 (97) [izotopowe (M – Cl + OAc)H⁺]; 785 (9), 784 (13), 783 (40), 782 (67), 781 (68), 780 (100) [izotopowe (M – C₆H₄F – F)⁺]. MS (APPI–fotosprej(–), AcOEt), *m/z* (% int. wzgl.): 1037 (3), 1036 (9), 1035 (19) [izotopowe (M – Cl + 2×AcOEt)[–]]; 1010 (2), 1009 (8), 1008 (12) [izotopowe (M – Cl + AcOH + AcOEt)H[–]]; 979 (5), 978 (17), 977 (26), [izotopowe (M – Cl + 2×OAc)[–]]; 860 (6), 859 (15), 858 (24) [izotopowe (M – HCl)[–]]; 783 (11), 782 (37), 781 (71), 780 (65), 779 (100) [izotopowe (M – C₆H₄F – HF)[–]]. Wzór sumaryczny został potwierdzony przez porównanie teoretycznego i doświadczalnego profilu izotopowego jonu (M – HCl)[–] (C₄₄H₂₃N₄F₄Lu); są identyczne w granicach błędu pomiarowego.

3.4.5. Synteza [Lu-TPP(NO₂)]Cl w sulfolanie

Kompleks otrzymano według procedury zastosowanej dla [Lu-TPP]Cl z wykorzystaniem TPP(NO₂) (22.4 mg, 0.0340 mmol) oraz LuCl₃·6H₂O (43.6 mg, 0.1120 mmol). W końcowej fazie rozdzielania na kolumnie użyto mieszaniny CHCl₃/MeOH (10:1, v/v) (wcześniej wymywano: CHCl₃/MeOH (20:1, v/v)). Uzyskano 13.6 mg produktu ([Lu-TPP(NO₂)]Cl), wydajność – 46%. Odzyskano 4.5 mg TPP(NO₂) (20%). Dane fizykochemiczne i spektroskopowe: T_{top} > 300°C. ¹H NMR (CDCl₃), δ_H [ppm]: 9.11 (część AB, J ~5.5 Hz, 2 × H^β-pirolowe), 8.92–8.83 (m, H^β-pirolowe), 8.65–8.57, 8.08–7.92, 7.80–7.65 (3 × m, H-Ar). UV-Vis (CHCl₃), λ_{max} [nm]: 592, 553, 516, 422 (pasmo Soreta). MS (APPI–fotosprej(+), AcOEt/MeOH), *m/z* (% int. wzgl.): 923 (6), 922 (21), 921 (65), 920 (100) [izotopowe (M – Cl + AcOEt)⁺]; 877 (3), 876 (7), 875 (8), 874 (15) [izotopowe (M – Cl – NO₂ + AcOEt)⁺]; 871 (3), 870 (5), 869 (5), 868 (8) [izotopowe MH⁺]. Wzór sumaryczny został potwierdzony przez porównanie teoretycznego i doświadczalnego profilu izotopowego jonu (M – Cl + AcOEt)⁺ (C₄₈H₃₅N₅O₄Lu); są identyczne w granicach błędu pomiarowego.

3.4.6. Synteza [Lu-TPP(NO₂)(CH₂SO₂Tol)]Cl w sulfolanie

Kompleks otrzymano według procedury zastosowanej dla [Lu-TPP]Cl z wykorzystaniem TPP(NO₂)(CH₂SO₂Tol) (21.6 mg, 0.0261 mmol) oraz LuCl₃·6H₂O (42.4 mg, 0.1089 mmol). W końcowej fazie rozdzielania na kolumnie użyto mieszaniny CHCl₃/MeOH (10:1, v/v) (wcześniej wymywano: CHCl₃/MeOH (20:1, v/v)). Uzyskano 12.4 mg produktu ([Lu-TPP(NO₂)(CH₂SO₂Tol)]Cl), wydajność – 46%. Dane fizykochemiczne i spektroskopo-

we: $T_{\text{top}} > 300^{\circ}\text{C}$. ^1H NMR (CDCl_3), δ_{H} [ppm]: 9.00–8.33 (m, H^{β} -pirolowe oraz H-Ar), 8.12–7.89 (m, H-Ar), 7.78–7.10 (m, H-Ar), ~4.80 (szeroki s, CH_2), ~2.40 (szeroki s, CH_3). UV-Vis (CHCl_3), λ_{max} [nm]: 593, 552, 516, 424 (pasmo Soret). MS (ESI(+), AcOEt/MeOH), m/z (% int. wzgl.): 1179 (3), 1178 (4), 1177 (7), 1176 (12), [izotopowe ($\text{M} - \text{Cl} + 2 \times \text{AcOEt}$) $^+$]; 1091 (4), 1090 (18), 1089 (57), 1088 (100) [izotopowe ($\text{M} - \text{Cl} + \text{AcOEt}$) $^+$]; 1002.7 (0.8), 1002.2 (1.3), 1001.7 (2.4), 1001.2 (5), 1000.7 (7), 1000.2 (6) [izotopowe ($\text{M} - \text{Cl}$) $_2^{2+}$]. HR-MS (ESI): dla $\text{C}_{56}\text{H}_{43}\text{N}_5\text{O}_6\text{SLu}$ [($\text{M} - \text{Cl} + \text{AcOEt}$) $^+$] obliczono – 1088.2342, zmierzono – 1088.2322. MS (ESI(+), AcOCH(CH_3) $_2$ /CH $_2$ Cl $_2$), m/z (% int. wzgl.): 1207 (5), 1206 (11), 1205 (20), 1204 (30) [izotopowe ($\text{M} - \text{Cl} + 2 \times \text{AcOCH}(\text{CH}_3)_2$) $^+$]; 1106 (6), 1105 (10), 1104 (22), 1103 (65), 1102 (100) [izotopowe ($\text{M} - \text{Cl} + \text{AcOCH}(\text{CH}_3)_2$) $^+$]. HR-MS (ESI): dla $\text{C}_{57}\text{H}_{45}\text{N}_5\text{O}_6\text{SLu}$ [($\text{M} - \text{Cl} + \text{AcOCH}(\text{CH}_3)_2$) $^+$] obliczono – 1102.2498, zmierzono – 1102.2479.

ROZDZIAŁ 4

BADANIA WŁASNE: WYKORZYSTANIE FLUORESCENCJI I FOSFORESCENCJI PORFIRYNOWYCH KOMPLEKSÓW LUTETU(III) I GADOLINU(III) DO WEWNĘTRZNIE KALIBROWANEGO LUMINESCENCYJNEGO OZNACZANIA TLENU

4.1. Wprowadzenie

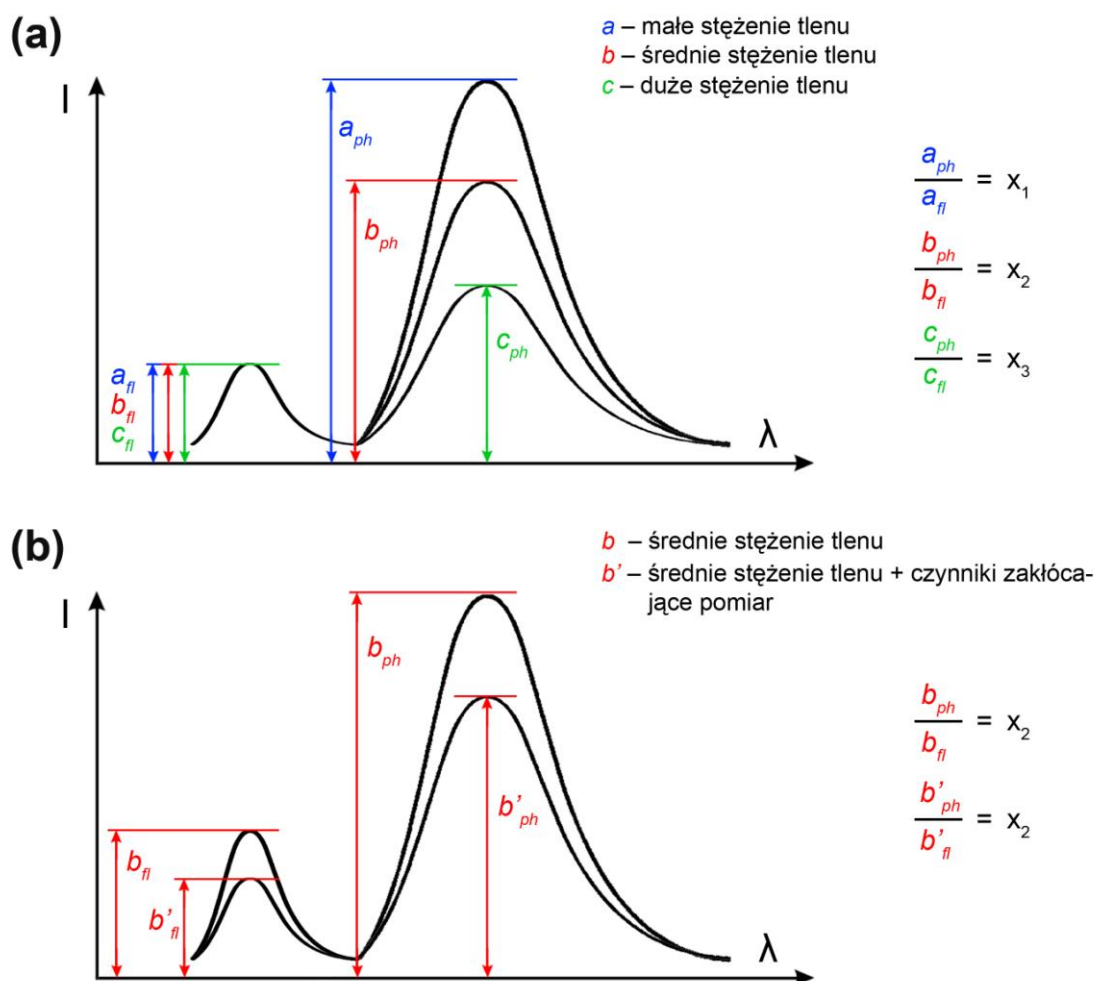
Współczesne materiały sensorowe czułe na tlen są stosowane w wielu obszarach. Na luminescencyjne oznaczanie stężenia tlenu wpływa wiele czynników, które niestety zakłócają pomiar. Są to: temperatura, stężenie luminoforu, fotodegradacja luminoforu, fluktuacje intensywności promieniowania wzbudzającego, rozproszenie światła itp. Największym problemem jest wpływ temperatury (była o tym mowa w podrozdziale 2.5.3.1) i proces fotodegradacji (podrozdział 2.5.3.3). Dyskutowane luminescencyjne materiały sensorowe zawierają dwa rodzaje luminoforów umieszczonych we wspólnej matrycy. Luminescencja jednego rodzaju luminoforu jest czuła na tlen, a drugiego – na temperaturę [64, 66, 67, 88, 89, 100, 104, 120, 121, 123, 143–148, 154–166]. Taki materiał luminezuje przy dwóch różnych długościach fali. Najczęściej obserwuje się wówczas dwa główne pasma luminescencji, z których każde pochodzi od luminoforu innego rodzaju. W funkcji wzrostu temperatury lub stężenia tlenu maleje intensywność (a dokładniej kwantowa wydajność i czas życia) luminescencji luminoforu czułego odpowiednio na temperaturę lub tlen. W związku z tym, współczesne podwójnie luminoforowe materiały sensorowe czułe na tlen pozwalają określić w sposób precyzyjny wartość stężenia tlenu oraz wpływ temperatury na tę wartość.

Proces fotodegradacji stanowi poważniejszy problem w luminescencyjnym oznaczaniu stężenia tlenu niż wpływ temperatury. Po pewnym czasie użytkowania współczesnego materiału sensorowego czułego na tlen, określanie efektu temperatury na pomiar stężenia tlenu przestaje być wiarygodne. Dzieje się tak wskutek nierównomiernego rozkładu luminoforów w czasie pracy materiału sensorowego. Jest to niewątpliwy mankament, jako że proces fotodegradacji zmniejsza nie tylko ogólną intensywność sygnału luminofor-

rów, ale także obniża skuteczność określenia wpływu temperatury na luminescencyjny pomiar stężenia tlenu. Przekłada się to na mało rzetelną ilościową detekcję tego stężenia. Za proces fotodegradacji luminoforów odpowiedzialny jest wysoce reaktywny (silnie utleniający) tlen singletowy – $^1\text{O}_2$. Powstawanie $^1\text{O}_2$ (patrz omówienie w podrozdziale 2.2) stanowi nieodłączny element wygaszania luminescencji tlenem [360]. Warto zwrócić uwagę, że w przemyśle, w obszarach gdzie wykorzystuje się to zjawisko do celów pomiarowych, omawiany proces fotodegradacji stanowi obecnie istotny problem [361, 362] – właśnie z uwagi na obniżenie skuteczności pracy materiałów sensorowych czułych na tlen.

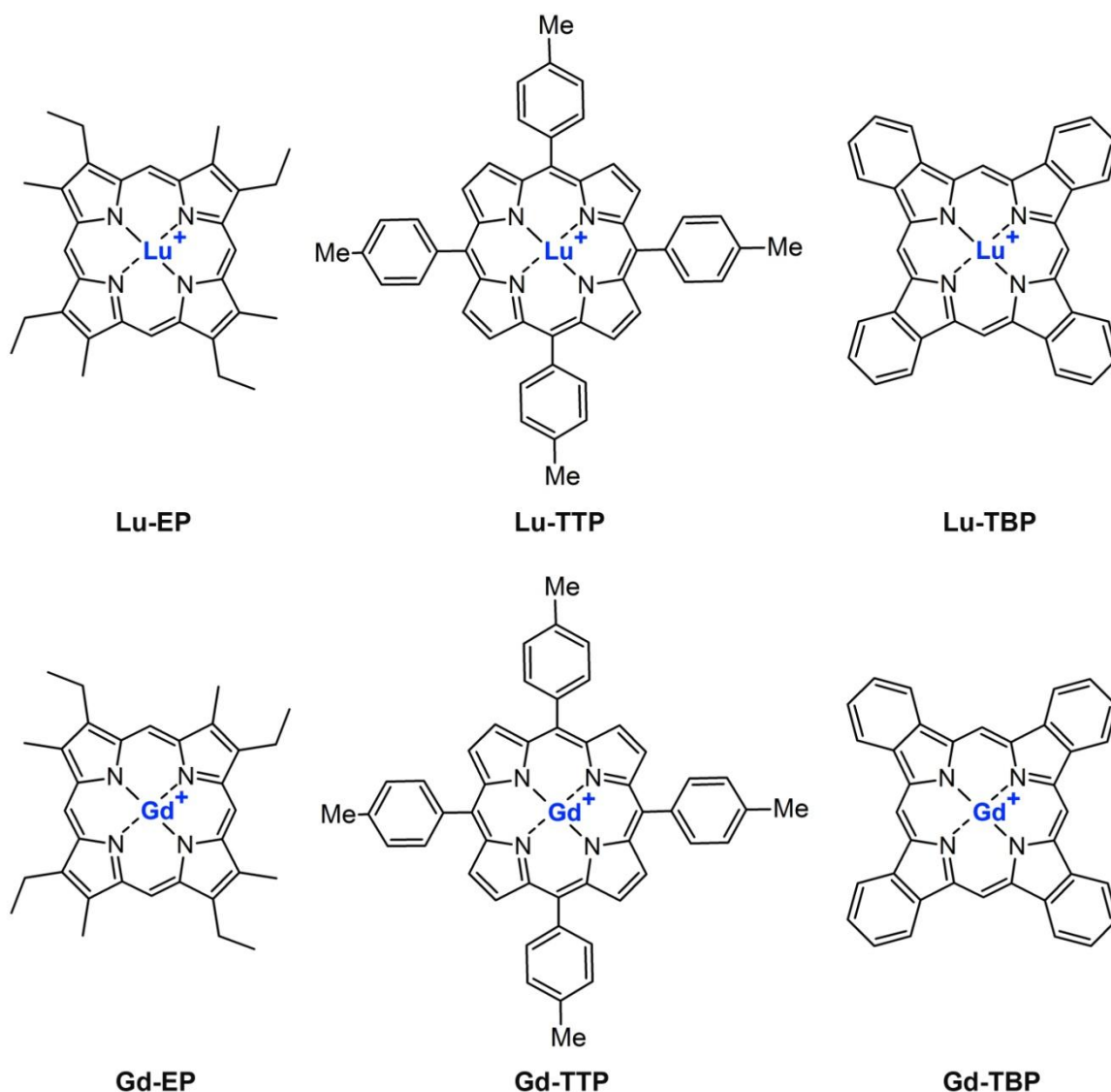
W konstrukcji współczesnych materiałów sensorowych czułych na tlen wykorzystuje się porfiryńowe kompleksy Pt(II) lub Pd(II), które są również szeroko stosowane m.in. w farbách czułych na ciśnienie (ang. *pressure sensitive paint* – PSP) [67, 79, 87] lub luminescencyjnych sensorach tlenu rozpuszczonego w wodzie (ang. *luminescent dissolved oxygen* – LDO) [78, 143, 178, 184, 363]. Kompleksy te odznaczają się dużą wartością wydajności kwantowej fosforescencji (~50% dla związków Pt(II), ~20% dla związków Pd(II) [364]). Jest to kluczowa sprawa dla ich bardziej powszechnego wykorzystywania niż np. analogicznych kompleksów Lu(III) i Gd(III).

Jeśli jednak weźmie się pod uwagę, że porfiryńowe kompleksy Lu(III) i Gd(III) przejawiają jednoczesną fluorescencję i fosforescencję (zostało to szczegółowo omówione w podrozdziale 2.6.1), to na podstawie obserwacji wyników badań luminescencji tych kompleksów [56, 233], można oczekiwać, że intensywność fluorescencji posłuży za wewnętrzny standard dla czułej na tlen intensywności fosforescencji pochodzącej od tej samej cząsteczki. W związku z tym, podwójnie luminezujące (fluoryzujące i fosforyzujące) porfiryńowe kompleksy Lu(III) i Gd(III) mogą być użyteczne w wewnętrznie kalibrowanym luminescencyjnym oznaczaniu stężenia tlenu, gdzie sygnał czuły na tlen i sygnał odniesienia pochodzą od tego samego luminoforu. Czułość luminescencji na tlen jest determinowana wartością czasu życia tej luminescencji – zgodnie z równaniem na stałą Stern-Volmera (Równanie 2.10). W przypadku, gdy czas ten jest krótszy niż 1 ns, wpływ tlenu (i temperatury) na tę luminescencję jest zanedbywalnie mały [133]. Czas życia fluorescencji kompleksów Lu(III) i Gd(III) ze stosunkowo prostymi (nierozbudowanymi) ligandami porfiryńowymi jest rzędu 50 ps [279]. Wskutek tego, wpływ tlenu na intensywność fluorescencji tych luminoforów nie powinien być obserwowany. Oznacza to, że użycie porfiryńowych kompleksów Lu(III) i Gd(III) w wewnętrznie kalibrowanym luminescencyjnym oznaczaniu tlenu powinno pozwolić uzyskać rzeczywistą wartość stężenia tlenu niezależnie od wpływu czynników zakłócających, takich jak proces fotodegradacji (Rysunek 4.1). Wykorzystanie w tym samym celu porfiryńowych kompleksów Pt(II) lub Pd(II) byłoby utrudnione ze względu na ich bardzo słabą fluorescencję w temperaturze pokojowej [343, 365].



Rysunek 4.1. Schematyczne przedstawienie wewnętrznie kalibrowanego luminescencyjnego oznaczania stężenia tlenu. (a) Stosunek intensywności fosforescencji do fluorescencji (x_1 , x_2 , x_3) zmienia się wskutek wahań stężenia tlenu. Obydwa typy emisji są generowane przez pojedynczy porfiryńowy kompleks lantanowca(III). Intensywność fluorescencji jest niezależna od tlenu i temperatury, stanowiąc wewnętrzny wzorzec (stąd określenie „wewnętrznie kalibrowane”), natomiast fosforescencja jest wygaszana przez tlen. (b) Niezależnie od wpływu czynników zakłócających pomiar, stosunek intensywności fosforescencji do fluorescencji powinien zostać zachowany (x_2), umożliwiając odczyt rzeczywistej wartości stężenia tlenu.

Na znane związki, jakimi są porfiryńowe kompleksy Lu(III) i Gd(III), można spojrzeć z nowej perspektywy i przeprowadzić badania fluorescencji $S_1 \rightarrow S_0$ i fosforescencji $T_1 \rightarrow S_0$ tych metaloporfiryn w roztworach, w 25°C i -196°C , celem określenia możliwości ich zastosowania w wewnętrznie kalibrowanym luminescencyjnym oznaczaniu stężenia tlenu. Ponieważ właściwości spektralne metaloporfiryn zależą w dużej mierze od rodzaju ligandu porfiryńowego, zbadano kompleksy, których ligandy są przedstawicielami trzech głównych typów porfiryń: (i) β -podstawiona porfiryńa (3,8,13,18-tetraetylo-2,7,12,17-tetrametyloporfiryńa, znana też jako etioporfiryńa I – EP), (ii) mezo-podstawiona porfiryńa (5,10,15,20-tetrakis(*p*-tolilo)porfiryńa – TTP) oraz (iii) β,β -benzo-skondensowana porfiryńa



Rysunek 4.2. Struktury cząsteczkowe badanych porfirynowych kompleksów Lu(III) i Gd(III).

(tetrabenzoporfiryna – TBP). Na Rysunku 4.2 przedstawiono struktury cząsteczkowe badanych porfirynowych kompleksów Lu(III) i Gd(III). Wszystkie związki mają jeszcze skoordynowany ligand acetyloacetonianowy, który w celu zachowania przejrzystości rysunku został pominięty.

4.2. Wyniki i ich omówienie

4.2.1. Absorpcja

Dla badanych metaloporfiryn zarejestrowano widma UV-Vis (maksima widm absorpcji przedstawia Tabela 4.1). Są one charakterystyczne dla porfirynowych kompleksów

Tabela 4.1. Właściwości fotofizyczne badanych porfiryńowych kompleksów Lu(III) i Gd(III).

Związek	Rozpuszczalnik	T [°C]	Absorpcja $\lambda_{\text{max}}^{\text{max}}(Q(0,1));$ $\lambda_{\text{max}}^{\text{max}}(Q(0,0))$ [nm]	Fluorescencja (Q(0,0))		Fosforescencja (T(0,0))				
				$\lambda_{\text{fl}}^{\text{max}}$ [nm]	Φ_{fl}	$\lambda_{\text{ph}}^{\text{max}}$ [nm]	Φ_{ph}	τ_{ph}^a [μs]	k_{nr}^g [s ⁻¹]	$\Phi_{\text{ph}} / \Phi_{\text{fl}}$
Lu-EP ^b	EtOH	-196	—	570	$8.3 \cdot 10^{-4}$	700	$12.4 \cdot 10^{-2}$	3500	$0.2 \cdot 10^3$	149.4
		25 ^c	—	580	$8.3 \cdot 10^{-4}$	708	$5.2 \cdot 10^{-3}$	—	—	6.3
		25	536; 572	—	—	—	—	—	—	—
Gd-EP ^d	EtOH	-196	—	578	$5.1 \cdot 10^{-4}$	705	$7.6 \cdot 10^{-2}$	100	$9.2 \cdot 10^3$	149.0
		25 ^c	—	582	$5.1 \cdot 10^{-4}$	707	$3.4 \cdot 10^{-3}$	—	—	6.7
		25	536; 572	—	—	—	—	—	—	—
Lu-TTP ^e	EtOH	-196	—	593	$4.6 \cdot 10^{-4}$	767	$3.0 \cdot 10^{-2}$	2400	$0.4 \cdot 10^3$	65.2
		25 ^c	—	599	$4.6 \cdot 10^{-4}$	775	$2.9 \cdot 10^{-3}$	—	—	6.3
		25	555; 591	—	—	—	—	—	—	—
Gd-TTP ^f	EtOH	-196	—	600	$2.7 \cdot 10^{-4}$	781	$1.6 \cdot 10^{-2}$	78	$12.6 \cdot 10^3$	59.3
		25 ^c	—	609	$2.7 \cdot 10^{-4}$	797	$6.5 \cdot 10^{-4}$	—	—	2.4
		25	558; 595	—	—	—	—	—	—	—
Lu-TBP ^g	EtOH, DMF (95:5, v/v)	-196	—	627	$2.5 \cdot 10^{-3}$	809	$7.6 \cdot 10^{-2}$	1700	$0.5 \cdot 10^3$	30.4
		25 ^c	—	629	$2.5 \cdot 10^{-3}$	822	$2.8 \cdot 10^{-3}$	50	$19.9 \cdot 10^3$	1.1
		25	577; 625	629	$2.5 \cdot 10^{-3}$	822	$2.3 \cdot 10^{-5}$	0.6	$1.7 \cdot 10^6$	0.009
Gd-TBP ^h	EtOH, DMF (95:5, v/v)	-196	—	627	$1.3 \cdot 10^{-3}$	807	$5.6 \cdot 10^{-2}$	45	$21.0 \cdot 10^3$	44.2
		25 ^c	—	632	$1.3 \cdot 10^{-3}$	820	$1.3 \cdot 10^{-3}$	20	$49.9 \cdot 10^3$	1.0
		25	578; 626	632	$1.3 \cdot 10^{-3}$	820	$5.3 \cdot 10^{-4}$	0.5	$2.0 \cdot 10^6$	0.4

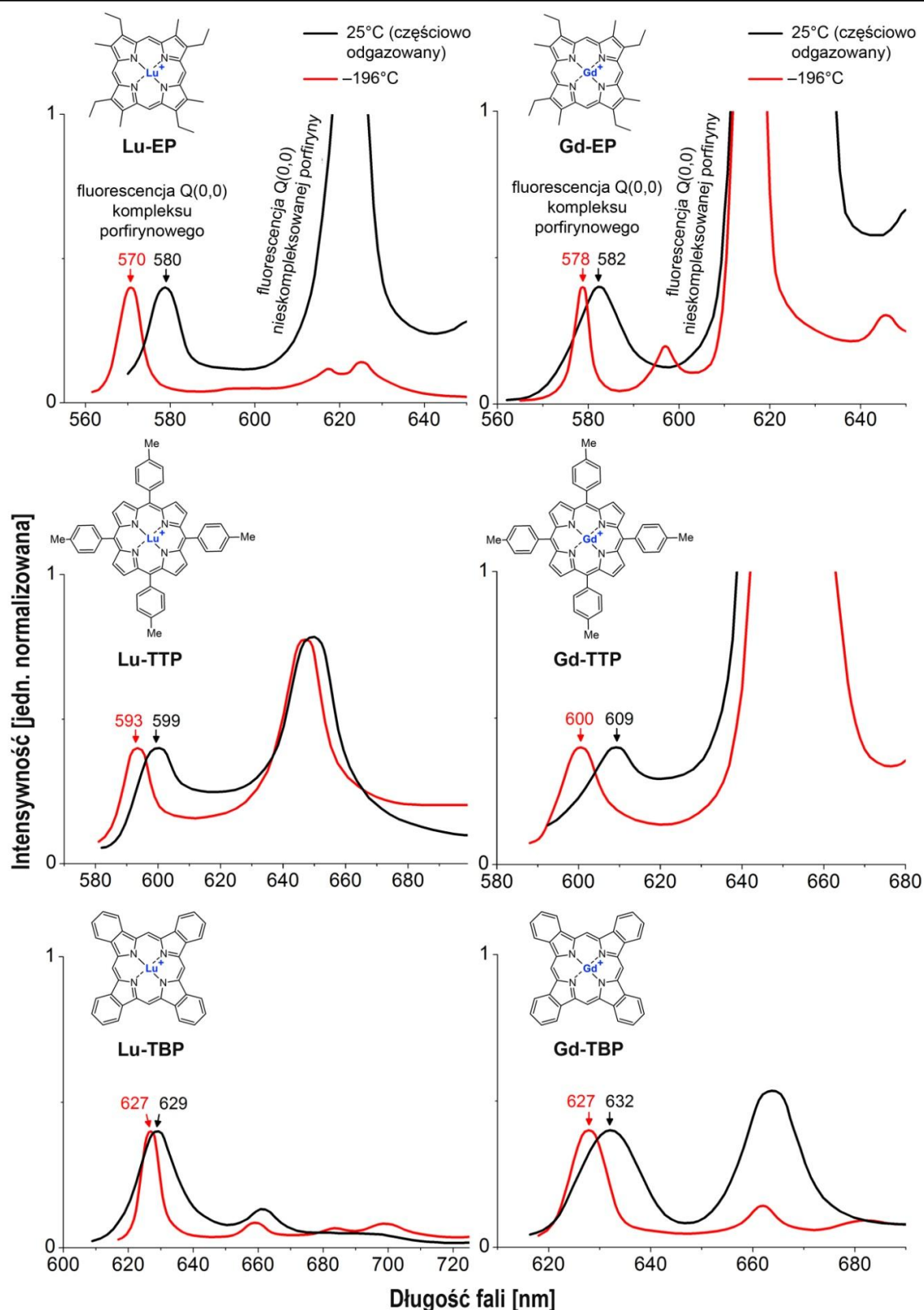
^a $\lambda_{\text{ex}} = 530$ nm. ^b $\lambda_{\text{ex}} = 407$ nm w 25°C, $\lambda_{\text{ex}} = 400$ nm w -196°C. ^c Roztwór częściowo odgazowany. ^d $\lambda_{\text{ex}} = 405$ nm w 25°C, $\lambda_{\text{ex}} = 403$ nm w -196°C. ^e $\lambda_{\text{ex}} = 427$ nm w 25°C, $\lambda_{\text{ex}} = 421$ nm w -196°C. ^f $\lambda_{\text{ex}} = 431$ nm w 25°C, $\lambda_{\text{ex}} = 424$ nm w -196°C. ^g $\lambda_{\text{ex}} = 416$ nm w 25°C, $\lambda_{\text{ex}} = 422$ nm w -196°C. ^h $\lambda_{\text{ex}} = 421$ nm w 25°C, $\lambda_{\text{ex}} = 424$ nm w -196°C.

Lu(III) i Gd(III). Dla każdego związku obserwuje się intensywne pasmo Soreta (pasmo B) w zakresie 400–430 nm, będące wynikiem przejścia ze stanu S_0 na stan S_2 ($S_0 \rightarrow S_2$), oraz dwa mniej intensywne pasma Q (pasma $Q(0,1)$ i $Q(0,0)$), znajdujące się w zakresie 500–630 nm, powstałe wskutek przejść ze stanu S_0 na odpowiednie stany oscylacyjne stanu S_1 ($S_0 \rightarrow S_1$). Pasma absorpcji badanych kompleksów zdecydowanie różnią się od pasm absorpcji wolnych ligandów porfiryńowych. Wolne ligandy porfiryńowe mają cztery pasma Q ($Q_y(0,1)$, $Q_y(0,0)$, $Q_x(0,1)$, $Q_x(0,0)$) [328, 329]. Pasma $Q_x(0,0)$ wolnego ligandu porfiryńowego jest przesunięte batochromowo o około 50 nm względem pasma $Q(0,0)$ kompleksu (patrz podrozdział 3.2.4.3). Badane metaloporfiryny mają tylko dwa pasma Q absorpcji wskutek wzrostu symetrii cząsteczki z D_{2h} (dla ligandu porfiryńowego) na D_{4h} (dla metaloporfiryny) [328, 330].

4.2.2. Fluorescencja

Badane porfiryńowe kompleksy Lu(III) i Gd(III) (wzbudzone w pasmie Soreta lub pasmie Q absorpcji) wykazują czerwoną fluorescencję $S_1 \rightarrow S_0$ składającą się z dwóch pasm $Q(0,0)$ i $Q(0,1)$. Maksimum pasma $Q(0,1)$ jest przesunięte batochromowo o 35–50 nm w porównaniu do maksimum pasma $Q(0,0)$. Pasma $Q(0,0)$ jest wyraźnie obserwowane w przeciwieństwie do pasma $Q(0,1)$. Każde pasmo $Q(0,1)$ fluorescencji omawianych porfiryńowych kompleksów Lu(III) i Gd(III) nakłada się z pasmem $Q(0,0)$ fluorescencji pochodzącym od śladowych ilości wolnego ligandu porfiryńowego (nieskompleksowanej porfiryńy) (Rysunek 4.3). Pasma $Q(0,1)$ fluorescencji nakryte w najmniejszym stopniu należy do kompleksu Lu-TBP. Przynależność pasm fluorescencji do wolnych ligandów porfiryńowych lub ich kompleksów zostało potwierdzone widmami wzbudzenia. Pasma te ($Q(0,1)$ kompleksu i $Q(0,0)$ wolnego ligandu) nakładają się z trzech powiązanych ze sobą powodów omówionych w podrozdziale 3.2.4.4. Na szczęście, ze względu na separację spektralną wynoszącą około 50 nm pomiędzy pasmem $Q(0,0)$ fluorescencji kompleksów a pasmem $Q(0,0)$ fluorescencji nieskompleksowanych porfiryń, obydwa pasma $Q(0,0)$ można wyraźnie zaobserwować (Rysunek 4.3). Należy zaznaczyć, że zjawisko nakładania się pasma $Q(0,1)$ fluorescencji metaloporfiryny z pasmem $Q(0,0)$ fluorescencji pochodzącym od śladowych ilości nieskompleksowanej porfiryńy jest omawiane w wielu pracach poświęconych syntezie i badaniu właściwości luminescencyjnych porfiryńowych kompleksów lantanowców(III) [56, 57, 281, 282, 306, 311, 331–333].

Nakładanie się pasm fluorescencji jest mniejsze w temperaturze -196°C . Wówczas pasma absorpcji (i wzbudzenia) są bardziej ostre i umożliwiają lepszą separację pasm absorpcji (i wzbudzenia) porfiryńowych kompleksów lantanowców(III) od pasm absorpcji nieskompleksowanych porfiryń. Dlatego w sposób bardziej selektywny można



Rysunek 4.3. Widma fluorescencji porfiry nowych kompleksów Lu(III) i Gd(III) w EtOH (kompleksy EP i TTP, 10^{-6} M) lub w mieszaninie EtOH i DMF (95:5, v/v) (kompleksy TBP, 10^{-6} M) w 25°C po częściowym odgazowaniu (czarna linia) oraz w -196°C (czerwona linia). Pasmo Q(0,0) fluorescencji pochodzące od śladowych ilości wolnego ligandu porfiry nowego (niekompleksowanej porfiry) nakrywa pasmo Q(0,1) fluorescencji badanych metaloporfiry. Natomiast pasmo Q(0,0) fluorescencji tych metaloporfiry jest oddzielone spektralnie od nakładających się pasm.

wzbudzić metaloporfirynę w -196°C niż w 25°C . Obserwuje się wtedy mniej intensywne pasmo Q(0,0) fluorescencji wolnego ligandu porfiryńowego (Rysunek 4.3).

Wyłączne wzbudzenie porfiryńowych kompleksów lantanowców(III) (bez wzbudzenia wolnych ligandów porfiryńowych) jest kłopotliwe zarówno w temperaturze pokojowej, jak i w -196°C . Pasma absorpcji wolnych ligandów porfiryńowych z pasmami absorpcji ich kompleksów z lantanowcami(III) są niemal całkowicie nałożone. Tak więc fluorescencja wolnych ligandów porfiryńowych i ich kompleksów z lantanowcami(III) jest rejestrowana praktycznie jednocześnie. W związku z tym, w pewnych artykułach, pasma Q fluorescencji wolnych ligandów porfiryńowych (np. *mezo*-tetrafenyloporfiryry – TPP – o maksimach przy 650 i 720 nm) były niewłaściwie uznawane za pasma Q fluorescencji metaloporfiryn [57, 275, 281]. Wówczas, na przykład względna wydajność emisji porfiryńowego kompleksu lantanowca(III) może zostać zawyżona aż do 30–40%. Aby stwierdzić, czy dane pasma fluorescencji pochodzą od metaloporfiryry, należy poszukać lustrzanej symetrii pomiędzy badanymi pasmami fluorescencji a pasmami absorpcji (lub wzbudzenia) porfiryńowego kompleksu lantanowca(III). Pasma fluorescencji wolnego ligandu porfiryńowego nie wykazują lustrzanej symetrii względem pasm absorpcji metaloporfiryry. W tym miejscu warto zaznaczyć, że lustrzaną symetrię pomiędzy pasmami fluorescencji i absorpcji metaloporfiryry nie zawsze da się zaobserwować. Dzieje się tak najczęściej w przypadku rozbudowanych cząsteczek porfiryry, w których stany oscylacyjne stanów wzbudzonych mogą różnić się od tych ze stanów podstawowych. Jednak ograniczenie to nie obejmuje prawie płaskich nierozbudowanych porfiryry oraz ich metalokompleksów [366].

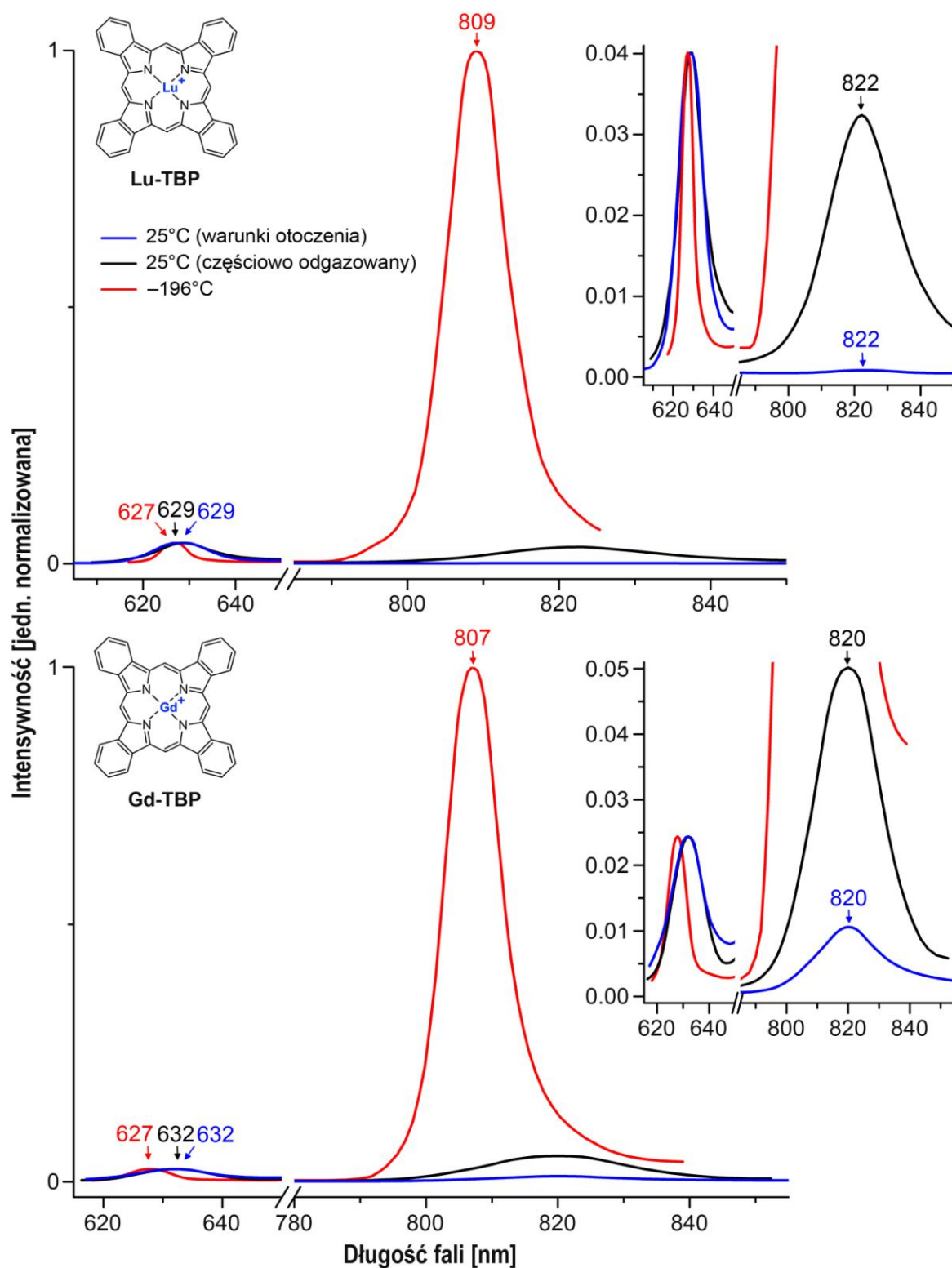
Maksima pasma Q(0,0) fluorescencji badanych porfiryńowych kompleksów Lu(III) i Gd(III) są oddzielone spektralnie od maksimów pasma Q(0,0) fluorescencji wolnych ligandów porfiryńowych o ~ 50 nm. Dlatego zarejestrowane pasmo Q(0,0) fluorescencji obydwu rodzajów metaloporfiryry (Lu(III) i Gd(III)) jest wyraźnie widoczne (Rysunek 4.3). Jednak w odniesieniu do właściwości fluorescencji zestawionych w Tabeli 4.1, porfiryńowe kompleksy Lu(III) wydają się wykazywać pewną przewagę. Po pierwsze, maksima pasma Q(0,0) fluorescencji porfiryńowych kompleksów Lu(III) są nieco przesunięte do zakresu fal krótszych (przesunięte hipsochromowo) w porównaniu do tych samych pasm porfiryńowych kompleksów Gd(III). Podobną sytuację obserwuje się dla pasm Q absorpcji (Tabela 4.1). Przesunięcie hipsochromowe powoduje, że pasmo Q(0,0) fluorescencji porfiryńowych kompleksów Lu(III) jest bardziej czytelne niż to samo pasmo porfiryńowych kompleksów Gd(III) – ze względu na lepszą separację spektralną od pasm Q(0,0) fluorescencji wolnych ligandów porfiryńowych. Odległość pomiędzy maksimami pasma Q(0,0) fluorescencji porfiryńowych kompleksów Lu(III) a porfiryńowych kompleksów Gd(III) mieści się w zakresie 2–10 nm. Po drugie, zgodnie z wcześniejszymi obserwacjami stosunku inten-

sywności pasma Q(0,0) do pasma Q(0,1) fluorescencji porfiryńowych kompleksów lantanowców(III) [279, 311, 344], pasmo Q(0,0) fluorescencji porfiryńowych kompleksów Lu(III) powinno być nieco bardziej intensywne niż to samo pasmo porfiryńowych kompleksów Gd(III) w odniesieniu do ich pasm Q(0,1) fluorescencji. Można więc oczekiwać, że pasmo Q(0,0) fluorescencji porfiryńowych kompleksów Lu(III) będzie dostarczać większość całkowitej intensywności fluorescencji $S_1 \rightarrow S_0$. Jednak spośród badanych związków, prawidłowość ta dotyczy tylko kompleksów TBP i EP [133]. W świetle powyższych obserwacji, główne pasmo Q fluorescencji (czyli Q(0,0)) porfiryńowych kompleksów Lu(III) i Gd(III) umożliwia pomiary stosunku intensywności fosforescencji do fluorescencji, a tym samym pozwala oznaczać stężenie tlenu (co zostanie omówione w następnym podrozdziale). Natomiast biorąc pod uwagę powyższe zalety porfiryńowych kompleksów Lu(III), wydaje się, że wykorzystanie tych związków będzie miało przewagę.

4.2.3. Fosforescencja i fluorescencja oraz ich kwantowe wydajności

W przypadku wszystkich badanych porfiryńowych kompleksów Lu(III) i Gd(III) w roztworze, w temperaturze -196°C obserwuje się intensywną fosforescencję $T_1 \rightarrow S_0$ w zakresie bliskiej podczerwieni. Największa separacja spektralna pomiędzy maksimami fosforescencji $T_1 \rightarrow S_0$ i fluorescencji $S_1 \rightarrow S_0$ (tym razem w temperaturze pokojowej) wynosi 193 nm dla kompleksu Lu-TBP, natomiast najmniejsza – 125 nm dla Gd-EP (Tabela 4.1). Separacja spektralna zmienia się w zakresie 2–11 nm w zależności od temperatury (-196°C i 25°C).

Kwantowe wydajności fosforescencji są blisko dwa rzędy wielkości większe niż kwantowe wydajności fluorescencji (np. dla Gd-EP: $\phi_{ph} = 7.6 \cdot 10^{-2}$, $\phi_{fl} = 5.1 \cdot 10^{-4}$; Tabela 4.1). W temperaturze pokojowej, kwantowa wydajność fosforescencji każdego porfiryńowego kompleksu Lu(III) i Gd(III) w częściowo odgazowanych roztworach maleje o blisko rząd wielkości. Dlatego stosunek intensywności fosforescencji do fluorescencji np. dla kompleksu Lu-EP wynosi 111.2 w -196°C oraz 6.4 w 25°C . Spadek kwantowej wydajności fosforescencji jest dużo większy (np. aż do $2.3 \cdot 10^{-5}$ dla roztworu kompleksu Lu-TBP) w warunkach otoczenia (Rysunek 4.4). Wówczas stosunek intensywności fosforescencji do fluorescencji maleje do 0.02. Obserwowany spadek kwantowej wydajności fosforescencji jest wynikiem wygaszania fosforescencji tlenem. Natomiast wpływ tlenu i temperatury na intensywność fluorescencji nie został zaobserwowany (patrz kwantowe wydajności fluorescencji w Tabeli 4.1). Wang i wsp. [262] dokonali takich samych obserwacji podczas badania luminescencji roztworu Gd-HMME w metanolu przy zastosowaniu różnych stężeń rozpuszczonego tlenu.



Rysunek 4.4. Widma fluorescencji i fosforescencji kompleksów Lu-TBP i Gd-TBP w mieszaninie EtOH i DMF (95:5, v/v) (10^{-6} M) w 25°C w warunkach otoczenia (niebieska linia), w 25°C po częściowym odgazowaniu (czarna linia) oraz w -196°C (czerwona linia) ($\lambda_{\text{ex}} = 416$ nm w 25°C, $\lambda_{\text{ex}} = 422$ nm w -196°C dla Lu-TBP oraz $\lambda_{\text{ex}} = 421$ nm w 25°C, $\lambda_{\text{ex}} = 424$ nm w -196°C dla Gd-TBP). Wszystkie związki mają skoordynowany ligand acetyloacetonianowy, który w celu zachowania przejrzystości rysunku został pominięty.

Pasma fluorescencji i fosforescencji w -196°C są bardziej ostre i nieco przesunięte do zakresu fal krótszych względem pasm zarejestrowanych w temperaturze pokojowej (Rysunek 4.4). Przesunięcie pasma Q(0,0) fluorescencji mieści się w zakresie 2–10 nm dla porfiryńowych kompleksów Lu(III) i 5–14 nm dla porfiryńowych kompleksów Gd(III) (Tabela 4.1). Podczas pomiarów z wykorzystaniem stałej długości fali, takie przesunięcie może zmniejszyć intensywność fluorescencji nawet o 25% (i więcej). Jednak omawiana sytuacja dotyczy pomiarów w warunkach, w których temperatura zmienia się w przedziale 221°C (-196°C i 25°C). Podczas rutynowego oznaczania stężenia tlenu, gdzie temperatura może zmieniać się zazwyczaj do 20°C , przesunięcie pasma fluorescencji powinno być zanedbywalnie małe. Dlatego uważa się, że intensywność pasma Q(0,0) fluorescencji może posłużyć za wewnętrzny standard (stąd określenie „wewnętrznie kalibrowane”) dla czułej na tlen intensywności fosforescencji. Umożliwiłoby to wewnętrznie kalibrowane luminescencyjne oznaczanie stężenia tlenu wykorzystujące stosunek intensywności fosforescencji do fluorescencji, pochodzących od porfiryńowego kompleksu Lu(III) lub Gd(III).

4.2.4. Kwantowa wydajność fluorescencji i fosforescencji oraz czas życia fosforescencji

Przedstawione wartości kwantowej wydajności fluorescencji i fosforescencji porfiryńowych kompleksów Lu(III) są niemal dwukrotnie większe niż wartości dla porfiryńowych kompleksów Gd(III), zarówno w temperaturze 25°C , jak i w -196°C (Tabela 4.1). Przykładowo, kwantowe wydajności fluorescencji i fosforescencji wynoszą odpowiednio $2.5 \cdot 10^{-3}$ i $7.6 \cdot 10^{-2}$ dla Lu-TBP oraz $1.3 \cdot 10^{-3}$ i $5.6 \cdot 10^{-2}$ dla Gd-TBP (w temp. 25°C). Podobna zależność jest obserwowana w przypadku czasów życia fosforescencji tych związków w temperaturze pokojowej (Tabela 4.1). Czas życia fosforescencji kompleksu Gd-TBP wynosi 20 μs i stanowi niemal połowę czasu życia fosforescencji Lu-TBP, który jest równy 50 μs . Zróżnicowanie wzrasta w -196°C , gdzie czasy życia fosforescencji zmieniają się o rząd wielkości. Dla przykładu, czasy życia fosforescencji kompleksów Lu-EP i Gd-EP wynoszą odpowiednio 3500 μs i 100 μs (Tabela 4.1). Im większa wartość kwantowej wydajności luminescencji, tym lepszą czytelność pasm intensywności luminescencji można uzyskać. Natomiast im dłuższy jest czas życia fosforescencji, tym większą wartość ma stała Sterna-Volmera i – w konsekwencji – większa jest czułość fosforescencji na tlen (Równanie 2.10). W związku z tym, spośród przebadanych układów, porfiryńowe kompleksy Lu(III) wydają się być lepsze do precyzyjnego oznaczania małego stężenia tlenu (dużo mniejszego niż 21% O_2 w fazie gazowej lub $2.1 \cdot 10^{-3}$ mola O_2/dm^3 w roztworach organicznych [338]), ponieważ metaloporfiryńy te wykazują większą czułość na tlen (Rysunek 4.4) – ze względu na dłuższe czasy życia fosforescencji w porównaniu z porfiry-

nowymi kompleksami Gd(III). Kompleksy Gd(III) można stosować do oznaczania tlenu w większych stężeniach ($\sim 21\%$ O_2 lub $\sim 2.1 \cdot 10^{-3}$ mola O_2/dm^3), jako że ich fosforescencja jest słabiej wygaszana tlenem. Tak więc w warunkach normalnych ($\sim 21\%$ O_2) można zaobserwować fosforescencję tych związków i wykorzystać ją do pomiarów stężenia tlenu.

Na podstawie Równań 2.7 i 2.10, można obliczyć przybliżoną wartość granicy wykrywalności tlenu, która odzwierciedla czułość na tlen fosforescencji luminoforu. Oszacowano, że granica wykrywalności tlenu badanych porfiryńowych kompleksów Lu(III) i Gd(III), np. Lu-TBP ($\tau_{ph} = 1700 \mu s$) i Gd-TBP ($\tau_{ph} = 45 \mu s$), wynosi odpowiednio $\sim 1.5 \cdot 10^{-8}$ oraz $\sim 5.6 \cdot 10^{-7}$ mola O_2/dm^3 . Sposób wykonania tych obliczeń omówiono szerzej w podrozdziale 3.2.4.5. Dla porównania, w przypadku kompleksów Pd-TFPP ($\tau_{ph} = 1650 \mu s$) [180] i Pt-TFPP ($\tau_{ph} = 120 \mu s$) [180], stosowanych w konstrukcji współczesnych materiałów sensorowych czułych na tlen, szacowana wartość granicy wykrywalności tlenu wynosi odpowiednio $\sim 1.6 \cdot 10^{-8}$ oraz $\sim 2.1 \cdot 10^{-7}$ mola O_2/dm^3 . Wynika z tego, że prognozowana czułość na tlen fosforescencji badanych związków Lu(III) i Gd(III) jest porównywalna z szacowaną czułością opisanych w literaturze kompleksów Pd(II) i Pt(II). Niemniej jednak, wykorzystanie porfiryńowych kompleksów Pd(II) i Pt(II) w wewnętrznym kalibrowanym luminescencyjnym oznaczaniu stężenia tlenu byłoby utrudnione, ze względu na bardzo słabą fluorescencję w temperaturze pokojowej tych metaloporfiryn [343, 365].

Powyższe obliczenia (tak jak te z podrozdziału 3.2.4.5) wykonano z założeniem, że najmniejsza rejestrowalna zmiana intensywności lub czasu życia luminescencji wskutek działania tlenu stanowi 5%. Pozwoliło to oszacować przybliżoną wartość granicy wykrywalności tlenu, która odzwierciedla czułość na tlen fosforescencji luminoforu. Natomiast w przypadku kompleksów Lu-TBP i Gd-TBP można dodatkowo obliczyć wartość stałej wygaszania (k_q) przy użyciu tych samych równań (Równania 2.7 i 2.10). Wartości czasu życia fosforescencji kolejno w warunkach beztlenowych (τ_0) i w obecności tlenu (τ) znajdują się w Tabeli 4.1 (np. dla Lu-TBP: $\tau_0 = 1700 \mu s$, $\tau = 0.6 \mu s$). Natomiast wartość stężenia tlenu ($[O_2]$) w rozpuszczalnikach organicznych w warunkach normalnych jest zazwyczaj rzędu $2.1 \cdot 10^{-3}$ mola O_2/dm^3 [338]. Zatem wartości k_q dla Lu-TBP i Gd-TBP są równe odpowiednio $\sim 8.0 \cdot 10^8$ oraz $\sim 9.4 \cdot 10^8 M^{-1} \cdot s^{-1}$. Uzyskane wartości k_q są zgodne z wartościami literaturowymi (np. Gd-TFPP w etanolu: $k_q = (6.0 \pm 0.2) \cdot 10^8 M^{-1} \cdot s^{-1}$ [275]).

Wartości czasu życia fosforescencji uzyskane w $-196^\circ C$ wykazują spadek w szeregu od kompleksów EP do kompleksów TBP – zarówno z lutetem(III), jak i z gadolinem(III) (np. dla Gd-EP: $\tau_{ph} = 100 \mu s$; dla Gd-TTP: $\tau_{ph} = 78 \mu s$; dla Gd-TBP: $\tau_{ph} = 45 \mu s$ – Tabela 4.1). Jest to skutek wzrostu prawdopodobieństwa przejścia bezpromienistego $T_1 \rightarrow S_0$ (np. dla Gd-EP: $k_{nr} = 9.2 \cdot 10^3 s^{-1}$; dla Gd-TTP: $k_{nr} = 12.6 \cdot 10^3 s^{-1}$; dla Gd-TBP: $k_{nr} = 21.0 \cdot 10^3 s^{-1}$ – Tabela 4.1). Wzrost ten może być związany ze zmniejszeniem energii

stanów trypletowych (np. dla Gd-EP: 14180 cm^{-1} ; dla Gd-TTP: 12800 cm^{-1} ; dla Gd-TBP: 12390 cm^{-1}).

Otrzymane wyniki sugerują, że najbardziej odpowiednimi metaloporfirynami (spośród przebadanych) w luminescencyjnym oznaczaniu stężenia tlenu są te zawierające ligand TBP. Po pierwsze, kwantowe wydajności fluorescencji tych kompleksów są o rząd wielkości większe niż w przypadku pozostałych metaloporfiryn (Tabela 4.1). Umożliwia to zarejestrowanie względnie intensywnych pasm fluorescencji. Po drugie, zgodnie ze stosunkiem intensywności pasm Q(0,0) i Q(0,1) fluorescencji kompleksów TBP z lantanowcami(III) [279, 344], pasmo Q(0,0) fluorescencji dostarcza większość całkowitej intensywności fluorescencji $S_1 \rightarrow S_0$. Jest to ważne w wewnętrznie kalibrowanym luminescencyjnym oznaczaniu stężenia tlenu, ponieważ pasmo Q(0,1) fluorescencji metaloporfiryny jest bardzo często przesłanianie przez pasmo Q(0,0) fluorescencji pochodzącej od śladowych ilości wolnego ligandu porfiryńowego (omówienie w podrozdziale 4.2.2). Po trzecie, fluorescencja metaloporfiryn zawierających ligand TBP jest najmniej zakłócana przez fluorescencję wolnego ligandu porfiryńowego (Rysunek 4.3). Sugeruje to, że kompleksy TBP są najmniej podatne na demetalowanie w porównaniu z pozostałymi badanymi metaloporfirynami.

4.2.5. Fluorescencja $S_2 \rightarrow S_0$

Kompleksy TTP i TBP z Lu(III) i Gd(III) wzbudzone w pasmie Soreta, przejawiają fluorescencję $S_2 \rightarrow S_0$ oraz fluorescencję $S_1 \rightarrow S_0$ [279, 344, 367]. Jednak w przeciwieństwie do fluorescencji $S_1 \rightarrow S_0$ (szczegółowo omówionej w powyższych podrozdziałach), wykorzystanie fluorescencji $S_2 \rightarrow S_0$ (kwantowa wydajność rzędu 0.001) w wewnętrznie kalibrowanym luminescencyjnym oznaczaniu stężenia tlenu jest mniej pewne. Dzieje się tak zapewne wskutek bardzo małego przesunięcia Stokesa ($\sim 5\text{ nm}$) pomiędzy intensywnym pasmem Soreta (pasmem absorpcji) a pasmem B(0,0) fluorescencji (fluorescencji $S_2 \rightarrow S_0$). W konsekwencji, zachodzi proces reabsorpcji [279, 344, 367]. W dodatku, selektywna detekcja pasma B(0,0) fluorescencji z pominięciem interferencji z rozproszonym światłem wzbudzenia (w pasmie Soreta) oraz z rozproszeniem ramanowskim jest kłopotliwa i wymaga bardzo wyszukanej aparatury pomiarowej. Znacząco utrudnia to wykorzystanie fluorescencji $S_2 \rightarrow S_0$ jako wzorca w luminescencyjnym oznaczaniu stężenia tlenu.

4.3. Podsumowanie

Zbadane porfiryńowe kompleksy Lu(III) i Gd(III) w roztworach, w temperaturze 25°C i -196°C , przejawiają czerwoną fluorescencję $S_1 \rightarrow S_0$ (kwantowa wydajność rzędu

0.1%) oraz fosforescencję $T_1 \rightarrow S_0$ w zakresie bliskiej podczerwieni (kwantowa wydajność do 12.4%). Jednoczesna obserwacja fluorescencji (niezależnej od tlenu i temperatury, stanowiącej wewnętrzny standard) i czulej na tlen fosforescencji (obydwa typy emisji pochodzą od tego samego kompleksu) oznacza, że porfiryńowe kompleksy Lu(III) i Gd(III) wykazują odpowiednie właściwości fluorescencji i fosforescencji do opracowania (na bazie tych związków) materiałów sensorowych obejmujących wewnętrznie kalibrowane luminescencyjne oznaczanie stężenia tlenu. Ten nowy sposób luminescencyjnego oznaczania stężenia tlenu powinien być niezależny od wpływu czynników zakłócających pomiar.

Badane związki zostały ocenione pod względem zarówno rodzaju jonu metalu (Lu^{3+} , Gd^{3+}), jak i rodzaju ligandu porfiryńowego (EP, TTP, TBP). Porfiryńowe kompleksy Lu(III) wydają się być lepsze do precyzyjnego oznaczania małego stężenia tlenu (dużo mniejszego niż 21% O_2 w fazie gazowej lub $2.1 \cdot 10^{-3}$ mola O_2/dm^3 w rozpuszczalnikach organicznych [338]) ze względu na większą czułość na tlen ich fosforescencji niż porfiryńowych kompleksów Gd(III). Z drugiej strony, porfiryńowe kompleksy Gd(III) można wykorzystać do oznaczania tlenu w większych stężeniach ($\sim 21\%$ O_2 lub $\sim 2.1 \cdot 10^{-3}$ mola O_2/dm^3). Wykazano również, że najbardziej odpowiednimi porfiryńowymi kompleksami lantanowców(III) (spośród przebadanych) w luminescencyjnym oznaczaniu stężenia tlenu są kompleksy zawierające ligand TBP, ponieważ mają największe wartości kwantowej wydajności fluorescencji ($\sim 2 \cdot 10^{-3}$) i są najmniej podatne na demetalowanie.

4.4. Część eksperymentalna

4.4.1. Informacje ogólne

Kompleksy: lutet(III)-3,8,13,18-tetraetylo-2,7,12,17-tetrametyloporfiryńa (Lu-EP), lutet(III)-[5,10,15,20-tetrakis(*p*-tolilo)porfiryńa] (Lu-TTP), lutet(III)-tetrabenzoporfiryńa (Lu-TBP), gadolin(III)-3,8,13,18-tetraetylo-2,7,12,17-tetrametyloporfiryńa (Gd-EP), gadolin(III)-[5,10,15,20-tetrakis(*p*-tolilo)porfiryńa] (Gd-TTP), gadolin(III)-tetrabenzoporfiryńa (Gd-TBP) oraz cynk(II)-5,10,15,20-tetrafenyloporfiryńa (Zn-TPP) zostały udostępnione do badań przez prof. dr hab. Konstantina N. Solovyova z Instytutu Fizyki Państwowej Akademii Nauk Białorusi w Mińsku. Wszystkie lantanowce były na +3 stopniu utlenienia i zawierały acetyloacetonian jako ligand aksjalny. Etanol (EtOH) i dimetyloformamid (DMF) o spektrofotometrycznym stopniu czystości zakupiono w Sigma-Aldrich. Materiały zostały użyte bez wcześniejszego oczyszczania przed ich zastosowaniem.

Widma absorpcji zarejestrowano w warunkach otoczenia za pomocą spektrofotometrów: Shimadzu UV-2401PC (Shimadzu, Japonia) (szczelina spektralna: 1.0 nm) oraz LOMO SF-14 (LOMO, Rosja) (szczelina spektralna: 1.0 nm).

Pomiary luminescencji (pomiary wzbudzenia, fluorescencji, fosforescencji, kwantowych wydajności fluorescencji i fosforescencji oraz czasów życia fosforescencji) wykonano przy użyciu spektrofluorometru SPEX Fluorolog (SPEX, USA) umożliwiającego detekcję luminescencji w zakresie 220–860 nm o rozdzielczości 1.0 nm. Lampa Xe (450 W) stanowiła źródło promieniowania wzbudzającego.

4.4.2. Sposób wykonania pomiarów

Kompleksy zawierające ligand TBP rozpuszczono w mieszaninie EtOH i DMF (95:5, v/v), natomiast pozostałe metaloporfiryny w czystym EtOH. Stężenie wszystkich próbek wynosiło ok. 10^{-6} M. Pomiary wykonywano w 25°C w warunkach otoczenia, w 25°C po częściowym odgazowaniu oraz w –196°C. Częściowe odgazowanie polegało na przeprowadzeniu trzykrotnej serii zamrażania, wytrząsania roztworu i odpompowywania wydzielonego gazu celem usunięcia większości tlenu rozpuszczonego w roztworze. Roztwór odpompowywano za pomocą pompy olejowej, a pomiar wykonywano, gdy roztwór osiągnął temperaturę pokojową. Długości fali wzbudzenia: (i) $\lambda_{\text{ex}} = 407$ nm w 25°C, $\lambda_{\text{ex}} = 400$ nm w –196°C dla Lu-EP, (ii) $\lambda_{\text{ex}} = 427$ nm w 25°C, $\lambda_{\text{ex}} = 421$ nm w –196°C dla Lu-TTP, (iii) $\lambda_{\text{ex}} = 416$ nm w 25°C, $\lambda_{\text{ex}} = 422$ nm w –196°C dla Lu-TBP, (iv) $\lambda_{\text{ex}} = 405$ nm w 25°C, $\lambda_{\text{ex}} = 403$ nm w –196°C dla Gd-EP, (v) $\lambda_{\text{ex}} = 431$ nm w 25°C, $\lambda_{\text{ex}} = 424$ nm w –196°C dla Gd-TTP oraz (vi) $\lambda_{\text{ex}} = 421$ nm w 25°C, $\lambda_{\text{ex}} = 424$ nm w –196°C dla Gd-TBP. Kwantowe wydajności fluorescencji i fosforescencji wyznaczono za pomocą metody stosunkowego odniesienia do wzorca w postaci fluorescencji kompleksu Zn-TPP ($\phi_{\text{fi}} = 0.033$) [133]. Czas życia fosforescencji zmierzono przy długości fali wzbudzenia wynoszącej 530 nm z wykorzystaniem 10 nanosekundowego lasera Nd:YAG.

ROZDZIAŁ 5

BADANIA WŁASNE: NOWY LUMINESCENCYJNY MATERIAŁ SENSOROWY CZUŁY NA TEMPERATU- RĘ NA BAZIE β -DIKETONIANOWEGO KOMPLEK- SU EUROPU(III) W TRÓJOCTANIE CELULOZY

5.1. Wprowadzenie

Nowym i najbardziej intrygującym aspektem luminescencji lantanowców(III) jest jej szerokie zastosowanie w dwu- i trójwymiarowym obrazowaniu termicznym w układach biologicznych oraz na powierzchniach obiektów w tunelu aerodynamicznym [368–371]. W tych zastosowaniach polimer domieszkowany kompleksem lantanowca(III) (luminoforem) stanowi materiał czuły na temperaturę. Luminofory na bazie β -diketonianowych kompleksów Eu(III) zawarte w matrycach polimerowych cieszą się w ostatnich latach dużym zainteresowaniem w luminescencyjnym oznaczaniu temperatury [146, 158, 164, 372]. Przyczyniła się do tego luminescencja tych związków, która jest bardzo czuła na temperaturę [373] – w przeciwieństwie do luminescencji metaloporfiryn [146] – oraz indywidualne właściwości jonu Eu^{3+} i ligandów β -diketonianowych. Dzięki tym właściwościom (są omówione poniżej), wykorzystanie β -diketonianowych kompleksów Eu(III) w konstrukcji luminescencyjnych sensorów temperatury zyskało spore uznanie.

Jedną z bardzo interesujących właściwości jonów lantanowców(III) jest ich luminescencja będąca następstwem przejść pomiędzy orbitalami $4f$, które są osłanianie przez wypełnione podpowłoki $5s$ oraz $5p$. Jon Eu^{3+} wykazuje intensywną i wąską spektralnie luminescencję w zakresie czerwonego światła widzialnego (główne przejście stanowi ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, $\lambda_{\text{em}}^{\text{max}} = 615 \text{ nm}$). Czas życia luminescencji jonu Eu^{3+} jest stosunkowo długi. Mieści się on w zakresie 0.1–1.0 ms [372, 374, 375]. Jak dobrze wiadomo, przejścia f - f jonów lantanowców(III) są wzbronione, a absorpcja jonów Ln^{3+} bardzo mała. Dlatego jon Eu^{3+} wymaga π -elektronowego ligandu odznaczającego się odpowiednimi właściwościami absorpcyjnymi, aby w konsekwencji można było uzyskać dobry materiał luminescencyjny.

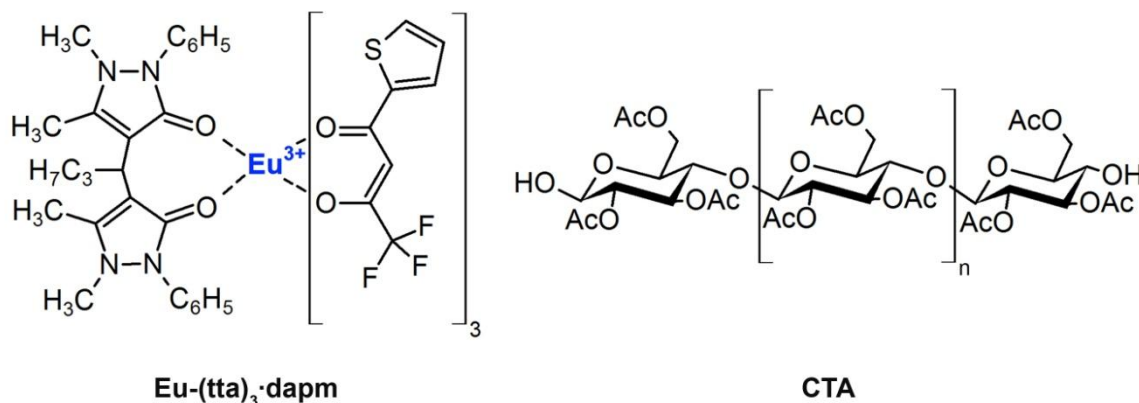
β -Diketony, zawierające kombinację aromatycznych i alifatycznych podstawników, spełniają kryteria do przygotowania kompleksów lantanowców(III) o odpowiednich właściwościach absorpcyjnych i luminescencyjnych. Ligandy te, wkomponowane w kompleks Eu(III), wzmacniają luminescencję jonu lantanowca poprzez transfer zaabsorbowanej energii wzbudzenia z ligandu do centralnego jonu metalu. Jest to tzw. efekt anteny [376]. Dodatkowo, ligandy β -diketonianowe, zawierające silnie donorowe atomy, zapewniają powstawanie stabilnych kompleksów rozpuszczalnych w rozpuszczalnikach organicznych [377].

Jednym z najpopularniejszych β -diketonianowych kompleksów Eu(III) jest kompleks europ(III)-[tris(tiofenotrifluoroacetoniano)-(1,10-fenantrolina)] (Eu-(tta)₃·phen). Związek ten został szeroko zbadany [376] i jest stosowany np. w kryminalistyce [378], fotowoltaice [379], wspomnianym wyżej luminescencyjnym oznaczaniu temperatury [373] oraz w konstrukcji urządzeń elektroluminescencyjnych [380]. Kompleks Eu-(tta)₃·phen uznawany jest za dobry materiał luminescencyjny [376].

W związku z atrakcyjnymi właściwościami β -diketonianowych kompleksów Eu(III), przeprowadzono badania w celu otrzymania nowego luminescencyjnego materiału sensorowego czułego na temperaturę, który mógłby być używany samodzielnie do pomiaru temperatury lub potencjalnie w parze z luminoforem czułym na tlen na bazie zsyntezowanych porfiryńowych kompleksów Lu(III).

Do opracowania tego materiału użyto mniej znanego kompleksu europ(III)-{tris(tiofenotrifluoroacetoniano)-[dianty(2,3-dimetylo-1-fenilo-3-pirazolin-5-ono)propylometan]} (Eu-(tta)₃·dapm). Związek ten pojawia się w literaturze zaledwie w pięciu pracach [381–385], ale ma bardziej atrakcyjne właściwości niż wspomniany Eu-(tta)₃·phen. Na przykład, kwantowa wydajność luminescencji kompleksów Eu-(tta)₃·dapm i Eu-(tta)₃·phen w poli(metakrylanie metylu) (PMMA) wynosi odpowiednio 0.71 i 0.68 [381].

Otoczenie luminoforu czułego na temperaturę ma wpływ na czułość jego luminescencji. Dlatego wybór właściwej matrycy polimerowej jest bardzo ważny. Do badań wybrano pochodną octanu celulozy (trójoctan celulozy – CTA), ponieważ jest to termowytężywały (aż do ~120°C) i biogodny polimer dobrze znany z tworzenia łatwoformowalnych cienkich warstw oraz optycznie przezroczystych materiałów [386]. Jedynymi znanymi matrycami polimerowymi domieszkowanymi kompleksem Eu-(tta)₃·dapm są matryce wykonane z chitozanu [382, 383, 385] i PMMA [381, 384]. Ale chitozan nie sprawdził się w luminescencyjnym oznaczaniu temperatury (w zakresach 25–80°C i 25–50°C) z wykorzystaniem tego kompleksu [385]. Odpowiedź luminescencyjna przygotowanego materiału nie była całkowicie odwracalna. Oznacza to, że intensywność luminescencji była słabsza w powtórzonym luminescencyjnym pomiarze temperatury względem pierwszego pomiaru



Rysunek 5.1. Struktury cząsteczkowe użytego kompleksu (luminoforu) oraz matrycy polimerowej.

temperatury, gdy pomiędzy nimi wykonano kilka pomiarów w wyższej temperaturze (efekt ten nie występuje w przypadku chitozanu domieszkowanego kompleksami rutenu(II) [387]). Oprócz tego, chitozan odznacza się znacznie mniejszą wartością współczynnika przepuszczalności tlenu ($4.8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3(\text{O}_2) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm Hg}^{-1}$ [388]) w porównaniu z wartością tego współczynnika dla CTA ($1.7 \cdot 10^{10} \text{ cm}^3(\text{O}_2) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm Hg}^{-1}$ [389]). W związku z tym, chitozan znacząco ograniczyłby możliwości luminoforu czułego na tlen (metaloporfiryny), którym jest domieszkowany. Z kolei PMMA stanowi gorszy rozpuszczalnik dla metaloporfiryn niż CTA [390, 391]. Struktury cząsteczkowe użytego kompleksu oraz matrycy przedstawia Rysunek 5.1.

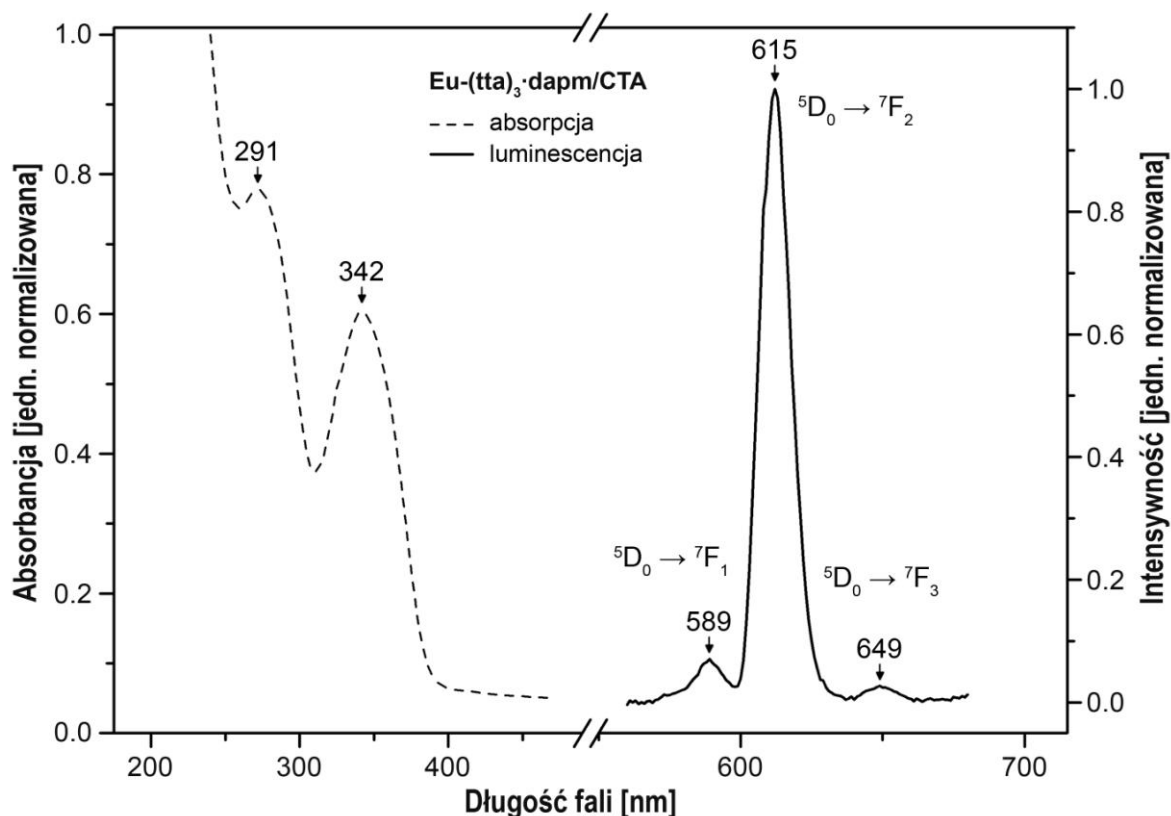
5.2. Wyniki i ich omówienie

5.2.1. Absorpcja

Dla badanego kompleksu $\text{Eu}-(\text{tta})_3 \cdot \text{dapm}$ zawartego w cienkiej warstwie CTA ($\text{Eu}-(\text{tta})_3 \cdot \text{dapm}/\text{CTA}$) wykonano pomiary UV-Vis (Rysunek 5.2). W widmie obserwuje się trzy główne pasma: (i) pierwsze – powstałe wskutek absorpcji przez trójoctan celulozy (CTA) (230–260 nm), (ii) drugie – pochodzące od ligandu dianty(pirazolinono)propylometanowego kompleksu $\text{Eu}(\text{III})$ (260–310 nm) i (iii) trzecie – od ligandu tris(tiofenotrifluoroacetonianowego), czyli ligandu β -diketonianowego kompleksu $\text{Eu}(\text{III})$ (310–390 nm). Widmo wzbudzenia kompleksu zarejestrowane w zakresie 300–400 nm jest bardzo podobne do widma absorpcji.

5.2.2. Luminescencja

W widmie luminescencji nowego materiału sensorowego $\text{Eu}-(\text{tta})_3 \cdot \text{dapm}/\text{CTA}$ pojawia się charakterystyczna luminescencja jonu Eu^{3+} , w zakresie czerwonego światła wi-



Rysunek 5.2. Widmo absorpcji i luminescencji kompleksu $\text{Eu}(\text{tta})_3\cdot\text{dapm}$ zawartego w cienkiej warstwie CTA w 25°C (5.45% $\text{Eu}(\text{tta})_3\cdot\text{dapm}$, grubość warstwy: $25\ \mu\text{m}$; $\lambda_{\text{ex}} = 360\ \text{nm}$, parametr *time delay* = $20\ \mu\text{s}$, parametr *time duration* = $500\ \mu\text{s}$).

działnego (przejścia $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$, $J = 0-4$). Na Rysunku 5.2 przedstawiono główne pasmo luminescencji jonu Eu^{3+} (przejście $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) oraz sąsiadujące z nim dwa mniejsze pasma (przejścia $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ i $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$). Długość fali promieniowania wzbudzającego była równa $360\ \text{nm}$ celem wzbudzenia ligandów β -diketonianowych umożliwiających transfer energii wzbudzenia do jonu Eu^{3+} , co w konsekwencji pozwoliło zarejestrować luminescencję. Najbardziej intensywne pasmo powstałe wskutek przejścia $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ma maksimum przy $\lambda_{\text{em}}^{\text{max}} = 615\ \text{nm}$. Przy ustawieniach spektrofлуorymetru umożliwiających pomiar przejścia $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, nie zaobserwowano przejść ze stanu $^5\text{D}_1$ (odpowiadające im pasma były za słabe). Ale ustawiając opóźnienie czasowe (ang. *time delay*) i parametr *time duration* na odpowiednio $3.0\ \mu\text{s}$ oraz $0.5\ \mu\text{s}$, można dostrzec mało intensywne pasma przejść $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$ oraz $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$. W zakresie $500-700\ \text{nm}$ nie zaobserwowano emisji ze stanu trypleto-owego ligandów kompleksu $\text{Eu}(\text{III})$.

5.2.3. Czas życia luminescencji

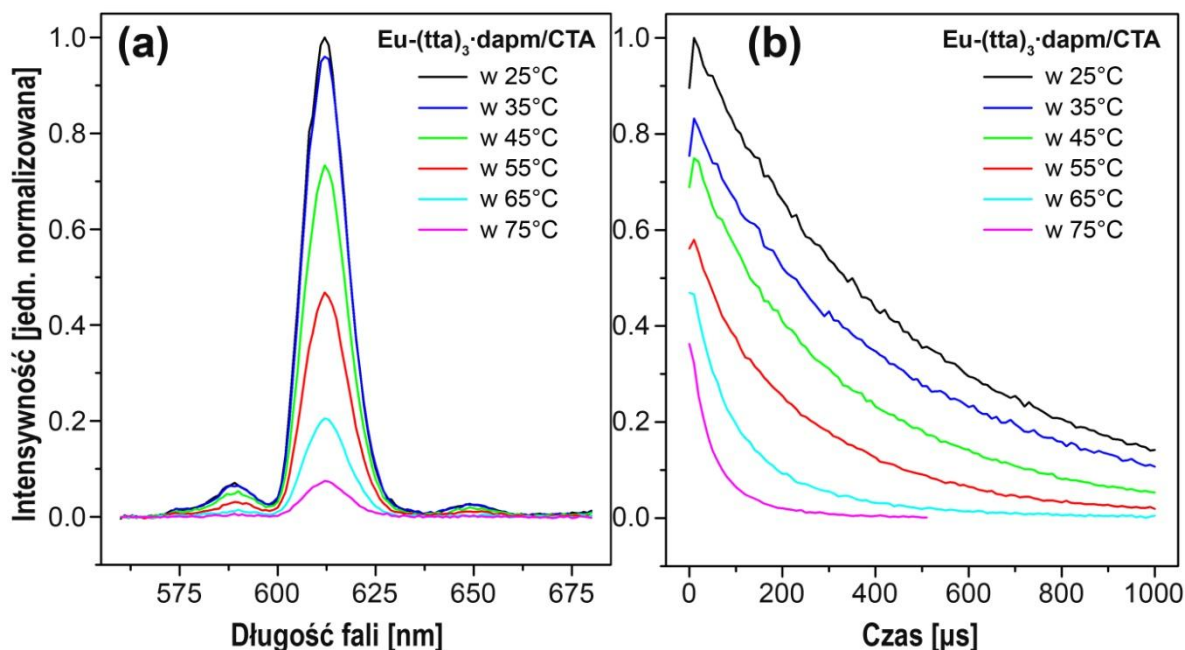
Pomiary czasu życia luminescencji $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ europu(III) przy $615\ \text{nm}$ zarejestrowano w skali mikrosekundowej. Do kinetyki luminescencji nowego materiału sensorowego $\text{Eu}(\text{tta})_3\cdot\text{dapm}/\text{CTA}$ w zakresie temperatur $25-75^\circ\text{C}$ dobrze dopasowuje się krzywa jed-

noeksponencjalna (wpływ temperatury na kinetykę i czas życia luminescencji omówiono w podrozdziale 5.2.4). Czas życia luminescencji kompleksu $\text{Eu}(\text{tta})_3\cdot\text{dapm}$ w CTA w 25°C wynosi 497 μs i jest około dwukrotnie dłuższy niż w przypadku tego samego kompleksu w metanolu ($\tau_{\text{lum}} = 250 \mu\text{s}$) oraz jest porównywalny do czasu życia luminescencji $\text{Eu}(\text{tta})_3\cdot\text{dapm}$ w PMMA ($\tau_{\text{lum}} = 510 \mu\text{s}$) lub w toluenie ($\tau_{\text{lum}} = 490 \mu\text{s}$) [381].

Właściwości luminescencyjne nowego materiału sensorowego wskazują, że: (i) po pierwsze, warstwa CTA zapewnia niezakłóconą luminescencję jonu Eu^{3+} , (ii) po drugie, kompozycja kompleksu $\text{Eu}(\text{III})$ w CTA jest jednorodna (luminofor nie agreguje). Świadczy o tym pojedynczy pik przejścia $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ przy 579 nm oraz bardzo dobre dopasowanie krzywej jednoeksponencjalnej do kinetyki luminescencji (więcej w podrozdziale 5.2.4).

5.2.4. Czułość luminescencji na temperaturę

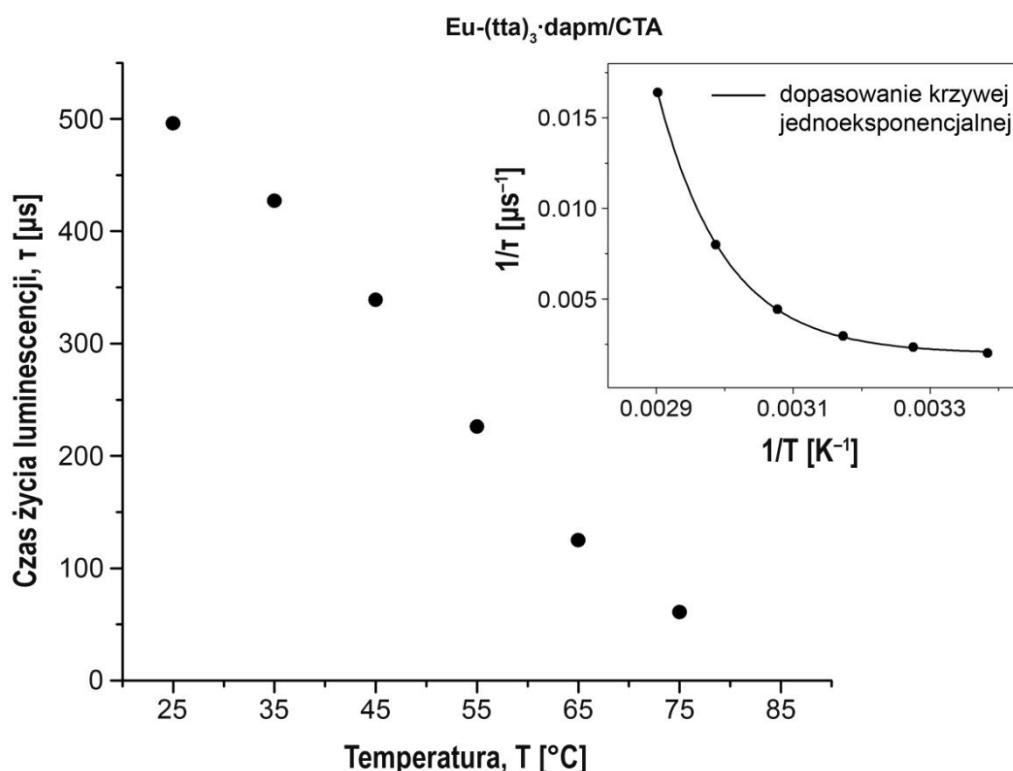
Nowy materiał sensorowy $\text{Eu}(\text{tta})_3\cdot\text{dapm}/\text{CTA}$ poddano także badaniom pod kątem określenia zależności intensywności i czasu życia luminescencji od temperatury, w zakresie 25–75°C. W obydwu przypadkach (intensywność i czas życia), odpowiedź luminescencyjna była odwracalna. Oznacza to, że wartości intensywności i czasu życia luminescencji były bardzo zbliżone, porównując pierwszy i powtórzony pierwszy luminescencyjny pomiar temperatury, gdy pomiędzy nimi wykonano kilka pomiarów w temperaturze wyższej. Rysunek 5.3(a) przedstawia wpływ temperatury na intensywność luminescencji $\text{Eu}(\text{tta})_3\cdot\text{dapm}/\text{CTA}$. Intensywność pasm, będących wynikiem przejść $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$



Rysunek 5.3. Wpływ temperatury na (a) intensywność luminescencji ($\lambda_{\text{ex}} = 360 \text{ nm}$, parametr *time delay* = 20 μs , parametr *time duration* = 500 μs) oraz (b) kinetykę luminescencji ($\lambda_{\text{ex}} = 360 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 615 \text{ nm}$) kompleksu $\text{Eu}(\text{tta})_3\cdot\text{dapm}$ zawartego w cienkiej warstwie CTA (5.45% $\text{Eu}(\text{tta})_3\cdot\text{dapm}$, grubość warstwy: 25 μm). Odczyt prowadzono co 10°C.

(589 nm), $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (615 nm) oraz $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ (649 nm), maleje w funkcji wzrostu temperatury. Spadek intensywności tych pasm jest proporcjonalny. Dlatego zbadanie pojedynczego pasma wystarczy do oszacowania czułości luminescencji na temperaturę. Ponieważ pasmo odpowiadające przejściu $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ stanowi około 90% całkowitej intensywności, właśnie ono zostało wybrane do badań luminescencyjnego oznaczania temperatury. Tak jak wcześniej opisano w literaturze na przykładzie $\text{Eu}(\text{tta})_3\cdot\text{dapm}/\text{chitozan}$ [383], tak i w przypadku $\text{Eu}(\text{tta})_3\cdot\text{dapm}/\text{CTA}$ podczas luminescencyjnego oznaczania temperatury nie dochodziło do przesunięcia długości fali maksimów pasm luminescencji. Obserwuje się jedenastokrotny spadek intensywności ostrego pasma luminescencji przy 615 nm wraz ze wzrostem temperatury z 25°C do 75°C. Intensywność luminescencji maleje $\sim 2\%/deg$, wykazując dobrą czułość na temperaturę.

Jak wiadomo, pomiar z wykorzystaniem czasu życia luminescencji pozwala pominąć pewne problemy pomiaru, gdy wykorzystuje się intensywność luminescencji [392]. W związku z tym, pomiary czasu życia luminescencji dostarczają bardziej wiarygodnych informacji. Rysunki 5.3(b) i 5.4 prezentują wpływ temperatury na czas życia luminescencji



Rysunek 5.4. Wpływ temperatury na czas życia luminescencji ($\lambda_{\text{ex}} = 360$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 615$ nm) kompleksu $\text{Eu}(\text{tta})_3\cdot\text{dapm}$ zawartego w cienkiej warstwie CTA (5.45% $\text{Eu}(\text{tta})_3\cdot\text{dapm}$, grubość warstwy: 25 μm). Odczyt prowadzono co 10°C. Czułość na temperaturę stanowi ~ 9 $\mu\text{s}/deg$. Czarne punkty reprezentują dane eksperymentalne. Linia ciągła (na wykresie w prawym górnym rogu) stanowi dopasowanie krzywej jednoeksponecjnej do Równania 5.1. Najlepsze dopasowanie uzyskano dla $k_0 = 2 \cdot 10^3$ s^{-1} , $k_1 = 7 \cdot 10^{16}$ s^{-1} oraz $\Delta E = 7070$ cm^{-1} ze współczynnikiem korelacji $R^2 > 0.999$.

nowego materiału sensorowego $\text{Eu}(\text{tta})_3\cdot\text{dapm}/\text{CTA}$. Czas życia luminescencji maleje $\sim 9 \mu\text{s}/\text{deg}$ w funkcji wzrostu temperatury z 25°C do 75°C , wykazując bardzo dobrą czułość na temperaturę. Przedstawione czułości na temperaturę ($\sim 2\%/ \text{deg}$ oraz $\sim 9 \mu\text{s}/\text{deg}$) stanowią obliczone wartości średnie uzyskane z trzech cykli pomiarowych przeprowadzonych na pojedynczej próbce $\text{Eu}(\text{tta})_3\cdot\text{dapm}/\text{CTA}$. Jeden cykl pomiarowy składał się z ogrzewania od temperatury 25°C do 75°C oraz schładzania od temperatury 75°C do 25°C . Dodatkowo przeprowadzone badania wykazały stabilność odpowiedzi luminescencyjnej $\text{Eu}(\text{tta})_3\cdot\text{dapm}/\text{CTA}$. Wykonując kilka cykli pomiarowych na pojedynczej próbce, nie zaobserwowano zmian czułości na temperaturę. Nowy materiał sensorowy $\text{Eu}(\text{tta})_3\cdot\text{dapm}/\text{CTA}$ odznacza się lepszymi właściwościami luminescencji niż $\text{Eu}(\text{tta})_3\cdot\text{dapm}/\text{chitozan}$, ponieważ w tym drugim przypadku odpowiedź luminescencyjna maleje w trakcie schładzania do temperatury pokojowej, a krzywa jednoeksponencjalna nie dopasowuje się dobrze do kinetyki luminescencji [382].

Wpływ temperatury na czas życia luminescencji zależy wyłącznie od termicznej deaktywacji stanu $^5\text{D}_0$ jonu Eu^{3+} . W związku z tym, wpływ ten może zostać wyrażony równaniem Arrheniusa:

$$\frac{1}{\tau} = k_0 + k_1 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E}{R \cdot T}\right) \quad (\text{Równ. 5.1})$$

gdzie: τ – czas życia luminescencji, k_0 – niezależna od temperatury stała szybkości deaktywacji stanu wzbudzonego, k_1 – czynnik przedwykładniczy, ΔE – różnica energii pomiędzy stanem emitującym promieniowanie a wyższym stanem wzbudzonym, R – stała gazowa, T – temperatura. Dopasowanie krzywej jednoeksponencjalnej do Równania 5.1 prezentuje Rysunek 5.4. Uzyskane wartości czasu życia luminescencji dobrze dopasowują się do tego równania. Otrzymano następujące parametry: $k_0 = 2 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$, $k_1 = 7 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$ oraz $\Delta E = 7070 \text{ cm}^{-1}$ ze współczynnikiem korelacji wynoszącym $R^2 > 0.999$. Parametry te są porównywalne do tych dla $\text{Eu}(\text{tta})_3\cdot\text{dapm}/\text{PMMA}$ [384]. Duże wartości k_1 mogą sugerować, że czułość na temperaturę jest związana z przejściami ze stanu $^5\text{D}_0$ na termicznie aktywowany stan *charge transfer* (CT) [393]. Ponadto, duże wartości k_1 i ΔE są charakterystyczne dla β -diketonianowych kompleksów $\text{Eu}(\text{III})$, przy określaniu wpływu temperatury na luminescencję [384, 393].

Należy zaznaczyć, że wpływ temperatury na intensywność luminescencji zależy od większej ilości czynników niż ma to miejsce w przypadku wpływu temperatury na czas życia luminescencji. Dokładniej mówiąc, wpływ temperatury na intensywność luminescencji zależy od termicznej deaktywacji wszystkich stanów wzbudzonych, w tym m.in.: $^5\text{D}_0$ i $^5\text{D}_1$ jonu Eu^{3+} oraz T_1 ligandów kompleksu $\text{Eu}(\text{III})$. Oznacza to, że dokładna analiza zależności intensywności luminescencji od temperatury za pomocą równania Arrheniusa nie jest możliwa [384].

Tabela 5.1. Porównanie czułości luminescencji na temperaturę wybranych luminescencyjnych materiałów sensorowych na bazie kompleksów Eu(III).

Materiał sensorowy	Zakres spadku czasu życia luminescencji [μs]	Zakres temperatur [°C]	Czułość na temperaturę ^a [μs/deg]	Lit.
Eu-(dbm) ₃ ·aphen/PMMA	340–150	15–68	–3.6	[158]
Eu-(dnm) ₃ ·(topo) ₂ /BTD-PMMA ^b	350–125	10–50	–5.6	[392]
Eu-(tta) ₃ ·dpbt/PVMK	500–190	0–65	–4.8	[160]
Eu-(nta) ₃ ·dpbt/PVMK	455–150	0–65	–4.7	[160]
Eu-(fpa) ₃ ·dpbt/PVMK	625–240	0–65	–5.9	[160]
Eu-(tta) ₃ ·dpbt/PVC-hydrożel ^c	650–380	0–42	–6.4	[146]
PS-A–Eu-(tta) ₃ ^d	350–138	0–90	–2.4	[156]
Eu-(tta) ₃ ·daphm/PMMA	520–140	25–85	–6.3	[384]
Eu-(tta) ₃ ·dapm/CTA	500–55	25–75	–8.7	ta praca
Eu-(tta) ₃ ·phen/PDAA ^e	714–271	16–97	–5.5	[373]
Eu-(ppa) ₃ ·phen/FIB	260–120	5–45	–3.5	[164]
Eu-(tta) ₃ /FIB	360–65	5–50	–6.6	[372]
Eu-(fpha) ₃ ·phen/FIB	350–70	5–50	–6.2	[372]

^a Czułość luminescencji na temperaturę definiowana jako $\Delta\tau/\Delta T$. ^b Matryca wykonana z dwóch rodzajów polimerów: BTD i PMMA. ^c Zawierające luminofor nanokapsułki z PVC umieszczono w matrycy hydrożelowej. ^d Koniugat kompleksu Eu(tta)₃ z matrycą PS-A.

^e Kompozyt w postaci warstwy Langmuira-Blodgett.

Otrzymany nowy luminescencyjny materiał sensorowy Eu-(tta)₃·dapm/CTA wyróżnia się bardzo dobrą charakterystyką pracy ze względu na dużą czułość luminescencji Eu-(tta)₃·dapm/CTA na temperaturę. Czułość ta jest o ponad 20% większa w porównaniu z opisanymi w literaturze luminescencyjnymi materiałami sensorowymi czułymi na temperaturę na bazie kompleksów Eu(III) (Tabela 5.1).

5.3. Podsumowanie

Otrzymano nowy, czuły na temperaturę luminescencyjny materiał sensorowy na bazie kompleksu Eu-(tta)₃·dapm zawartego w matrycy wykonanej z trójoctanu celulozy w postaci cienkiej warstwy (Eu-(tta)₃·dapm/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 wynoszącą ~9 μs/deg (czas życia luminescencji maleje o blisko 9 μs w funkcji

wzrostu temperatury o 1°C). Trójoctan celulozy stanowi biogodną matrycę polimerową odpowiednią dla kompleksu $\text{Eu}-(\text{tta})_3\cdot\text{dapm}$ jako luminoforu, ponieważ zapewnia ona niezakłóconą luminescencję kompleksu.

Oprócz samodzielnego wykorzystania nowego materiału sensorowego $\text{Eu}-(\text{tta})_3\cdot\text{dapm}/\text{CTA}$ w luminescencyjnym pomiarze temperatury, materiał ten może również zostać potencjalnie użyty w parze z luminoforem czułym na tlen na bazie zsyntezowanych porfiryńowych kompleksów $\text{Lu}(\text{III})$, celem jednoczesnego pomiaru temperatury i stężenia tlenu. Po pierwsze, trójoctan celulozy stanowi odpowiedni rozpuszczalnik zarówno dla β -diketonianowych kompleksów $\text{Eu}(\text{III})$, jak i dla metaloporfiryn [391]. Po drugie, odpowiednio duża wartość współczynnika przepuszczalności tlenu dla trójoctanu celulozy [389] może zapewnić poprawne funkcjonowanie czułego na tlen kompleksu porfiryńowego. Po trzecie, maksimum głównego pasma luminescencji kompleksu $\text{Eu}-(\text{tta})_3\cdot\text{dapm}$ ($\lambda_{\text{em}}^{\text{max}} = 615 \text{ nm}$) oraz maksimum głównego pasma fosforescencji kompleksu np. $[\text{Lu-TPP}]\text{Cl}$ ($\lambda_{\text{ph}}^{\text{max}} = 766 \text{ nm}$) są oddzielone spektralnie o $\sim 150 \text{ nm}$, co będzie umożliwiać ich jednoczesną rejestrację oraz swobodną separację za pomocą filtrów optycznych.

5.4. Część eksperymentalna

5.4.1. Informacje ogólne

Stosowany sześciowodny chlorek europu(III) ($\text{EuCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$), ligandy (pochodna 1,3-diketonu i pochodna dianty(pirazolinono)propylometanu), trójoctan celulozy (CTA), wodorotlenek sodu (NaOH), pięciotlenek fosforu (P_2O_5), kwas octowy (CH_3COOH) oraz metanol (MeOH) były handlowe (Sigma-Aldrich). Kompleks $\text{Eu}-(\text{tta})_3\cdot\text{dapm}$ otrzymano według następującej procedury: 1,3-diketon (66.7 mg, 0.3002 mmol) oraz ligand dianty(pirazolinono)propylometanowy (43.2 mg, 0.1003 mmol) rozpuszczono w 20 ml EtOH. Roztwór energicznie mieszano, wkraplając jednocześnie wodny roztwór NaOH (1 M, 8 ml) oraz osobny roztwór $\text{EuCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, sporządzony ze 109.9 mg (0.2999 mmol) soli w 6 ml wody destylowanej. Wytrącony osad odfiltrowano, przemyto EtOH oraz wysuszono nad P_2O_5 . Uzyskano 99.7 mg suchego i czystego produktu ($\text{Eu}-(\text{tta})_3\cdot\text{dapm}$), wydajność – 80%. Skład związku został potwierdzony za pomocą analizy elementarnej oraz spektroskopii w podczerwieni.

Widma absorpcji zarejestrowano w warunkach otoczenia przy użyciu spektrofotometru Shimadzu UV-2401PC (Shimadzu, Japonia) (szczelina spektralna: 1.0 nm).

Pomiary luminescencji (pomiaru wzbudzenia, luminescencji oraz czasu życia luminescencji) wykonano za pomocą spektrofluorymetru Fluorat-02-Panorama (Lumex, Rosja)

umożliwiającego detekcję luminescencji w zakresie 210–730 nm o rozdzielczości 15 nm. Wysokociśnieniowa impulsowa lampa Xe (ang. *high-pressure flash Xe-lamp*) stanowiła źródło promieniowania wzbudzającego. Lampa działała z 1 μ s impulsem oraz częstotliwością powtarzania 25 Hz.

Ustawienia spektrofluorymetru celem rejestracji intensywności luminescencji były następujące: $\lambda_{\text{ex}} = 360$ nm, parametr *time delay* = 20 μ s, parametr *time duration* = 500 μ s, średnia ilość impulsów = 25 (ang. *average of 25 flashes*). Podczas rejestracji czasu życia luminescencji ustawienia były takie same, z wyjątkiem parametru *time duration* = 20 μ s oraz ustawiona została długość fali emisji: $\lambda_{\text{em}} = 615$ nm.

5.4.2. Przygotowanie luminescencyjnego materiału sensorowego

Suchy CTA (0.75 g) rozpuszczono w 85 ml 1%-wego roztworu CH_3COOH w wodzie destylowanej. Następnie, sporządzono roztwór kompleksu $\text{Eu}(\text{tta})_3\cdot\text{dapm}$ poprzez rozpuszczenie 30 mg kompleksu w 10 ml MeOH. Dobierając odpowiednie ilości roztworu kompleksu $\text{Eu}(\text{III})$ w MeOH oraz roztworu CTA w $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$, przygotowano roztwór 5.45% wagowych kompleksu $\text{Eu}(\text{tta})_3\cdot\text{dapm}$ w stosunku do masy CTA. Sporządzony roztwór $\text{Eu}(\text{tta})_3\cdot\text{dapm}/\text{CTA}$ wylano na gładkie podłoże szklane lub z PMMA i suszono w temperaturze 40°C przez 24 h. Otrzymane cienkie warstwy były homogeniczne i przezroczyste. Ich grubość mieściła się w przedziale 5–100 μm w zależności od ilości wylanego na podłoże roztworu $\text{Eu}(\text{tta})_3\cdot\text{dapm}/\text{CTA}$.

5.4.3. Sposób wykonania pomiarów czułości luminescencji na temperaturę

Wpływ temperatury na luminescencję materiału sensorowego $\text{Eu}(\text{tta})_3\cdot\text{dapm}/\text{CTA}$ zbadano za pomocą pomiarów intensywności i czasu życia luminescencji. Czułość luminescencji na temperaturę określono na podstawie obliczenia wartości średniej z trzech cykli pomiarowych przeprowadzonych na pojedynczej próbce $\text{Eu}(\text{tta})_3\cdot\text{dapm}/\text{CTA}$. Jeden cykl pomiarowy składał się z ogrzewania od temperatury 25°C do 75°C oraz schładzania od temperatury 75°C do 25°C. Odczyty intensywności i czasu życia luminescencji prowadzono co 10°C.

ROZDZIAŁ 6

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Luminescencyjne oznaczanie stężenia tlenu stanowi temat aktualny i intensywnie rozwijany. Współczesne materiały sensorowe czułe na tlen są stosowane w wielu obszarach i umożliwiają równoległe oznaczanie dwóch, trzech lub nawet czterech parametrów (np. tlen, temperatura, pH, dwutlenek węgla). Na luminescencyjne oznaczanie stężenia tlenu wpływa jednak wiele czynników zakłócających pomiar. Jak dotychczas, największym problemem był wpływ temperatury i proces fotodegradacji luminoforu. Obecnie stosowane materiały sensorowe pozwalają określić w sposób precyzyjny efekt temperatury na uzyskiwaną wartość stężenia tlenu. Jednak proces fotodegradacji nadal przekłada się na mało rzetelną ilościową detekcję tego stężenia. W niniejszej rozprawie wykazano użyteczność porfiryńowych kompleksów Lu(III) i Gd(III) w wewnętrznym kalibrowanym luminescencyjnym oznaczaniu stężenia tlenu, gdzie w znacznym stopniu ograniczony jest wpływ czynników zakłócających pomiar.

Na podstawie oryginalnych wyników badań można sformułować następujące wnioski:

1) Opracowana nowa metoda syntezy porfiryńowych kompleksów Lu(III) jest szybka i wydajna (sulfolan, 285°C, 0.5 h; wydajność: 88% dla [Lu-TPP]Cl). Metoda ma również charakter ogólny. Stosując ją, otrzymano pochodne [Lu-TPP]Cl z wykorzystaniem ligandów porfiryńowych zawierających dodatkowe podstawniki w pierścieniach fenyłowych. Związki o strukturze symetrycznej uzyskano z większą wydajnością ([Lu-TPP]Cl, 88%; [Lu-TPP(F)]Cl, 77%) niż związki o strukturze niesymetrycznej ([Lu-TPP(NO₂)]Cl, 46%; [Lu-TPP(NO₂)(CH₂SO₂Tol)]Cl 46%).

2) Zaproponowano alternatywną metodę syntezy [Lu-TPP]Cl w 1,2,4-trichlorobenzenu z zastosowaniem wysokiego ciśnienia, które pozwala przeprowadzić reakcję w wyż-

szej temperaturze (TCB, 285°C, 9 h; wydajność: 29%) – powyżej temperatury wrzenia tego rozpuszczalnika.

3) Eksperymenty pozwoliły zaobserwować, że zarówno temperatura, jak i polarność rozpuszczalnika są parametrami wpływającymi na wydajność syntezy [Lu-TPP]Cl, przy czym wpływ polarności rozpuszczalnika jest większy niż wpływ temperatury. Świadczy o tym wydajność zmodyfikowanej reakcji w TCB, która jest znacznie niższa w porównaniu z wydajnością osiągniętą w sulfolanie (88%). Zaletą metody syntezy w TCB jest łatwe wyodrębnienie produktu z mieszaniny poreakcyjnej i możliwość odzyskania niemal całej nieprzereagowanej porfiryny.

4) Zsyntezowane porfiryne kompleksy Lu(III) zostały scharakteryzowane za pomocą pomiarów MS, ^1H NMR i UV-Vis oraz zbadano ich właściwości luminescencyjne. Analiza wyników potwierdziła otrzymanie spektralnie czystych kompleksów Lu(III).

5) Otrzymane metaloporfiryny mogą znaleźć zastosowanie w aplikacjach biomedycznych, ponieważ lumineszują w zakresie NIR ($\lambda_{\text{ph}}^{\text{max}} = 766\text{--}768\text{ nm}$), a duże wartości czasu życia fosforescencji ($\tau_{\text{ph}} = 2800\text{--}3100\text{ }\mu\text{s}$), i związana z nimi wysoka czułość fosforescencji na tlen, sugerują możliwość wykorzystania badanych związków do precyzyjnego oznaczania małego stężenia tlenu (dużo mniejszego niż 21% O_2 w fazie gazowej lub $2.1 \cdot 10^{-3}$ mola O_2/dm^3 w rozpuszczalnikach organicznych [338]).

- Obecność atomów fluoru w kompleksie [Lu-TPP(F)]Cl dodatkowo może zwiększyć odporność tego luminoforu na fotoutlenianie wskutek obniżenia gęstości elektronowej w makrocyklu porfirynowym [76, 352].
- Obecność grupy nitrowej w kompleksach [Lu-TPP(NO_2)]Cl i [Lu-TPP(NO_2)($\text{CH}_2\text{SO}_2\text{ Tol}$)]Cl umożliwia formowanie różnorodnych uporządkowanych struktur supramolekularnych [70, 353–355] oraz tworzenie połączeń poprzez grupę nitrową z ważnymi biologicznie cząsteczkami, dzięki czemu otrzymane metaloporfiryny mogą być wykorzystane w konstrukcji znaczników biologicznych.

6) Porfiryne kompleksy Lu(III) i Gd(III) mogą zostać wykorzystane jako luminofory w wewnętrznie kalibrowanym luminescencyjnym oznaczaniu stężenia tlenu, ponieważ każda badana metaloporfiryna przejawia jednoczesną fluorescencję niezależną od tlenu i temperatury (stanowiącą wewnętrzny standard) i czułą na tlen fosforescencję. Ten nowy sposób luminescencyjnego oznaczania stężenia tlenu powinien pozwolić uzyskać odczyt rzeczywistej wartości tego stężenia niezależnie od wpływu czynników zakłócających pomiar.

7) Zmierzono widma absorpcji, wzbudzenia, fluorescencji i fosforescencji, wyznaczono kwantową wydajność fluorescencji i fosforescencji oraz czasy życia fosforescencji dla serii roztworów porfirynowych kompleksów lantanowców(III). Na tej podstawie oceniono właściwości fluorescencji i fosforescencji tych kompleksów pod względem rodzaju jonu

metal (Lu³⁺ lub Gd³⁺) i rodzaju ligandu porfiryнового (β-podstawiony, *mezo*-podstawiony lub β,β-benzo-skondensowany) pod kątem zastosowania tych związków w luminescencyjnym oznaczaniu stężenia tlenu:

- Porfiryновые kompleksy Lu(III) wydają się być lepsze do precyzyjnego oznaczania małego stężenia tlenu (dużo mniejszego niż 21% O₂ w fazie gazowej lub 2.1·10⁻³ mola O₂/dm³ w rozpuszczalnikach organicznych [338]) ze względu na większą czułość na tlen ich fosforescencji niż porfiryновых kompleksów Gd(III).
- Porfiryновые kompleksy Gd(III) można wykorzystać do oznaczania tlenu w większych stężeniach (~21% O₂ lub ~2.1·10⁻³ mola O₂/dm³).
- Najbardziej odpowiednimi porfiryowymi kompleksami lantanowców(III) (spośród zbadanych) w luminescencyjnym oznaczaniu stężenia tlenu są kompleksy zawierające ligand TBP, ponieważ wykazują największe wartości kwantowej wydajności fluorescencji (~2·10⁻³) i są najmniej podatne na demetalowanie.
- Czułość na tlen fosforescencji porfiryowych kompleksów Lu(III) i Gd(III) jest zbliżona lub większa (w zależności od rozpatrywanego kompleksu) w porównaniu z czułością na tlen fosforescencji porfiryowych kompleksów Pd(II) i Pt(II), stosowanych w konstrukcji współczesnych materiałów sensorowych. Warto przy tym zaznaczyć, że wykorzystanie porfiryowych kompleksów Lu(III) i Gd(III) w wewnątrznie kalibrowanym luminescencyjnym oznaczaniu stężenia tlenu może być prostsze niż stosowanie aplikacji na bazie kompleksów Pt(II) i Pd(II), których fluorescencja w temperaturze pokojowej jest bardzo słaba [343, 365].

8) Otrzymany nowy, czuły na temperaturę luminescencyjny materiał sensorowy na bazie β-diketonianowego kompleksu Eu(III) (Eu-(tta)₃-dapm) w trójoctanie celulozy (CTA) jest niezwykle interesujący.

- Wykazuje bardzo dobrą czułość luminescencji na temperaturę (~9 μs/deg) oraz odwracalność odpowiedzi luminescencyjnej w zakresie 25–75°C.
- Może również zostać potencjalnie użyty w parze z luminoforem czułym na tlen na bazie zsyntezowanych porfiryowych kompleksów Lu(III), celem jednoczesnego pomiaru temperatury i stężenia tlenu, ponieważ: (i) CTA stanowi odpowiedni rozpuszczalnik dla β-diketonianowych kompleksów Eu(III) i metaloporfiryn [391], (ii) CTA odznacza się odpowiednio dużą wartością współczynnika przepuszczalności tlenu (1.7·10¹⁰ cm³(O₂)·cm·cm⁻²·s⁻¹·cm Hg⁻¹ [389]), aby zapewnić poprawne funkcjonowanie czułej na tlen metaloporfiryny oraz (iii) maksimum głównego pasma luminescencji kompleksu Eu-(tta)₃-dapm (λ_{em}^{max} = 615 nm) i maksimum głównego pasma fosforescencji np. [Lu-TPP]Cl (λ_{ph}^{max} = 766 nm) są oddzielone spektralnie o ~150 nm, co będzie umożliwiać ich jednoczesną rejestrację i swobodną separację za pomocą filtrów optycznych.

LITERATURA

- [1] G.L. Semenza, ***Life with oxygen***, *Science*, **2007**, 318, 62–64.
- [2] W.W. Miller, M. Yafuso, C.F. Yan, H.K. Hul, S. Arick, ***Performance of an in-vivo, continuous blood-gas monitor with disposable probe***, *Clin. Chem.*, **1987**, 33, 1538–1542.
- [3] J.L. Gehrich, D.W. Lübbers, N. Opitz, D.R. Hansmann, W.W. Miller, J.K. Tusa, M. Yafuso, ***Optical fluorescence and its application to an intravascular blood gas monitoring system***, *IEEE Trans. Biomed. Eng.*, **1986**, 33, 117–132.
- [4] C.K. Mahutte, C.S.H. Sassoon, J.R. Muro, D.R. Hansmann, T.P. Maxwell, W.W. Miller, M. Yafuso, ***Progress in the development of a fluorescent intravascular blood gas system in man***, *J. Clin. Monitoring*, **1990**, 6, 147–157.
- [5] Y. Xiong, Z. Ye, J. Xu, Y. Zhu, C. Chen, Y. Guan, ***An integrated micro-volume fiber-optic sensor for oxygen determination in exhaled breath based on iridium(III) complexes immobilized in fluorinated xerogels***, *Analyst*, **2013**, 138, 1819–1827.
- [6] S. Schreml, R.J. Meier, O.S. Wolfbeis, T. Maisch, R.-M. Szeimies, M. Landthaler, J. Regensburger, F. Santarelli, I. Klimant, P. Babilas, ***2D luminescence imaging of physiological wound oxygenation***, *Exp. Dermatol.*, **2011**, 20, 550–554.
- [7] J.S. Reece, M.J. Miller, M.A. Arnold, C. Waterhouse, T. Delaplaine, L. Cohn, T. Cannon, ***Continuous oxygen monitoring of mammalian cell growth on space shuttle mission STS-93 with a novel radioluminescent oxygen sensor***, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **2003**, 104, 1–11.
- [8] K. Kellner, G. Liebsch, I. Klimant, O.S. Wolfbeis, T. Blunk, M.B. Schulz, A. Göpferich, ***Determination of oxygen gradients in engineered tissue using a fluorescent sensor***, *Biotechnol. Bioeng.*, **2002**, 80, 73–83.
- [9] K. Koren, R.I. Dmitriev, S.M. Borisov, D.B. Papkovsky, I. Klimant, ***Complexes of Ir^{III}-octaethylporphyrin with peptides as probes for sensing cellular O₂***, *ChemBioChem*, **2012**, 13, 1184–1190.
- [10] M. Trinh, D.A. Syme, ***Effects of stretch on work and efficiency of frog (Rana pipiens) muscle***, *J. Exp. Biol.*, **2007**, 210, 2843–2850.
- [11] H. Rolletschek, A. Stangelmayer, L. Borisjuk, ***Methodology and significance of microsensor-based oxygen mapping in plant seeds – an overview***, *Sensors*, **2009**, 9, 3218–3227.
- [12] F. Noor, J. Niklas, U. Müller-Vieira, E. Heinzle, ***An integrated approach to improved toxicity prediction for the safety assessment during preclinical drug development using Hep G2 cells***, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **2009**, 237, 221–231.
- [13] H.W. Kroneis, H.J. Marsoner, ***A fluorescence-based sterilizable oxygen probe for use in bioreactors***, *Sens. Actuat.*, **1983**, 4, 587–592.
- [14] L.F. Rickelt, L. Askaer, E. Walpersdorf, B. Elberling, R.N. Glud, M. Köhl, ***An optode sensor array for long-term in situ oxygen measurements in soil and sediment***, *J. Environ. Qual.*, **2013**, 42, 1267–1273.

- [15] E.A. Bagshaw, M. Tranter, J.L. Wadham, A.G. Fountain, M. Mowlem, **High-resolution monitoring reveals dissolved oxygen dynamics in an Antarctic cryoconite hole**, *Hydrol. Proc.*, **2011**, 25, 2868–2877.
- [16] C.R. Schröder, G. Neurauter, I. Klimant, **Luminescent dual sensor for time-resolved imaging of $p\text{CO}_2$ and $p\text{O}_2$ in aquatic systems**, *Microchim. Acta*, **2007**, 158, 205–218.
- [17] T. Mock, G.S. Dieckmann, C. Haas, A. Krell, J.-L. Tison, A.L. Belem, S. Papadimitriou, D.N. Thomas, **Micro-optodes in sea ice: A new approach to investigate oxygen dynamics during sea ice formation**, *Aquat. Microb. Ecol.*, **2002**, 29, 297–306.
- [18] A.H. Nielsen, T. Hvitved-Jacobsen, J. Vollertsen, **Effects of iron on chemical sulfide oxidation in wastewater from sewer networks**, *J. Environ. Eng.*, **2007**, 133, 655–658.
- [19] G.U. Balcke, S. Wegener, B. Kiesel, D. Benndorf, M. Schlömann, C. Vogt, **Kinetics of chlorobenzene biodegradation under reduced oxygen levels**, *Biodegradation*, **2008**, 19, 507–518.
- [20] A. Mills, **Optical oxygen sensors utilising the luminescence of platinum metals complexes**, *Platinum Met. Rev.*, **1997**, 41, 115–127.
- [21] F. Guillaume, K. Greden, W.H. Smyrl, **Optical sensors for corrosion systems: I. Oxygen sensing**, *J. Electrochem. Soc.*, **2008**, 155, J213–J219.
- [22] A. Panahi, **Fiber optic oxygen sensor using fluorescence quenching for aircraft inerting fuel tank applications**, *SPIE Proc., Phot. Trans. Ind.: Auto Aerosp. II*, **2009**, 7314, 73140D, s. 1–12.
- [23] R.N. Ghosh, D.J. Osborn, G.L. Baker, **Fiber optic oxygen sensor for power plant applications**, *Proc. IEEE Sens.*, **2003**, 2, 807–808.
- [24] J.B. Gerken, J.Y.C. Chen, R.C. Massé, A.B. Powell, S.S. Stahl, **Development of an O_2 -sensitive fluorescence-quenching assay for the combinatorial discovery of electrocatalysts for water oxidation**, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 6676–6680.
- [25] L.W. Winkler, **Die Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes**, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1888**, 21, 2843–2854.
- [26] K. Kinoshita, **Electrochemical oxygen technology**, Wiley, New York, **1992**.
- [27] J.R. Stetter, J. Li, **Amperometric gas sensors – a review**, *Chem. Rev.*, **2008**, 108, 352–366.
- [28] C. McDonagh, C.S. Burke, B.D. MacCraith, **Optical chemical sensors**, *Chem. Rev.*, **2008**, 108, 400–422.
- [29] G. Zhang, G.M. Palmer, M.W. Dewhirst, C.L. Fraser, **A dual-emissive-materials design concept enables tumour hypoxia imaging**, *Nature Mater.*, **2009**, 8, 747–751.
- [30] B. Valeur, **Molecular fluorescence. Principles and applications**, Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, **2002**.
- [31] J. Lakowicz, **Principles of fluorescence spectroscopy**, wyd. 3, Springer, New York, **2006**.
- [32] O. Stern, M. Volmer, **Über die Abklingzeit der Fluoreszenz**, *Physik*, **1919**, 20, 183–188.

- [33] E. Puklin, B. Carlson, S. Gouin, C. Costin, E. Green, S. Ponomarev, H. Tanji, M. Gouterman, **Ideality of pressure-sensitive paint. I. Platinum tetra(pentafluorophenyl)porphine in fluoroacrylic polymer**, *J. Appl. Sci.*, **2000**, 77, 2795–2804.
- [34] B.F. Carroll, J.D. Abbitt, E.W. Lukas, M.J. Morris, **Step response of pressure-sensitive paints**, *AIAA J.*, **1996**, 34, 521–526.
- [35] A.A. Abdel-Shafi, D.R. Worrall, **Mechanism of the excited singlet and triplet states quenching by molecular oxygen in acetonitrile**, *J. Photochem. Photobiol. A*, **2005**, 172, 170–179.
- [36] N.J. Turro, **Molecular photochemistry**, W.A. Benjamin, Inc., New York, Amsterdam, **1965**.
- [37] A. Yekta, Z. Masoumi, M.A. Winnik, **Luminescence measurements of oxygen permeation and oxygen diffusion in thin polymer films**, *Can. J. Chem.*, **1995**, 73, 2021–2029.
- [38] J.E. Falk, **The porphyrins and metalloporphyrins**, Elsevier, Amsterdam, **1964**.
- [39] D. Dolphin (red.), **The porphyrins**, vol. 1–8, Academic Press, New York, **1978–1979**.
- [40] K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guillard (red.), **Handbook of porphyrin science**, vol. 1–44, World Scientific Publ. Co., New Jersey, London, Singapore, Beijing, Shanghai, Hong Kong, Taipei, Chennai, **2010–2016**.
- [41] Wyniki znalezione w bazie *Web of Knowledge*, Thomson Reuters <http://wcs.webofknowledge.com/sci-hub.cc/RA/analyze.do> (odczyt: 18.01.2017).
- [42] P. Bhyrappa, V. Krishnan, **Octabromotetraphenylporphyrin and its metal derivatives: Electronic structure and electrochemical properties**, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 239–245.
- [43] W.-K. Wong, L. Zhang, W.-T. Wong, F. Xue, T.C.W. Mak, **Synthesis and crystal structures of cationic lanthanide(III) monoporphyrinate complexes**, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 615–622.
- [44] J.W. Buchler, A. de Cian, J. Fischer, M. Kihn-Botulinski, R. Weiss, **Metal complex with tetrapyrrole ligands. 46. Europium(III) bis(octaethylporphyrinate), a lanthanoid porphyrin sandwich with porphyrin rings in different oxidation states, and dieuropium(III) tris(octaethylporphyrinate)**, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 339–345.
- [45] P. Hambright, **Dynamic coordination chemistry of metalloporphyrins** [w:] **Porphyrins and metalloporphyrins**, K.M. Smith (red.), Elsevier, Amsterdam, **1975**, s. 233–278.
- [46] D.K. Lavalley, **Kinetics and mechanisms of metalloporphyrin reactions**, *Coord. Chem. Rev.*, **1985**, 61, 55–96.
- [47] L.R. Robinson, P. Hambright, **The kinetics of zinc(II) incorporation into fifty-five free base porphyrins in DMF: Structure-reactivity correlations**, *Inorg. Chim. Acta*, **1991**, 185, 17–24.
- [48] J.W. Buchler, **Static coordination chemistry of metalloporphyrins** [w:] **Porphyrins and metalloporphyrins**, K.M. Smith (red.), Elsevier, Amsterdam – Oxford – New York, **1975**, s. 157–232.
- [49] E.B. Fleischer, F. Dixon, **Definitive evidence for the existence of the "sitting-atop" porphyrin complexes in nonaqueous solutions**, *Bioinorg. Chem.*, **1977**, 7, 129–139.

- [50] D. Ostfeld, M. Tsutsui, **Novel metalloporphyrins – Syntheses and implications**, *Acc. Chem. Res.*, **1974**, 7, 52–58.
- [51] C.-P. Wong, R.F. Venteicher, W.D. Horrocks Jr., **Lanthanide porphyrin complexes. A potential new class of nuclear magnetic resonance dipolar probe**, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 7149–7150.
- [52] T.F. Kachura, A.N. Sevchenko, K.N. Solovyov, M.P. Tsvirko, **Intramolecular energy transfer of electronic excitation in the porphyrin complexes of ytterbium**, *Dokl. Phys. Chem., Proc. Acad. Sci. USSR*, **1974**, 217, 783–786.
- [53] K. Tatsumi, M. Tsutsui, **Nitrogen 1s photoelectron spectra of octaethylporphyrin and tetraphenylporphine complexes of lanthanides**, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 882–884.
- [54] S. Haye, P. Hambright, **Acid solvolysis kinetics of lanthanide porphyrins**, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1988**, 666–668.
- [55] S.A. Vinogradov, D.F. Wilson, **Metalloporphyrins. New phosphorescent probes for oxygen measurement**, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1995**, 103–111.
- [56] E.G. Ermolina, R.T. Kuznetsova, T.A. Solodova, E.N. Tel'minov, T.N. Kopylova, G.V. Mayer, N.N. Semenishyn, N.V. Rusakova, Y.V. Korovin, **Photophysics and oxygen sensing properties of tetraphenylporphyrin lanthanide complexes**, *Dyes Pigm.*, **2013**, 97, 209–214.
- [57] E.G. Ermolina, R.T. Kuznetsova, T.N. Kopylova, G.V. Mayer, T.A. Pavich, S.M. Arabei, K.M. Solovyov, **Sensing properties of palladium and lanthanide porphyrinates embedded in nanoporous silica gel materials**, *Macromolecules*, **2013**, 46, 158–162.
- [58] S. Ostrowski, Y.K. Shim, **Selective derivatization of TPP on one phenyl ring by nitration and subsequent nucleophilic substitution of hydrogen**, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2001**, 22, 9–10.
- [59] K. Jacob, **Porphyrins**, *J. Chrom. Lib.*, **1992**, 51B, B335–B362.
- [60] H. Kautsky, A. Hirsch, **436. Hans Kautsky: Energie-Umwandlungen an Grenzflächen, IV. Mitteil.: H. Kautsky und A. Hirsch: Wechselwirkung zwischen angeregten Farbstoff-Molekülen und Sauerstoff**, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B*, **1931**, 64, 2677–2686.
- [61] H. Kautsky, A. Hirsch, **Nachweis geringster Sauerstoffmengen durch Phosphoreszenztilgung**, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1935**, 222, 126–134.
- [62] H. Kautsky, **Quenching of luminescence by oxygen**, *Trans. Faraday Soc.*, **1939**, 35, 216–219.
- [63] D.B. Papkovsky, **New oxygen sensors and their application to biosensing**, *Sens. Actuat. B*, **1995**, 29, 213–218.
- [64] T. Liu, B.T. Campbell, S.P. Burns, J.P. Sullivan, **Temperature- and pressure-sensitive luminescent paints in aerodynamics**, *Appl. Mech. Rev.*, **1997**, 50, 227–246.
- [65] M. Gouterman, **Oxygen quenching of luminescence of pressure sensitive paint for wind tunnel research**, *J. Chem. Educ.*, **1997**, 74, 697–702.
- [66] J.N. Demas, B.A. DeGraff, P.B. Coleman, **Oxygen sensors based on luminescence quenching**, *Anal. Chem.*, **1999**, 71, 793A–800A.

- [67] T. Liu, T. Bencic, J.P. Sullivan, **Pressure sensitive paints**, *Exp. Fluids*, **1999**, R0169 (63 strongy).
- [68] O.S. Wolfbeis, **Fiber-optic chemical sensors and biosensors**, *Anal. Chem.*, **2000**, 72, 81R–89R.
- [69] Y. Kostov, G. Rao, **Low-cost optical instrumentation for biomedical measurements**, *Rev. Sci. Instrum.*, **2000**, 71, 4361–4374.
- [70] K.S. Suslick, N.A. Rakow, M.E. Kosal, J.-H. Chou, **The materials chemistry of porphyrins and metalloporphyrins**, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2000**, 4, 407–413.
- [71] D. Parker, **Luminescent lanthanide sensors for pH, pO₂ and selected anions**, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 205, 109–130.
- [72] X. Lu, M.A. Winnik, **Luminescence quenching in polymer/filler nanocomposite films used in oxygen sensors**, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 3449–3463.
- [73] J.N. Demas, B.A. DeGraff, **Applications of luminescent transition platinum group metal complexes to sensor technology and molecular probes**, *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, 211, 317–351.
- [74] D. Parker, R.S. Dickins, H. Puschmann, C. Crossland, J.A.K. Howard, **Being excited by lanthanide coordination complexes: Aqua species, chirality, excited-state chemistry, and exchange dynamics**, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 1977–2010.
- [75] R. Ramamoorthy, P.K. Dutta, S.A. Akbar, **Oxygen sensors: Materials, methods, designs and applications**, *J. Mater. Sci.*, **2003**, 38, 4271–4282.
- [76] Y. Amao, **Probes and polymers for optical sensing of oxygen**, *Microchim. Acta*, **2003**, 143, 1–12.
- [77] S.M. Buck, Y.-E. Lee Koo, E. Park, H. Xu, M.A. Philbert, M.A. Brasuel, R. Kopelman, **Opto-chemical nanosensor PEBBLES: Photonic explorers for bioanalysis with biologically localized embedding**, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **2004**, 8, 540–546.
- [78] D.B. Papkovsky, T.C. O'Riordan, **Emerging applications of phosphorescent metalloporphyrins**, *J. Fluoresc.*, **2005**, 15, 569–584.
- [79] Y. Le Sant, M.-C. Mérienne, **Surface pressure measurements by using pressure-sensitive paints**, *Aerosp. Sci. Technol.*, **2005**, 9, 285–299.
- [80] A. Mills, **Oxygen indicators and intelligent inks for packaging food**, *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, 34, 1003–1011.
- [81] C. O'Donovan, J. Hynes, D. Yashunski, D.B. Papkovsky, **Phosphorescent oxygen-sensitive materials for biological applications**, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 2946–2951.
- [82] S. Faulkner, S.J.A. Pope, B.P. Burton-Pye, **Lanthanide complexes for luminescence imaging applications**, *Appl. Spectrosc. Rev.*, **2005**, 40, 1–31.
- [83] I. Hemmilä, V. Laitala, **Progress in lanthanides as luminescent probes**, *J. Fluoresc.*, **2005**, 15, 529–542.
- [84] O.S. Wolfbeis, **Materials for fluorescence-based optical chemical sensors**, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 2657–2669.

- [85] R.A. Potyrailo, **Polymeric sensor materials: Toward an alliance of combinatorial and rational design tools?**, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 702–723.
- [86] I. Sánchez-Barragán, J.M. Costa-Fernández, M. Valledor, J.C. Campo, A. Sanz-Medel, **Room-temperature phosphorescence (RTP) for optical sensing**, *Trends Anal. Chem.*, **2006**, 25, 958–967.
- [87] K. Kontis, **A review of some current research on pressure sensitive paint and thermographic phosphor techniques**, *Aeronaut. J.*, **2007**, 111, 495–508.
- [88] S. Nagl, O.S. Wolfbeis, **Optical multiple chemical sensing: Status and current challenges**, *Analyst*, **2007**, 132, 507–511.
- [89] O.S. Wolfbeis, **Fiber-optic chemical sensors and biosensors**, *Anal. Chem.*, **2008**, 80, 4269–4283.
- [90] O.S. Wolfbeis, **Sensor paints**, *Adv. Mater.*, **2008**, 20, 3759–3763.
- [91] Y.-E. Koo Lee, R. Kopelman, R. Smith, **Nanoparticle PEBBLE sensors in live cells and in vivo**, *Annu. Rev. Anal. Chem.*, **2009**, 2, 57–76.
- [92] Y.-E. Koo Lee, R. Kopelman, **Optical nanoparticle sensors for quantitative intracellular imaging**, *WIREs Nanomed. Nanobiotechnol.*, **2009**, 1, 98–110.
- [93] Y. Amao, I. Okura, **Optical oxygen sensor devices using metalloporphyrins, J. Porphyrins Phthalocyanines**, **2009**, 13, 1111–1122.
- [94] J.-C.G. Bünzli, **Lanthanide luminescence for biomedical analyses and imaging**, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 2729–2755.
- [95] A.P. Demchenko, **The concept of λ -ratiometry in fluorescence sensing and imaging**, *J. Fluoresc.*, **2010**, 20, 1099–1128.
- [96] S.V. Eliseeva, J.-C.G. Bünzli, **Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences**, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 189–227.
- [97] S.M. Grist, L. Chrostowski, K.C. Cheung, **Optical oxygen sensors for applications in microfluidic cell culture**, *Sensors*, **2010**, 10, 9286–9316.
- [98] T. Doussineau, A. Schulz, A. Lapresta-Fernandez, A. Moro, S. Körsten, S. Trupp, G.J. Mohr, **On the design of fluorescent ratiometric nanosensors**, *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, 10290–10299.
- [99] X.-D. Wang, H.-X. Chen, Y. Zhao, X. Chen, X.-R. Wang, **Optical oxygen sensors move towards colorimetric determination**, *Trends Anal. Chem.*, **2010**, 29, 319–338.
- [100] M.I.J. Stich, L.H. Fischer, O.S. Wolfbeis, **Multiple fluorescent chemical sensing and imaging**, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 3102–3114.
- [101] M. Tsvirko, B. Kalota, **Luminescencyjne sensory tlenu, ciśnienia i temperatury**, *Wiad. Chem.*, **2011**, 65, 1069–1097.
- [102] R.I. Dmitriev, D.B. Papkovsky, **Optical probes and techniques for O₂ measurement in live cells and tissue**, *Cell. Mol. Life Sci.*, **2012**, 69, 2025–2039.
- [103] A. Devor, S. Sakadžić, V.J. Srinivasan, M.A. Yaseen, K. Nizar, P.A. Saisan, P. Tian, A.M. Dale, S.A. Vinogradov, M.A. Franceschini, D.A. Boas, **Frontiers in optical imaging of cerebral blood flow and metabolism**, *J. Cereb. Blood Flow Metab.*, **2012**, 32, 1259–1276.

- [104] M. Schäferling, **The art of fluorescence imaging with chemical sensors**, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 3532–3554.
- [105] Y. Feng, J. Cheng, L. Zhou, X. Zhou, H. Xiang, **Ratiometric optical oxygen sensing: A review in respect of material design**, *Analyst*, **2012**, 137, 4885–4901.
- [106] M. Quaranta, S.M. Borisov, I. Klimant, **Indicators for optical oxygen sensors**, *Bioanal. Rev.*, **2012**, 4, 115–157.
- [107] D.B. Papkovsky, R.I. Dmitriev, **Biological detection by optical oxygen sensing**, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 8700–8732.
- [108] H. Xiang, J. Cheng, X. Ma, X. Zhou, J.J. Chruma, **Near-infrared phosphorescence: Materials and applications**, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 6128–6185.
- [109] B. Kalota, M. Tsvirko, **Technologia pojedynczo, podwójnie i potrójnie luminoforowych sensorów luminescencyjnych (1): Materiały i zastosowanie**, *Chem. Environ. Biotechnol.*, **2013**, 16, 17–54.
- [110] B. Kalota, M. Tsvirko, **Technologia pojedynczo, podwójnie i potrójnie luminoforowych sensorów luminescencyjnych (2): Metody kalibracji i separacji sygnałów**, *Chem. Environ. Biotechnol.*, **2013**, 16, 55–72.
- [111] A.P. Demchenko, **Nanoparticles and nanocomposites for fluorescence sensing and imaging**, *Methods Appl. Fluoresc.*, **2013**, 1, 022001 (28 stron).
- [112] X.-D. Wang, O.S. Wolfbeis, **Optical methods for sensing and imaging oxygen: Materials, spectroscopies and applications**, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 3666–3761.
- [113] R.I. Dmitriev, D.B. Papkovsky, **Intracellular probes for imaging oxygen concentration: How good are they?**, *Methods Appl. Fluoresc.*, **2015**, 3, 034001 (11 stron).
- [114] R. Paolesse, S. Nardis, D. Monti, M. Stefanelli, C. Di Natale, **Porphyrinoids for chemical sensor applications**, *Chem. Rev.*, **2017**, 117, 2517–2583.
- [115] N. Opitz, D.W. Lübbers, **Theory and development of fluorescence-based optochemical oxygen sensors: Oxygen optodes**, *Int. Anesthesiol. Clin.*, **1987**, 25, 177–197.
- [116] O.S. Wolfbeis, **Fiber optic chemical sensors and biosensors**, CRC Press, Boca Raton, Florida, **1991**.
- [117] O.S. Wolfbeis, R. Reisfeld, I. Oehme, **Sol-gels and chemical sensors** [w:] **Optical and electronic phenomena in sol-gel glasses and modern applications**, R. Reisfeld, C.K. Jorgensen (red.), vol. 85, Springer-Verlag, Berlin – Heidelberg, **1996**, s. 51–98.
- [118] B.A. DeGraff, J.N. Demas, **Luminescence-based oxygen sensors** [w:] **Reviews in fluorescence 2005**, C.D. Geddes, J.R. Lakowicz (red.), Springer, New York, **2005**, s. 125–151.
- [119] M. Schäferling, A. Duerkop, **Intrinsically referenced fluorimetric sensing and detection schemes: Methods, advantages and applications** [w:] **Standardization and quality assurance in fluorescence measurements I: Techniques**, U. Resch-Genger (red.), Springer Ser. Fluoresc., vol. 5, Springer-Verlag, Berlin – Heidelberg, **2008**, s. 373–414.
- [120] M.I.J. Stich, O.S. Wolfbeis, **Fluorescence sensing and imaging using pressure-sensitive paints and temperature-sensitive paints** [w:] **Standardization and quality assurance**

- in fluorescence measurements I: Techniques*, U. Resch-Genger (red.), Springer Ser. Fluoresc., vol. 5, Springer-Verlag, Berlin – Heidelberg, **2008**, s. 429–461.
- [121] S.M. Borisov, T. Mayr, G. Mistlberger, I. Klimant, ***Dye-doped polymeric particles for sensing and imaging*** [w:] ***Advanced fluorescence reporters in chemistry and biology II: Molecular constructions, polymers and nanoparticles***, A.P. Demchenko (red.), Springer-Verlag, Berlin – Heidelberg, **2010**, s. 193–228.
- [122] B.J. Basu, C. Anandan, K.S. Rajam, ***Study of the mechanism of degradation of pyrene-based pressure sensitive paints***, *Sens. Actuat. B*, **2003**, 94, 257–266.
- [123] C. Baleizão, S. Nagl, M. Schäferling, M.N. Berberan-Santos, O.S. Wolfbeis, ***Dual fluorescence sensor for trace oxygen and temperature with unmatched range and sensitivity***, *Anal. Chem.*, **2008**, 80, 6449–6457.
- [124] S. Nagl, C. Baleizão, S.M. Borisov, M. Schäferling, M.N. Berberan-Santos, O.S. Wolfbeis, ***Optical sensing and imaging of trace oxygen with record response***, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 2317–2319.
- [125] G. Di Marco, M. Lanza, M. Pieruccini, S. Campagna, ***A luminescent iridium(III) cyclometallated complex immobilized in a polymeric matrix as a solid-state oxygen sensor***, *Adv. Mater.*, **1996**, 8, 576–580.
- [126] O.S. Wolfbeis, M.J.P. Leiner, H.E. Posch, ***A new sensing material for optical oxygen measurement, with the indicator embedded in an aqueous phase***, *Microchim. Acta*, **1986**, 90, 359–366.
- [127] E.M. Kober, J.L. Marshall, W.J. Dressick, B.P. Sullivan, J.V. Caspar, T.J. Meyer, ***Synthetic control of excited states. Nonchromophoric ligand variations in polypyridyl complexes of osmium(II)***, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 2755–2763.
- [128] S.B. Bambot, G. Rao, M. Romuald, G.M. Carter, J. Sipior, E. Terpetchnig, J.R. Lakowicz, ***Sensing oxygen through skin using a red diode laser and fluorescence lifetimes***, *Biosens. Bioelectron.*, **1995**, 10, 643–652.
- [129] L. Sacksteder, M. Lee, J.N. Demas, B.A. DeGraff, ***Long-lived, highly luminescent rhodium(I) complexes as molecular probes: Intra- and intermolecular excited-state interactions***, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 8230–8238.
- [130] B.L. Hauenstein, R. Picerno, H.G. Brittain, J.R. Nestor, ***Luminescent oxygen sensor based on a lanthanide complex***, *US Pat.*, 4.861.727, **1989**.
- [131] Y. Amao, I. Okura, T. Miyashita, ***Optical oxygen sensing based on the luminescence quenching of europium(III) complex immobilized in fluoropolymer film***, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2000**, 73, 2663–2668.
- [132] Y. Amao, I. Okura, T. Miyashita, ***Thenoyltrifluoroacetato 1,10-phenanthroline europium(III) complex immobilized in fluoropolymer film as optical oxygen sensing material***, *Chem. Lett.*, **2000**, 29, 934–935.
- [133] A.T. Gradyushko, M.P. Tsvirko, ***Вероятности интеркомбинационных переходов в молекулах порфиринов и металлопорфиринов***, *Opt. Spektrosk.*, **1971**, 31, 548–556.

- [134] G. DiMarco, M. Lanza, **Optical solid-state oxygen sensors using metalloporphyrin complexes immobilized in suitable polymeric matrices**, *Sens. Actuat. B*, **2000**, 63, 42–48.
- [135] D.B. Papkovsky, G.V. Ponomarev, W. Trettnak, P. O'Leary, **Phosphorescent complexes of porphyrin ketones: Optical properties and application to oxygen sensing**, *Anal. Chem.*, **1995**, 67, 4112–4117.
- [136] S.M. Borisov, G. Zenkl, I. Klimant, **Phosphorescent platinum(II) and palladium(II) complexes with azatetrabenzoporphyrins – New red laser diode-compatible indicators for optical oxygen sensing**, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2010**, 2, 366–374.
- [137] S.M. Borisov, G. Nuss, I. Klimant, **Red light-excitable oxygen sensing materials based on platinum(II) and palladium(II) benzoporphyrins**, *Anal. Chem.*, **2008**, 80, 9435–9442.
- [138] C.-S. Chu, Y.-L. Lo, T.-W. Sung, **Enhanced oxygen sensing properties of Pt(II) complex and dye entrapped core-shell silica nanoparticles embedded in sol-gel matrix**, *Talanta*, **2010**, 82, 1044–1051.
- [139] Y. Amao, T. Miyashita, I. Okura, **Platinum tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin immobilized in polytrifluoroethylmethacrylate film as a photostable optical oxygen detection material**, *J. Fluorine Chem.*, **2001**, 107, 101–106.
- [140] E. Schmälzlin, J.T. van Dongen, I. Klimant, B. Marmodée, M. Steup, J. Fisahn, P. Geigenberger, H.-G. Löhmannsröben, **An optical multifrequency phase-modulation method using microbeads for measuring intracellular oxygen concentrations in plants**, *Biophys. J.*, **2005**, 89, 1339–1345.
- [141] R.D. Shonat, K.N. Richmond, P.C. Johnson, **Phosphorescence quenching and the micro-circulation: An automated, multipoint oxygen tension measuring instrument**, *Rev. Sci. Instrum.*, **1995**, 66, 5075–5084.
- [142] Y.-E. Koo Lee, E.E. Ulbrich, G. Kim, H. Hah, C. Strollo, W. Fan, R. Gurjar, S. Koo, R. Kopelman, **Near infrared luminescent oxygen nanosensors with nanoparticle matrix tailored sensitivity**, *Anal. Chem.*, **2010**, 82, 8446–8455.
- [143] A.S. Kocincova, S.M. Borisov, C. Krause, O.S. Wolfbeis, **Fiber-optic microsensors for simultaneous sensing of oxygen and pH, and of oxygen and temperature**, *Anal. Chem.*, **2007**, 79, 8486–8493.
- [144] L.H. Fischer, M.I.J. Stich, O.S. Wolfbeis, N. Tian, E. Holder, M. Schäferling, **Red- and green-emitting iridium(III) complexes for a dual barometric and temperature-sensitive paint**, *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 10857–10863.
- [145] S.M. Borisov, A.S. Vasylevska, C. Krause, O.S. Wolfbeis, **Composite luminescent material for dual sensing of oxygen and temperature**, *Adv. Funct. Mater.*, **2006**, 16, 1536–1542.
- [146] M.I.J. Stich, S. Nagl, O.S. Wolfbeis, U. Henne, M. Schaeferling, **A dual luminescent sensor material for simultaneous imaging of pressure and temperature on surfaces**, *Adv. Funct. Mater.*, **2008**, 18, 1399–1406.
- [147] L.H. Fischer, S.M. Borisov, M. Schaeferling, I. Klimant, O.S. Wolfbeis, **Dual sensing of pO₂ and temperature using a water-based and sprayable fluorescent paint**, *Analyst*, **2010**, 135, 1224–1229.

- [148] S. Nagl, M.I.J. Stich, M. Schäferling, O.S. Wolfbeis, **Method for simultaneous luminescence sensing of two species using optical probes of different decay time, and its application to an enzymatic reaction at varying temperature**, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2009**, 393, 1199–1207.
- [149] A.S. Kocincová, S. Nagl, S. Arain, C. Krause, S.M. Borisov, M. Arnold, O.S. Wolfbeis, **Multiplex bacterial growth monitoring in 24-well microplates using a dual optical sensor for dissolved oxygen and pH**, *Biotechnol. Bioeng.*, **2008**, 100, 430–438.
- [150] L. Li, D.R. Walt, **Dual-analyte fiber-optic sensor for the simultaneous and continuous measurement of glucose and oxygen**, *Anal. Chem.*, **1995**, 67, 3746–3752.
- [151] O.S. Wolfbeis, L.J. Weis, M.J.P. Leiner, W.E. Ziegler, **Fiber-optic fluorosensor for oxygen and carbon dioxide**, *Anal. Chem.*, **1988**, 60, 2028–2030.
- [152] S.M. Borisov, C. Krause, S. Arain, O.S. Wolfbeis, **Composite material for simultaneous and contactless luminescent sensing and imaging of oxygen and carbon dioxide**, *Adv. Mater.*, **2006**, 18, 1511–1516.
- [153] C.R. Schröder, L. Polerecky, I. Klimant, **Time-resolved pH/pO₂ mapping with luminescent hybrid sensors**, *Anal. Chem.*, **2007**, 79, 60–70.
- [154] M.I.J. Stich, M. Schaeferling, O.S. Wolfbeis, **Multicolor fluorescent and permeation-selective microbeads enable simultaneous sensing of pH, oxygen, and temperature**, *Adv. Mater.*, **2009**, 21, 2216–2220.
- [155] S.M. Borisov, R. Seifner, I. Klimant, **A novel planar optical sensor for simultaneous monitoring of oxygen, carbon dioxide, pH and temperature**, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2011**, 400, 2463–2474.
- [156] S.M. Borisov, I. Klimant, **New luminescent oxygen-sensing and temperature-sensing materials based on gadolinium(III) and europium(III) complexes embedded in an acridone-polystyrene conjugate**, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2012**, 404, 2797–2806.
- [157] T.-W. Sung, Y.-L. Lo, **Dual sensing of temperature and oxygen using PtTFPP-doped CdSe/SiO₂ core-shell nanoparticles**, *Sens. Actuat. B*, **2012**, 173, 406–413.
- [158] H. Lam, G. Rao, J. Loureiro, L. Tolosa, **Dual optical sensor for oxygen and temperature based on the combination of time domain and frequency domain techniques**, *Talanta*, **2011**, 84, 65–70.
- [159] K.J. Morris, M.S. Roach, W. Xu, J.N. Demas, B.A. DeGraff, **Luminescence lifetime standards for the nanosecond to microsecond range and oxygen quenching of ruthenium(II) complexes**, *Anal. Chem.*, **2007**, 79, 9310–9314.
- [160] S.M. Borisov, O.S. Wolfbeis, **Temperature-sensitive europium(III) probes and their use for simultaneous luminescent sensing of temperature and oxygen**, *Anal. Chem.*, **2006**, 78, 5094–5101.
- [161] M.E. Köse, A. Omar, C.A. Virgin, B.F. Carroll, K.S. Schanze, **Principal component analysis calibration method for dual-luminophore oxygen and temperature sensor films: Application to luminescence imaging**, *Langmuir*, **2005**, 21, 9110–9120.

- [162] M.E. Köse, B.F. Carroll, K.S. Schanze, ***Preparation and spectroscopic properties of multiluminophore luminescent oxygen and temperature sensor films***, *Langmuir*, **2005**, 21, 9121–9129.
- [163] M. Gouterman, J. Callis, L. Dalton, G. Khalil, Y. Mébarki, K.R. Cooper, M. Grenier, ***Dual luminophor pressure-sensitive paint: III. Application to automotive model testing***, *Meas. Sci. Technol.*, **2004**, 15, 1986–1994.
- [164] B. Zelelow, G.E. Khalil, G. Phelan, B. Carlson, M. Gouterman, J.B. Callis, L.R. Dalton, ***Dual luminophor pressure sensitive paint II. Lifetime based measurement of pressure and temperature***, *Sens. Actuat. B*, **2003**, 96, 304–314.
- [165] J. Hradil, C. Davis, K. Mongey, C. McDonagh, B.D. MacCraith, ***Temperature-corrected pressure-sensitive paint measurements using a single camera and a dual-lifetime approach***, *Meas. Sci. Technol.*, **2002**, 13, 1552–1557.
- [166] L.M. Coyle, M. Gouterman, ***Correcting lifetime measurements for temperature***, *Sens. Actuat. B*, **1999**, 61, 92–99.
- [167] B. Stevens, ***Instrument for determining oxygen quantities by measuring oxygen quenching of fluorescent radiation***, *US Pat.*, 3.612.866, **1971**.
- [168] E.D. Lee, T.C. Werner, W.R. Seitz, ***Luminescence ratio indicators for oxygen***, *Anal. Chem.*, **1987**, 59, 279–283.
- [169] G. Marriott, R.M. Clegg, D.J. Arndt-Jovin, T.M. Jovin, ***Time resolved imaging microscopy***, *Biophys. J.*, **1991**, 60, 1374–1387.
- [170] J. Kane, R. Martin, A. Perkovich, ***Ratiometric fluorescence method of making for measuring oxygen***, *US Pat.*, 5.728.422, **1998**.
- [171] I. Gryczynski, Z. Gryczynski, G. Rao, J.R. Lakowicz, ***Polarization-based oxygen sensor***, *Analyst*, **1999**, 124, 1041–1044.
- [172] L.M. Coyle, D. Chapman, G. Khalil, E. Schibli, M. Gouterman, ***Non-monotonic temperature dependence in molecular referenced pressure-sensitive paint (MR-PSP)***, *J. Lumin.*, **1999**, 82, 33–39.
- [173] H. Xu, J.W. Aylott, R. Kopelman, T.J. Miller, M.A. Philbert, ***A real-time ratiometric method for the determination of molecular oxygen inside living cells using sol–gel-based spherical optical nanosensors with applications to rat C6 glioma***, *Anal. Chem.*, **2001**, 73, 4124–4133.
- [174] H. Xu, J.W. Aylott, R. Kopelman, ***Fluorescent nano-PEBBLE sensors designed for intracellular glucose imaging***, *Analyst*, **2002**, 127, 1471–1477.
- [175] M.J. McShane, J. Quincy Brown, K.B. Guice, Y.M. Lvov, ***Polyelectrolyte microshells as carriers for fluorescent sensors: Loading and sensing properties of a ruthenium-based oxygen indicator***, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2002**, 2, 411–416.
- [176] G.T. John, I. Klimant, C. Wittmann, E. Heinzle, ***Integrated optical sensing of dissolved oxygen in microtiter plates: A novel tool for microbial cultivation***, *Biotechnol. Bioeng.*, **2003**, 81, 829–836.

- [177] X. Poteau, B. MacCraith, **A ratiometric sensor for dissolved oxygen in seawater**, *SPIE Proc., Opt. Photonics Technol. Appl.*, **2003**, 4876, 886–893.
- [178] Y.-E. Lee Koo, Y. Cao, R. Kopelman, S.M. Kao, M. Brasuel, M.A. Philbert, **Real-time measurements of dissolved oxygen inside live cells by organically modified silicate fluorescent nanosensors**, *Anal. Chem.*, **2004**, 76, 2498–2505.
- [179] Y. Cao, Y.-E. Lee Koo, R. Kopelman, **Poly(decyl methacrylate)-based fluorescent PEBBLE swarm nanosensors for measuring dissolved oxygen in biosamples**, *Analyst*, **2004**, 129, 745–750.
- [180] G. Khalil, M. Gouterman, S. Ching, C. Costin, L. Coyle, S. Gouin, E. Green, M. Sadilek, R. Wan, J. Yearyeon, B. Zelelow, **Synthesis and spectroscopic characterization of Ni, Zn, Pd and Pt tetra(pentafluorophenyl)porpholactone with comparisons to Mg, Zn, Y, Pd and Pt metal complexes of tetra(pentafluorophenyl)porphine**, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2002**, 6, 135–145.
- [181] J. Quincy Brown, R. Srivastava, M.J. McShane, **Encapsulation of glucose oxidase and an oxygen-quenched fluorophore in polyelectrolyte-coated calcium alginate microspheres as optical glucose sensor systems**, *Biosens. Bioelectron.*, **2005**, 21, 212–216.
- [182] C. Klein, R.H. Engler, U. Henne, W.E. Sachs, **Application of pressure-sensitive paint for determination of the pressure field and calculation of the forces and moments of models in a wind tunnel**, *Exp. Fluids*, **2005**, 39, 475–483.
- [183] K.B. Guice, M.E. Caldorera, M.J. McShane, **Nanoscale internally referenced oxygen sensors produced from self-assembled nanofilms on fluorescent nanoparticles**, *J. Biomed. Opt.*, **2005**, 10, 064031 (10 stron).
- [184] E.J. Park, K.R. Reid, W. Tang, R.T. Kennedy, R. Kopelman, **Ratiometric fiber optic sensors for the detection of inter- and intra-cellular dissolved oxygen**, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 2913–2919.
- [185] B.J. Basu, A. Thirumurugan, A.R. Dinesh, C. Anandan, K.S. Rajam, **Optical oxygen sensor coating based on the fluorescence quenching of a new pyrene derivative**, *Sens. Actuat. B*, **2005**, 104, 15–22.
- [186] S.H. Im, G.E. Khalil, J. Callis, B.H. Ahn, M. Gouterman, Y. Xia, **Synthesis of polystyrene beads loaded with dual luminophors for self-referenced oxygen sensing**, *Talanta*, **2005**, 67, 492–497.
- [187] Z. Cheng, C.A. Aspinwall, **Nanometre-sized molecular oxygen sensors prepared from polymer stabilized phospholipid vesicles**, *Analyst*, **2006**, 131, 236–243.
- [188] P.A.S. Jorge, M. Mayeh, R. Benrashid, P. Caldas, J.L. Santos, F. Farahi, **Applications of quantum dots in optical fiber luminescent oxygen sensors**, *Appl. Opt.*, **2006**, 45, 3760–3767.
- [189] J. Quincy Brown, M.J. McShane, **Modeling of spherical fluorescent glucose microsensor systems: Design of enzymatic smart tattoos**, *Biosens. Bioelectron.*, **2006**, 21, 1760–1769.

- [190] R.C. Evans, P. Douglas, J.A.G. Williams, D.L. Rochester, **A novel luminescence-based colorimetric oxygen sensor with a "traffic light" response**, *J. Fluoresc.*, **2006**, 16, 201–206.
- [191] S. Arain, G.T. John, C. Krause, J. Gerlach, O.S. Wolfbeis, I. Klimant, **Characterization of microtiterplates with integrated optical sensors for oxygen and pH, and their applications to enzyme activity screening, respirometry, and toxicological assays**, *Sens. Actuat. B*, **2006**, 113, 639–648.
- [192] E.W. Stein, P.S. Grant, H. Zhu, M.J. McShane, **Microscale enzymatic optical biosensors using mass transport limiting nanofilms. 1. Fabrication and characterization using glucose as a model analyte**, *Anal. Chem.*, **2007**, 79, 1339–1348.
- [193] R. Katoh, M. Nakamura, Y. Sasaki, A. Furube, T. Yokoyama, H. Nanjo, **Development of an oxygen sensor based on visual observation of luminescence color change**, *Chem. Lett.*, **2007**, 36, 1310–1311.
- [194] E.W. Stein, S. Singh, M.J. McShane, **Microscale enzymatic optical biosensors using mass transport limiting nanofilms. 2. Response modulation by varying analyte transport properties**, *Anal. Chem.*, **2008**, 80, 1408–1417.
- [195] P.A.S. Jorge, C. Maule, A.J. Silva, R. Benrashid, J.L. Santos, F. Farahi, **Dual sensing of oxygen and temperature using quantum dots and ruthenium complex**, *Anal. Chim. Acta*, **2008**, 606, 223–229.
- [196] X.-D. Wang, X. Chen, Z.-X. Xie, X.-R. Wang, **Reversible optical sensor strip for oxygen**, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 7450–7453.
- [197] C.-S. Chu, Y.-L. Lo, **Ratiometric fiber-optic oxygen sensors based on sol-gel matrix doped with metalloporphyrin and 7-amino-4-trifluoromethyl coumarin**, *Sens. Actuat. B*, **2008**, 134, 711–717.
- [198] R.C. Evans, P. Douglas, **Design and color response of colorimetric multilumophore oxygen sensors**, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2009**, 1, 1023–1030.
- [199] C. Wu, B. Bull, K. Christensen, J. McNeill, **Ratiometric single-nanoparticle oxygen sensors for biological imaging**, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 2741–2745.
- [200] M.A. Acosta, P. Ymele-Leki, Y.V. Kostov, J.B. Leach, **Fluorescent microparticles for sensing cell microenvironment oxygen levels within 3D scaffolds**, *Biomaterials*, **2009**, 30, 3068–3074.
- [201] G.-L. Law, R. Pal, L.O. Palsson, D. Parker, K.-L. Wong, **Responsive and reactive terbium complexes with an azaxanthone sensitiser and one naphthyl group: Applications in ratiometric oxygen sensing in vitro and in regioselective cell killing**, *Chem. Commun.*, **2009**, 7321–7323.
- [202] S.M. Borisov, I. Klimant, **Luminescent nanobeads for optical sensing and imaging of dissolved oxygen**, *Microchim. Acta*, **2009**, 164, 7–15.
- [203] P.J. Cywinski, A.J. Moro, S.E. Stanca, C. Biskup, G.J. Mohr, **Ratiometric porphyrin-based layers and nanoparticles for measuring oxygen in biosamples**, *Sens. Actuat. B*, **2009**, 135, 472–477.

- [204] X.-D. Wang, R.J. Meier, M. Link, O.S. Wolfbeis, **Photographing oxygen distribution**, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 4907–4909.
- [205] L. Liu, B. Li, R. Qin, H. Zhao, X. Ren, **Synthesis and characterization of new bifunctional nanocomposites possessing upconversion and oxygen-sensing properties**, *Nanotechnology*, **2010**, 21, 285701 (8 stron).
- [206] J. Napp, T. Behnke, L. Fischer, C. Würth, M. Wottawa, D.M. Katschinski, F. Alves, U. Resch-Genger, M. Schäferling, **Targeted luminescent near-infrared polymer-nanoprobes for in vivo imaging of tumor hypoxia**, *Anal. Chem.*, **2011**, 83, 9039–9046.
- [207] B.B. Collier, S. Singh, M. McShane, **Microparticle ratiometric oxygen sensors utilizing near-infrared emitting quantum dots**, *Analyst*, **2011**, 136, 962–967.
- [208] D.E. Achatz, R.J. Meier, L.H. Fischer, O.S. Wolfbeis, **Luminescent sensing of oxygen using a quenchable probe and upconverting nanoparticles**, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 260–263.
- [209] J.F. Lovell, A. Roxin, K.K. Ng, Q. Qi, J.D. McMullen, R.S. DaCosta, G. Zheng, **Porphyrin-cross-linked hydrogel for fluorescence-guided monitoring and surgical resection**, *Biomacromol.*, **2011**, 12, 3115–3118.
- [210] X.-D. Wang, H.H. Gorris, J.A. Stolwijk, R.J. Meier, D.B.M. Groegel, J. Wegener, O.S. Wolfbeis, **Self-referenced RGB colour imaging of intracellular oxygen**, *Chem. Sci.*, **2011**, 2, 901–906.
- [211] X.-D. Wang, T.-Y. Zhou, X.-H. Song, Y. Jiang, C.J. Yang, X. Chen, **Chameleon clothes for quantitative oxygen imaging**, *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 17651–17653.
- [212] M. Larsen, S.M. Borisov, B. Grunwald, I. Klimant, R.N. Glud, **A simple and inexpensive high resolution color ratiometric planar optode imaging approach: Application to oxygen and pH sensing**, *Limnol. Oceanogr. Meth.*, **2011**, 9, 348–360.
- [213] A.V. Kondrashina, R.I. Dmitriev, S.M. Borisov, I. Klimant, I. O'Brien, Y.M. Nolan, A.V. Zhdanov, D.B. Papkovsky, **A phosphorescent nanoparticle-based probe for sensing and imaging of (intra)cellular oxygen in multiple detection modalities**, *Adv. Funct. Mater.*, **2012**, 22, 4931–4939.
- [214] N.W. Choi, S.S. Verbridge, R.M. Williams, J. Chen, J.-Y. Kim, R. Schmehl, C.E. Farnum, W.R. Zipfel, C. Fischbach, A.D. Stroock, **Phosphorescent nanoparticles for quantitative measurements of oxygen profiles in vitro and in vivo**, *Biomaterials*, **2012**, 33, 2710–2722.
- [215] M.A. Acosta, M. Velasquez, K. Williams, J.M. Ross, J.B. Leach, **Fluorescent silica particles for monitoring oxygen levels in three-dimensional heterogeneous cellular structures**, *Biotechnol. Bioeng.*, **2012**, 109, 2663–2670.
- [216] L.H. Fischer, C. Karakus, R.J. Meier, N. Risch, O.S. Wolfbeis, E. Holder, M. Schäferling, **Referenced dual pressure- and temperature-sensitive paint for digital color camera read out**, *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 15706–15713.

- [217] X.-H. Wang, H.-S. Peng, H. Ding, F.-T. You, S.-H. Huang, F. Teng, B. Dong, H.-W. Song, ***Biocompatible fluorescent core-shell nanoparticles for ratiometric oxygen sensing***, *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 16066–16071.
- [218] M.V. Rigo, P. Geissinger, ***Crossed optical fiber sensor arrays for high-spatial-resolution sensing: Application to dissolved oxygen concentration measurements***, *J. Sens.*, **2012**, 2012, 464092 (10 stron).
- [219] X.-H. Wang, H.-S. Peng, Z. Chang, L.-L. Hou, F.-T. You, F. Teng, H.-W. Song, B. Dong, ***Synthesis of ratiometric fluorescent nanoparticles for sensing oxygen***, *Microchim. Acta*, **2012**, 178, 147–152.
- [220] D. Lambrechts, M. Roeflaers, G. Kerckhofs, S.J. Roberts, J. Hofkens, T. Van de Putte, H. Van Oosterwyck, J. Schrooten, ***Fluorescent oxygen sensitive microbead incorporation for measuring oxygen tension in cell aggregates***, *Biomaterials*, **2013**, 34, 922–929.
- [221] R.I. Dmitriev, A.V. Zhdanov, Y.M. Nolan, D.B. Papkovsky, ***Imaging of neurosphere oxygenation with phosphorescent probes***, *Biomaterials*, **2013**, 34, 9307–9317.
- [222] X.-L. Qi, S.-Y. Liu, R.-B. Lin, P.-Q. Liao, J.-W. Ye, Z. Lai, Y. Guan, X.-N. Cheng, J.-P. Zhang, X.-M. Chen, ***Phosphorescence doping in a flexible ultramicroporous framework for high and tunable oxygen sensing efficiency***, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 6864–6866.
- [223] C.M. Lemon, E. Karnas, M.G. Bawendi, D.G. Nocera, ***Two-photon oxygen sensing with quantum dot-porphyrin conjugates***, *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 10394–10406.
- [224] J.M. Ingram, C. Zhang, J. Xu, S.J. Schiff, ***FRET excited ratiometric oxygen sensing in living tissue***, *J. Neurosci. Meth.*, **2013**, 214, 45–51.
- [225] L. Wang, M.A. Acosta, J.B. Leach, R.L. Carrier, ***Spatially monitoring oxygen level in 3D microfabricated cell culture systems using optical oxygen sensing beads***, *Lab Chip*, **2013**, 13, 1586–1592.
- [226] J. Hofmann, R.J. Meier, A. Mahnke, V. Schatz, F. Brackmann, R. Trollmann, C. Bogdan, G. Liebsch, X.-D. Wang, O.S. Wolfbeis, J. Jantsch, ***Ratiometric luminescence 2D in vivo imaging and monitoring of mouse skin oxygenation***, *Methods Appl. Fluoresc.*, **2013**, 1, 045002 (9 stron).
- [227] R.J. Meier, L.H. Fischer, O.S. Wolfbeis, M. Schäferling, ***Referenced luminescent sensing and imaging with digital color cameras: A comparative study***, *Sens. Actuat. B*, **2013**, 177, 500–506.
- [228] X. Yang, Y. Zheng, S. Luo, Y. Liu, L. Yuan, ***Microfluidic in-fiber oxygen sensor derives from a capillary optical fiber with a ring-shaped waveguide***, *Sens. Actuat. B*, **2013**, 182, 571–575.
- [229] J. Liu, Y. Liu, W. Bu, J. Bu, Y. Sun, J. Du, J. Shi, ***Ultrasensitive nanosensors based on upconversion nanoparticles for selective hypoxia imaging in vivo upon near-infrared excitation***, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 9701–9709.
- [230] D. Hara, H. Komatsu, A. Son, S.-I. Nishimoto, K. Tanabe, ***Water-soluble phosphorescent ruthenium complex with a fluorescent coumarin unit for ratiometric sensing of oxygen levels in living cells***, *Bioconjugate Chem.*, **2015**, 26, 645–649.

- [231] R.I. Dmitriev, S.M. Borisov, A.V. Kondrashina, J.M.P. Pakan, U. Anilkumar, J.H.M. Prehn, A.V. Zhdanov, K.W. McDermott, I. Klimant, D.B. Papkovsky, ***Imaging oxygen in neural cell and tissue models by means of anionic cell-permeable phosphorescent nanoparticles***, *Cell. Mol. Life Sci.*, **2015**, 72, 367–381.
- [232] C.-S. Chu, C.-Y. Chuang, ***Ratiometric optical fiber dissolved oxygen sensor based on metalloporphyrin and CdSe quantum dots embedded in sol-gel matrix***, *J. Lumin.*, **2015**, 167, 114–119.
- [233] H. Zhao, L. Zang, H. Zhao, Y. Zhang, Y. Zheng, Z. Zhang, W. Cao, ***Oxygen sensing properties of gadolinium labeled hematoporphyrin monomethyl ether based on filter paper***, *Sens. Actuat. B*, **2015**, 206, 351–356.
- [234] L. Zang, H. Zhao, J. Hua, F. Qin, Y. Zheng, Z. Zhang, W. Cao, ***Ratiometric oxygen sensing using the tunable ratio of phosphorescence to fluorescence emissions from gadolinium porphyrin and porphyrin***, *J. Lumin.*, **2017**, 183, 452–457.
- [235] S.M. Klainer, K. Goswami, ***Method of self-compensating a fiber optic chemical sensor***, *US Pat.*, 5.094.958, **1992**.
- [236] G. Allen, S. Diego, H.K. Hui, L. Niguel, A. Gottlieb, S. Francisco, ***Method and material for measurement of oxygen concentration***, *US Pat.*, 5.094.959, **1992**.
- [237] S.P. Kaiwar, A. Vodacek, N.V. Blough, R.S. Pilato, ***Excited state properties of quinoxaline-substituted platinum 1,2-enedithiolates***, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 3311–3316.
- [238] S.P. Kaiwar, A. Vodacek, N.V. Blough, R.S. Pilato, ***Protonation-state-dependent luminescence and excited-state electron-transfer reactions of 2- and 4-pyridine(-ium)-substituted metallo-1,2-enedithiolates***, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 9211–9214.
- [239] Y. Kostov, P. Harms, R.S. Pilato, G. Rao, ***Ratiometric oxygen sensing: Detection of dual-emission ratio through a single emission filter***, *Analyst*, **2000**, 125, 1175–1178.
- [240] Y. Kostov, K.A. Van Houten, P. Harms, R.S. Pilato, G. Rao, ***Unique oxygen analyzer combining a dual emission probe and a low-cost solid-state ratiometric fluorometer***, *Appl. Spectrosc.*, **2000**, 54, 864–868.
- [241] K.A. Van Houten, K.A. Walters, K.S. Schanze, R.S. Pilato, ***Study of the heterocyclic-substituted platinum-1,2-enedithiolate ³ILCT excited states by transient absorption spectroscopy***, *J. Fluoresc.*, **2000**, 10, 35–40.
- [242] Y. Kostov, Z. Gryczynski, G. Rao, ***Polarization oxygen sensor: A template for a class of fluorescence-based sensors***, *Anal. Chem.*, **2002**, 74, 2167–2171.
- [243] G. Knor, A. Strasser, ***Coexisting intraligand fluorescence and phosphorescence of hafnium(IV) and thorium(IV) porphyrin complexes in solution***, *Inorg. Chem. Commun.*, **2002**, 5, 993–995.
- [244] Y. Kostov, G. Rao, ***Ratio measurements in oxygen determinations: Wavelength ratiometry, lifetime discrimination, and polarization detection***, *Sens. Actuat. B*, **2003**, 90, 139–142.
- [245] R.S. Pilato, N.V. Blough, K. Van Houten, D.C. Heath, ***Platinum complex dioxygen sensors***, *US Pat.*, 6.610.848, **2003**.

- [246] H. Hochreiner, I. Sánchez-Barragán, J.M. Costa-Fernández, A. Sanz-Medel, **Dual emission probe for luminescence oxygen sensing: A critical comparison between intensity, lifetime and ratiometric measurements**, *Talanta*, **2005**, 66, 611–618.
- [247] M. Valledor, J.C. Campo, I. Sánchez-Barragán, J.C. Viera, J.M. Costa-Fernández, A. Sanz-Medel, **Luminescent ratiometric method in the frequency domain with dual phase-shift measurements: Application to oxygen sensing**, *Sens. Actuat. B*, **2006**, 117, 266–273.
- [248] G. Zhang, J. Chen, S.J. Payne, S.E. Kooi, J.N. Demas, C.L. Fraser, **Multi-emissive difluoroboron dibenzoylmethane polylactide exhibiting intense fluorescence and oxygen-sensitive room-temperature phosphorescence**, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 8942–8943.
- [249] A. Pfister, G. Zhang, J. Zareno, A.F. Horwitz, C.L. Fraser, **Boron polylactide nanoparticles exhibiting fluorescence and phosphorescence in aqueous medium**, *ACS Nano*, **2008**, 2, 1252–1258.
- [250] E.J. McLaurin, A.B. Greytak, M.G. Bawendi, D.G. Nocera, **Two-photon absorbing nanocrystal sensors for ratiometric detection of oxygen**, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 12994–13001.
- [251] M. Valledor, J.C. Campo, F. Ferrero, I. Sánchez-Barragán, J.M. Costa-Fernández, A. Sanz-Medel, **A critical comparison between two different ratiometric techniques for optical luminescence sensing**, *Sens. Actuat. B*, **2009**, 139, 237–244.
- [252] F.R. Kersey, G. Zhang, G.M. Palmer, M.W. Dewhirst, C.L. Fraser, **Stereocomplexed poly(lactic acid)–poly(ethylene glycol) nanoparticles with dual-emissive boron dyes for tumor accumulation**, *ACS Nano*, **2010**, 4, 4989–4996.
- [253] W. Wu, W. Wu, S. Ji, H. Guo, P. Song, K. Han, L. Chi, J. Shao, J. Zhao, **Tuning the emission properties of cyclometalated platinum(II) complexes by intramolecular electron-sink/arylethynylated ligands and its application for enhanced luminescent oxygen sensing**, *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, 9775–9786.
- [254] S.J. Payne, G. Zhang, J.N. Demas, C.L. Fraser, B.A. DeGraff, **Laser phosphoroscope and applications to room-temperature phosphorescence**, *Appl. Spectrosc.*, **2011**, 65, 1321–1324.
- [255] M. Amelia, A. Lavie-Cambot, N.D. McClenaghan, A. Credi, **A ratiometric luminescent oxygen sensor based on a chemically functionalized quantum dot**, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 325–327.
- [256] Y. Liu, H. Guo, J. Zhao, **Ratiometric luminescent molecular oxygen sensors based on uni-luminophores of C^N Pt(II)(acac) complexes that show intense visible-light absorption and balanced fluorescence/phosphorescence dual emission**, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 11471–11473.
- [257] T. Yoshihara, Y. Yamaguchi, M. Hosaka, T. Takeuchi, S. Tobita, **Ratiometric molecular sensor for monitoring oxygen levels in living cells**, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 4148–4151.

- [258] X. Liu, W. Sun, L. Zou, Z. Xie, X. Li, C. Lu, L. Wang, Y. Cheng, **Neutral cuprous complexes as ratiometric oxygen gas sensors**, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 1312–1319.
- [259] H. Xiang, L. Zhou, Y. Feng, J. Cheng, D. Wu, X. Zhou, **Tunable fluorescent/phosphorescent platinum(II) porphyrin–fluorene copolymers for ratiometric dual emissive oxygen sensing**, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 5208–5212.
- [260] H. Shi, X. Ma, Q. Zhao, B. Liu, Q. Qu, Z. An, Y. Zhao, W. Huang, **Ultrasmall phosphorescent polymer dots for ratiometric oxygen sensing and photodynamic cancer therapy**, *Adv. Funct. Mater.*, **2014**, 24, 4823–4830.
- [261] J. Samonina-Kosicka, C.A. DeRosa, W.A. Morris, Z. Fan, C.L. Fraser, **Dual-emissive difluoroboron naphthyl-phenyl β -diketonate polylactide materials: Effects of heavy atom placement and polymer molecular weight**, *Macromolecules*, **2014**, 47, 3736–3746.
- [262] P. Wang, F. Qin, L. Wang, F. Li, Y. Zheng, Y. Song, Z. Zhang, W. Cao, **Luminescence and photosensitivity of gadolinium labeled hematoporphyrin monomethyl ether**, *Opt. Express*, **2014**, 22, 2414–2422.
- [263] C.A. DeRosa, C. Kerr, Z. Fan, M. Kolpaczynska, A.S. Mathew, R.E. Evans, G. Zhang, C.L. Fraser, **Tailoring oxygen sensitivity with halide substitution in difluoroboron dibenzoylmethane polylactide materials**, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, 7, 23633–23643.
- [264] A. Martin, A. Byrne, C. Dolan, R.J. Forster, T.E. Keyes, **Solvent switchable dual emission from a bichromophoric ruthenium-BODIPY complex**, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 15839–15841.
- [265] B. Kalota, M. Tsvirko, **Fluorescence and phosphorescence of lutetium(III) and gadolinium(III) porphyrins for the intraratiometric oxygen sensing**, *Chem. Phys. Lett.*, **2015**, 634, 188–193.
- [266] Q. Zhao, X. Zhou, T. Cao, K.Y. Zhang, L. Yang, S. Liu, H. Liang, H. Yang, F. Li, W. Huang, **Fluorescent/phosphorescent dual-emissive conjugated polymer dots for hypoxia bioimaging**, *Chem. Sci.*, **2015**, 6, 1825–1831.
- [267] T.J. Sørensen, A.M. Kenwright, S. Faulkner, **Bimetallic lanthanide complexes that display a ratiometric response to oxygen concentrations**, *Chem. Sci.*, **2015**, 6, 2054–2059.
- [268] J. Samonina-Kosicka, D.H. Weitzel, C.L. Hofmann, H. Hendargo, G. Hanna, M.W. Dewhirst, G.M. Palmer, C.L. Fraser, **Luminescent difluoroboron β -diketonate PEG-PLA oxygen nanosensors for tumor imaging**, *Macromol. Rapid Commun.*, **2015**, 36, 694–699.
- [269] C.A. DeRosa, J. Samonina-Kosicka, Z. Fan, H.C. Hendargo, D.H. Weitzel, G.M. Palmer, C.L. Fraser, **Oxygen sensing difluoroboron dinaphthoylmethane polylactide**, *Macromolecules*, **2015**, 48, 2967–2977.
- [270] X. Zheng, X. Wang, H. Mao, W. Wu, B. Liu, X. Jiang, **Hypoxia-specific ultrasensitive detection of tumours and cancer cells in vivo**, *Nature Commun.*, **2015**, 6, 5834 (12 stron).
- [271] H. Sun, J. Zhang, K.Y. Zhang, S. Liu, H. Liang, W. Lv, W. Qiao, X. Liu, T. Yang, Q. Zhao, W. Huang, **Development of two-channel phosphorescent core-shell nanoprobe for ratiometric and time-resolved luminescence imaging of intracellular oxygen levels**, *Part. Part. Syst. Charact.*, **2015**, 32, 48–53.

- [272] T. Yoshihara, S. Murayama, S. Tobita, ***Ratiometric molecular probes based on dual emission of a blue fluorescent coumarin and a red phosphorescent cationic iridium(III) complex for intracellular oxygen sensing***, *Sensors*, **2015**, 15, 13503–13521.
- [273] L. Zang, H. Zhao, J. Hua, F. Qin, Y. Zheng, Z. Zhang, W. Cao, ***Ratiometric dissolved oxygen sensitive indicator based on lutetium labeled hematoporphyrin monomethyl ether with balanced phosphorescence and fluorescence dual emission***, *Sens. Actuat. B*, **2016**, 231, 539–546.
- [274] A.P. Demchenko, ***The problem of self-calibration of fluorescence signal in microscale sensor systems***, *Lab Chip*, **2005**, 5, 1210–1223.
- [275] G.E. Khalil, E.K. Thompson, M. Gouterman, J.B. Callis, L.R. Dalton, N.J. Turro, S. Jockusch, ***NIR luminescence of gadolinium porphyrin complexes***, *Chem. Phys. Lett.*, **2007**, 435, 45–49.
- [276] G.H. Dieke, H.M. Crosswhite, ***The spectra of the doubly and triply ionized rare earths***, *Appl. Opt.*, **1963**, 2, 675–686.
- [277] K.N. Solovyov, M.P. Tsvirko, T.F. Kachura, ***Внутримолекулярная миграция энергии в комплексах лантаноидов с порфиринами***, *Opt. Spektrosk.*, **1976**, 40, 684–690.
- [278] V.E. Pyatosin, M.P. Tsvirko, ***Излучательная и безызлучательная дезактивация нижнего триплетного состояния комплексов порфиринов с лантаноидами***, *Opt. Spektrosk.*, **1991**, 70, 379–383.
- [279] M.P. Tsvirko, G.F. Stelmakh, V.E. Pyatosin, K.N. Solovyov, T.F. Kachura, A.S. Piskarskas, R.A. Gadonas, ***Fast electronic relaxation in lanthanide porphyrins***, *Chem. Phys.*, **1986**, 106, 467–476.
- [280] J.M. Vanderkooi, G. Maniara, T.J. Green, D.F. Wilson, ***An optical method for measurement of dioxygen concentration based upon quenching of phosphorescence***, *J. Biol. Chem.*, **1987**, 262, 5476–5482.
- [281] E.G. Ermolina, R.T. Kuznetsova, T.A. Solodova, T.N. Kopylova, N.N. Semenishyn, N.V. Rusakova, T.A. Ageeva, S.A. Kuvshinova, ***Tetraphenylporphyrin lanthanide complexes as new optical sensor media for oxygen determination***, *AMA Conf.*, **2013**, 772–774.
- [282] E.G. Ermolina, R.T. Kuznetsova, T.A. Ageeva, N.N. Semenishyn, ***Полимерные плёнки лантанидпорфиринов как агенты оптической сенсорики кислорода***, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Fizika*, **2012**, 55, 100–101.
- [283] H. Zhao, L. Zang, L. Wang, F. Qin, Z. Zhang, W. Cao, ***Luminescence ratiometric oxygen sensor based on gadolinium labeled porphyrin and filter paper***, *Sens. Actuat. B*, **2015**, 215, 405–411.
- [284] H. Zhao, L. Zang, F. Qin, P. Wang, H. Zhao, Z. Zhang, W. Cao, ***Nonlinear phosphorescence quenching mechanism of gadolinium labeled porphyrin by oxygen on filter paper***, *J. Photochem. Photobiol. A*, **2016**, 316, 7–11.
- [285] L. Zang, H. Zhao, J. Hua, F. Qin, Y. Zheng, Z. Zhang, W. Cao, ***Effect of imidazole on the enhancement of gadolinium-porphyrin phosphorescence at room temperature***, *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 16889–16895.

- [286] L. Zang, H. Zhao, J. Hua, W. Cao, F. Qin, J. Yao, Y. Tian, Y. Zheng, Z. Zhang, **Comparison study on the influence of the central metal ions in palladium(II)- and gadolinium(III)-porphyrins for phosphorescence-based oxygen sensing**, *J. Mater. Chem. C*, **2016**, 4, 9581–9587.
- [287] L. Zang, H. Zhao, J. Hua, F. Qin, Y. Zheng, Z. Zhang, W. Cao, **Water-soluble gadolinium porphyrin as a multifunctional theranostic agent: Phosphorescence-based oxygen sensing and photosensitivity**, *Dyes Pigm.*, **2017**, 142, 465–471.
- [288] B. Kalota, M. Tsvirko, **Molecular π - π fluorescence and phosphorescence of lutetium(III) and gadolinium(III) porphyrins**, *Symposium on Photoactive Synthetic Materials & PhoBiA Annual Nanophotonics International Conference (SPASM & PANIC 5th ed.)*, Wrocław, 27–30.04.2014, s. 102.
- [289] K.S. Schanze, J.R. Reynolds, J.M. Boncella, B.S. Harrison, T.J. Foley, M. Bouguettaya, T.-S. Kang, **Near-infrared organic light emitting diodes**, *Synth. Met.*, **2003**, 137, 1013–1014.
- [290] A. Beeby, R.S. Dickins, S. FitzGerald, L.J. Govenlock, C.L. Maupin, D. Parker, J.P. Riehl, G. Siligardi, J.A.G. Williams, **Porphyrin sensitization of circularly polarised near-IR lanthanide luminescence: Enhanced emission with nucleic acid binding**, *Chem. Commun.*, **2000**, 1183–1184.
- [291] J.B. Oh, Y.H. Kim, M.K. Nah, H.K. Kim, **Inert and stable erbium(III)-cored complexes based on metalloporphyrins bearing aryl-ether dendron for optical amplification: Synthesis and emission enhancement**, *J. Lumin.*, **2005**, 111, 255–264.
- [292] M.-K. Nah, J.B. Oh, H.K. Kim, K.-H. Choi, Y.-R. Kim, J.-G. Kang, **Photophysical properties and energy transfer pathway of Er(III) complexes with Pt-porphyrin and terpyridine ligands**, *J. Phys. Chem.*, **2007**, 111, 6157–6164.
- [293] F. Eckes, V. Bulach, A. Guenet, C.A. Strassert, L. De Cola, M.W. Hosseini, **Sensitization of the NIR emission of Nd(III) by the $\alpha 4$ atropoisomer of a meso-tetraphenyl porphyrin bearing four 8-hydroxyquinolinylamide chelates**, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 619–621.
- [294] A. Guenet, F. Eckes, V. Bulach, C.A. Strassert, L. De Cola, M.W. Hosseini, **Sensitisation of the near-infrared emission of Nd^{III} from the singlet state of porphyrins bearing four 8-hydroxyquinolinylamide chelates**, *Chem. Phys. Chem.*, **2012**, 13, 3163–3171.
- [295] C.J. Schaverien, A.G. Orpen, **Chemistry of (octaethylporphyrinato)lutetium and -yttrium complexes: Synthesis and reactivity of (OEP)MX derivatives and the selective activation of O₂ by (OEP)Y(μ -Me)₂AlMe₂**, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 4968–4978.
- [296] W.-K. Wong, L. Zhang, F. Xue, T.C.W. Mak, **Synthesis, characterization and crystal structures of neutral mono- and di-nuclear lanthanide(III) porphyrinate complexes**, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 3053–3062.
- [297] W.-K. Wong, A. Hou, J. Guo, H. He, L. Zhang, W.-Y. Wong, K.-F. Li, K.-W. Cheah, F. Xue, T.C.W. Mak, **Synthesis, structure and near-infrared luminescence of neutral 3d-4f bi-metallic monoporphyrinate complexes**, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 3092–3098.

- [298] T.J. Foley, B.S. Harrison, A.S. Knefely, K.A. Abboud, J.R. Reynolds, K.S. Schanze, J.M. Boncella, ***Facile preparation and photophysics of near-infrared luminescent lanthanide(III) monoporphyrinate complexes***, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 5023–5032.
- [299] H. He, ***Near-infrared emitting lanthanide complexes of porphyrin and BODIPY dyes***, *Coord. Chem. Rev.*, **2014**, 273-274, 87–89.
- [300] J.J. Burmeister, M.A. Arnold, G.W. Small, ***Noninvasive blood glucose measurements by near-infrared transmission spectroscopy across human tongues***, *Diabetes Technol. Ther.*, **2000**, 2, 5–16.
- [301] M.H.V. Werts, R.H. Woudenberg, P.G. Emmerink, R. van Gassel, J.W. Hofstraat, J.W. Verhoeven, ***A near-infrared luminescent label based on Yb^{III} ions and its application in a fluoroimmunoassay***, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 4542–4544.
- [302] W.D. Horrocks Jr., R.F. Venteicher, C.A. Spilburg, B.L. Vallee, ***Lanthanide porphyrin probes of heme proteins. Insertion of ytterbium(III)mesoporphyrin IX into apomyoglobin***, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **1975**, 64, 317–322.
- [303] B.S. Harrison, T.J. Foley, M. Bouguettaya, J.M. Boncella, J.R. Reynolds, K.S. Schanze, J. Shim, P.H. Holloway, G. Padmanaban, S. Ramakrishnan, ***Near-infrared electroluminescence from conjugated polymer/lanthanide porphyrin blends***, *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, 79, 3770–3772.
- [304] W.D. Horrocks Jr., C.-P. Wong, ***Lanthanide porphyrin complexes. Evaluation of nuclear magnetic resonance dipolar probe and shift reagent capabilities***, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 7157–7162.
- [305] C.-W. Chen, J.S. Cohen, C.E. Myers, M. Sohn, ***Paramagnetic metalloporphyrins as potential contrast agents in NMR imaging***, *FEBS Lett.*, **1984**, 168, 70–74.
- [306] L.A. Martarano, C.-P. Wong, W.D. Horrocks Jr., A.M. Ponte Goncalves, ***Luminescence of yttrium(III), lutetium(III), and thorium(IV) porphyrin complexes***, *J. Phys. Chem.*, **1976**, 80, 2389–2393.
- [307] S.A. Vinogradov, D.F. Wilson, ***Extended porphyrins. New IR phosphors for oxygen measurements***, *Adv. Exp. Med. Biol.*, **1997**, 411, 597–603.
- [308] H. He, A.G. Sykes, D. Galipeau, S.W. Ng, M. Ropp, ***Crystallography and photoluminescence properties of β -diketonate monoporphyrinate ytterbium(III) complexes***, *Inorg. Chem. Commun.*, **2008**, 11, 1051–1053.
- [309] C.-P. Wong, G. Bisset, ***[5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato(2-)] lanthanides and some [5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato(2-)] actinides***, *Inorg. Synth.*, **1983**, 22, 156–162.
- [310] M. Yu, L.-X. Yu, W.-P. Jian, W.-S. Yang, G.-F. Liu, ***Synthesis and properties of lanthanide hydroxy-meso-tetra(p-chlorophenyl)porphyrin complexes***, *Chem. Res. Chin. Univ.*, **2004**, 20, 807–809.
- [311] M. Gouterman, C.D. Schumaker, T.S. Srivastava, T. Yonetani, ***Absorption and luminescence of yttrium and lanthanide octaethylporphyrin complexes***, *Chem. Phys. Lett.*, **1976**, 40, 456–461.

- [312] T.S. Srivastava, **Lanthanide octaethylporphyrins: Preparation, association, and interaction with axial ligands**, *Bioinorg. Chem.*, **1978**, 8, 61–76.
- [313] I.K. Shushkevich, S.S. Dvornikov, T.F. Kachura, K.N. Solov'ev, **Spectral luminescence properties of porphyrin complexes of neodymium and ytterbium**, *J. Appl. Spectrosc.*, **1981**, 35, 1109–1113.
- [314] W.-K. Wong, X. Zhu, W.-Y. Wong, **Synthesis, structure, reactivity and photoluminescence of lanthanide(III) monoporphyrinate complexes**, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, 251, 2386–2399.
- [315] N. André, T.B. Jensen, R. Scopelliti, D. Imbert, M. Elhabiri, G. Hopfgartner, C. Piguet, J.-C.G. Bünzli, **Supramolecular recognition of heteropairs of lanthanide ions: A step toward self-assembled bifunctional probes**, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 515–529.
- [316] M.M. Ayhan, A. Singh, C. Hirel, A.G. Gürek, V. Ahsen, E. Jeanneau, I. Ledoux-Rak, J. Zyss, C. Andraud, Y. Bretonnière, **ABAB Homoleptic bis(phthalocyaninato)lutetium(III) complex: Toward the real octupolar cube and giant quadratic hyperpolarizability**, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 3655–3658.
- [317] J.-H. Fuhrhop, K.M. Smith, **Laboratory methods** [w:] **Porphyrins and metalloporphyrins**, K.M. Smith (red.), Elsevier, Amsterdam, **1975**, s. 757–861.
- [318] K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guillard (red.), **Handbook of porphyrin science**, vol. 1–25, World Scientific Publ. Co., New Jersey, London, Singapore, Beijing, Shanghai, Hong Kong, Taipei, Chennai, **2010–2012**.
- [319] S. Ostrowski, A. Mikus, Y.K. Shim, J.-C. Lee, E.-Y. Seo, K.-I. Lee, M. Olejnik, **On selective functionalization of meso-tetraphenylporphyrin derivatives by vicarious nucleophilic substitution of hydrogen**, *Heterocycles*, **2002**, 57, 1615–1626.
- [320] S. Ostrowski, D. Szerszeń, M. Ryszczuk, **Electrophilic nitration of meso-tetraarylporphyrin complexes at the β -pyrrolic position**, *Synthesis*, **2005**, 819–823.
- [321] S. Ostrowski, A.M. Raczko, **Selective double functionalization of meso-tetraphenylporphyrin complexes on the same pyrrole unit by tandem electrophilic/nucleophilic aromatic substitution**, *Helv. Chim. Acta*, **2005**, 88, 974–978.
- [322] P. Wyrębek, S. Ostrowski, **Synthesis of some β -nitro-meso-tetraphenylporphyrin derivatives**, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2007**, 11, 822–828.
- [323] S. Ostrowski, S. Grzyb, **Direct β -amination reaction in porphyrin systems – a simple route to compounds containing two nitrogen substituents at both β -positions of the same pyrrole unit**, *Tetrahedron Lett.*, **2012**, 53, 6355–6357.
- [324] W.D. Horrocks Jr., E.G. Hove, **Water-soluble lanthanide porphyrins: Shift reagents for aqueous solution**, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 4386–4392.
- [325] M.P. Tsvirko, T.F. Kachura, **Routes for the deactivation of the excited state of the ytterbium ion in porphyrin complexes of ytterbium**, *J. Appl. Spectrosc.*, **1975**, 23, 1527–1528.
- [326] N.N. Semenishyn, N.V. Rusakova, A.V. Mazepa, Y.V. Korovin, **Synthesis of ditopic porphyrins and lanthanide complexes on their basis: Luminescent features**, *Macroheterocycles*, **2009**, 2, 57–59.

- [327] H. Zhao, L. Zang, C. Guo, **Influence of lanthanide ion energy levels on luminescence of corresponding metalloporphyrins**, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, 19, 7728–7732.
- [328] Z. Valicsek, O. Horváth, **Application of the electronic spectra of porphyrins for analytical purposes: The effects of metal ions and structural distortions**, *Microchem. J.*, **2013**, 107, 47–62.
- [329] R. Wiglusz, J. Legendziewicz, A. Graczyk, S. Radzki, P. Gawryszewska, J. Sokolnicki, **Spectroscopic properties of porphyrins and effect of lanthanide ions on their luminescence efficiency**, *J. Alloys Comp.*, **2004**, 380, 396–404.
- [330] S. Radzki, J. Legendziewicz, J. Sokolnicki, R. Wiglusz, **Spectroscopic investigation of Tb(III) porphyrin in solid and solutions**, *J. Alloys Compd.*, **2000**, 300-301, 439–442.
- [331] R. Pizzoferrato, R. Francini, S. Pietrantonio, R. Paolesse, F. Mandoj, A. Monguzzi, F. Meinardi, **Effects of progressive halogen substitution on the photoluminescence properties of an erbium–porphyrin complex**, *J. Phys. Chem. A*, **2010**, 114, 4163–4168.
- [332] E.-J. Kim, P. Kim, C.-H. Lee, J. Sung, H. Yoon, D. Kim, W.-D. Jang, **Synthesis of stable monoporphyrinate lanthanide(III) complexes without ancillary ligands**, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 5611–5613.
- [333] T. Zhang, R. Lan, C.-F. Chan, G.-L. Law, W.-K. Wong, K.-L. Wong, **In vivo selective cancer-tracking gadolinium eradicator as new-generation photodynamic therapy agent**, *PNAS*, **2014**, 111, E5492 (6 stron).
- [334] M.P. Tsvirko, K.N. Solovyov, A.T. Gradyushko, S.S. Dvornikov, **Фосфоресценция свободных оснований порфиринов и их комплексов с легкими металлами**, *Opt. Spektrosk.*, **1975**, 38, 705–713.
- [335] M. Gouterman, L.K. Hanson, G.E. Khalil, J.W. Buchler, K. Rohbock, D. Dolphin, **Porphyrins. XXXI. Chemical properties and electronic spectra of d^0 transition-metal complexes**, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 3142–3149.
- [336] M. Gouterman, F.P. Schwarz, P.D. Smith, D. Dolphin, **Porphyrins. XXVII. Spin-orbit coupling and luminescence of group IV complexes**, *J. Chem. Phys.*, **1973**, 59, 676–690.
- [337] D. Eastwood, M. Gouterman, **Porphyrins. XVIII. Luminescence of (Co), (Ni), Pd, Pt complexes**, *J. Mol. Spectrosc.*, **1970**, 35, 359–375.
- [338] S. Faure, C. Stern, R. Guillard, P.D. Harvey, **Synthesis and photophysical properties of meso-substituted bisporphyrins: Comparative study of phosphorescence quenching for dioxygen sensing**, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 9232–9241.
- [339] S.I. Klink, P. Oude Alink, L. Grave, F.G.A. Peters, J.W. Hofstraat, F. Geurts, F.C.J.M. van Veggel, **Fluorescent dyes as efficient photosensitizers for near-infrared Nd^{3+} emission**, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2001**, 363–372.
- [340] Y. Amao, T. Miyashita, I. Okura, **Metalloporphyrins immobilized in styrene-trifluoroethylmethacrylate copolymer film as an optical oxygen sensing probe**, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2001**, 5, 433–438.
- [341] K. Kalyanasundaram, **Photochemistry of polypyridine and porphyrin complexes**, Academic Press, New York, **1992**, s. 500.

- [342] P. Hartmann, W. Trettnak, **Effects of polymer matrices on calibration functions of luminescent oxygen sensors based on porphyrin ketone complexes**, *Anal. Chem.*, **1996**, 68, 2615–2620.
- [343] P.J. Spellane, M. Gouterman, A. Antipas, S. Kim, Y.C. Liu, **Porphyrins. 40. Electronic spectra and four-orbital energies of free-base, zinc, copper, and palladium tetrakis-(perfluorophenyl)porphyrins**, *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 386–391.
- [344] J. Aaviksoo, A. Freiberg, S. Savikhin, G.F. Stelmakh, M.P. Tsvirko, **Picosecond fluorescence study of the lifetimes of metalloporphyrin S_1 and S_2 states**, *Chem. Phys. Lett.*, **1984**, 111, 275–278.
- [345] A. Beeby, R.S. Dickins, S. Faulkner, D. Parker, J.A.G. Williams, **Luminescence from ytterbium(III) and its complexes in solution**, *Chem. Commun.*, **1997**, 1401–1402.
- [346] W.D. Horrocks Jr., J.P. Bolender, W.D. Smith, R.M. Supkowski, **Photosensitized near infrared luminescence of ytterbium(III) in proteins and complexes occurs via an internal redox process**, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 5972–5973.
- [347] S.I. Klink, G.A. Hebbink, L. Grave, F.C.J.M. van Veggel, D.N. Reinhoudt, L.H. Slooff, A. Polman, J.W. Hofstraat, **Sensitized near-infrared luminescence from polydentate tri-phenylene-functionalized Nd^{3+} , Yb^{3+} , and Er^{3+} complexes**, *J. Appl. Phys.*, **1999**, 86, 1181–1185.
- [348] M.I. Gaiduk, V.V. Grigoryants, A.F. Mironov, V.D. Rumyantseva, V.I. Chissov, G.M. Sukhin, **Fibre-laser IR luminescence diagnostics of malignant tumours using rare earth porphyrins**, *J. Photochem. Photobiol. B*, **1990**, 7, 15–20.
- [349] M.H.V. Werts, J.W. Verhoeven, J.W. Hofstraat, **Efficient visible light sensitization of water-soluble near-infrared luminescent lanthanide complexes**, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2000**, 433–439.
- [350] M.H.V. Werts, J.W. Hofstraat, F.A.J. Geurts, J.W. Verhoeven, **Fluorescein and eosin as sensitizing chromophores in near-infrared luminescent ytterbium(III), neodymium(III) and erbium(III) chelates**, *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, 276, 196–201.
- [351] S.I. Klink, H. Keizer, F.C.J.M. van Veggel, **Transition metal complexes as photosensitizers for near-infrared lanthanide luminescence**, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 4319–4321.
- [352] S.-K. Lee, I. Okura, **Photostable optical oxygen sensing material: Platinum tetrakis-(pentafluorophenyl)porphyrin immobilized in polystyrene**, *Anal. Commun.*, **1997**, 34, 185–188.
- [353] C.-Y. Liu, H.-L. Pan, H. Tang, M.A. Fox, A.J. Bard, **Effect of structural order on the dark current and photocurrent in zinc octakis(β -decoxyethyl)porphyrin thin-layer cells**, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 7632–7636.
- [354] P. Bhyrappa, S.R. Wilson, K.S. Suslick, **Hydrogen-bonded porphyrinic solids: Supramolecular networks of octahydroxy porphyrins**, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 8492–8502.

- [355] B.F. Abrahams, B.F. Hoskins, R. Robson, **A new type of infinite 3D polymeric network containing 4-connected, peripherally-linked metalloporphyrin building blocks**, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 3606–3607.
- [356] S. Comby, D. Imbert, C. Vandevyver, J.-C.G. Bünzli, **A novel strategy for the design of 8-hydroxyquinolate-based lanthanide bioprobes that emit in the near-infrared range**, *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, 936–944.
- [357] B. Łopuszyńska, K. Piechocka, A. Mikus, S. Ostrysz, S. Ostrowski, **Synthesis of highly substituted nitro / halo-meso-tetraarylporphyrins by tandem cyclocondensation / aromatic electrophilic nitration reactions**, *Macroheterocycles*, **2013**, *6*, 245–250.
- [358] W.J. Kruper Jr., T.A. Chamberlin, M. Kochanny, **Regiospecific aryl nitration of meso-substituted tetraarylporphyrins: A simple route to bifunctional porphyrins**, *J. Org. Chem.*, **1989**, *54*, 2753–2756.
- [359] S. Ostrowski, N. Urbańska, A. Mikus, **Nucleophilic substitution of hydrogen in meso-nitroaryl-substituted porphyrins—unprotected at the NH-centers in the core ring**, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, *44*, 4373–4377.
- [360] G.E. Khalil, A. Chang, M. Gouterman, J.B. Callis, L.R. Dalton, N.J. Turro, S. Jockusch, **Oxygen pressure measurement using singlet oxygen emission**, *Rev. Sci. Instrum.*, **2005**, *76*, 054101 (9 stron).
- [361] K. Koren, L. Hutter, B. Enko, A. Pein, S.M. Borisov, I. Klimant, **Tuning the dynamic range and sensitivity of optical oxygen-sensors by employing differently substituted polystyrene-derivatives**, *Sens. Actuat. B*, **2013**, *176*, 344–350.
- [362] M.C. DeRosa, R.J. Crutchley, **Photosensitized singlet oxygen and its applications**, *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, *233–234*, 351–371.
- [363] S.M. Borisov, V.V. Vasil'ev, **New optical sensors for oxygen based on phosphorescent cationic water-soluble Pd(II), Pt(II), and Rh(III) porphyrins**, *J. Anal. Chem.*, **2004**, *59*, 155–159.
- [364] F. Niedermair, S.M. Borisov, G. Zenkl, O.T. Hofmann, H. Weber, R. Saf, I. Klimant, **Tunable phosphorescent NIR oxygen indicators based on mixed benzo- and naphthoporphyrin complexes**, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 9333–9342.
- [365] A. Vogler, H. Kunkely, B. Rethwisch, **Tetrabenzoporphyrin complexes of iron, palladium and platinum**, *Inorg. Chim. Acta*, **1980**, *46*, 101–105.
- [366] M. Gouterman, **Optical spectra and electronic structure of porphyrins and related rings** [w:] **The Porphyrins**, D. Dolphin (red.), vol. 3, Academic Press, New York, **1978**, s. 1–165.
- [367] M.P. Tsvirko, G.F. Stelmakh, V.E. Pyatosin, K.N. Solovyov, T.F. Kachura, **Fluorescence from upper $\pi\pi^*$ electronic states of lanthanide-porphyrin complexes**, *Chem. Phys. Lett.*, **1980**, *73*, 80–83.
- [368] C.D.S. Brites, P.P. Lima, N.J.O. Silva, A. Millán, V.S. Amaral, F. Palacio, L.D. Carlos, **Lanthanide-based luminescent molecular thermometers**, *New J. Chem.*, **2011**, *35*, 1177–1183.

- [369] J. Gallery, M. Gouterman, J. Callis, G. Khalil, B. McLachlan, J. Bell, **Luminescent thermometry for aerodynamic measurements**, *Rev. Sci. Instrum.*, **1994**, 65, 712–720.
- [370] J.-C.G. Bünzli, S. Comby, A.-S. Chauvin, C.D.B. Vandevyver, **New opportunities for lanthanide luminescence**, *J. Rare Earths*, **2007**, 25, 257–274.
- [371] J.-C.G. Bünzli, S.V. Eliseeva, **Intriguing aspects of lanthanide luminescence**, *Chem. Sci.*, **2013**, 4, 1939–1949.
- [372] G.E. Khalil, K. Lau, G.D. Phelan, B. Carlson, M. Gouterman, J.B. Callis, L.R. Dalton, **Europium beta-diketonate temperature sensors: Effects of ligands, matrix, and concentration**, *Rev. Sci. Instrum.*, **2004**, 75, 192–206.
- [373] M. Mitsuishi, S. Kikuchi, T. Miyashita, Y. Amao, **Characterization of an ultrathin polymer optode and its application to temperature sensors based on luminescent europium complexes**, *J. Mater. Chem.*, **2003**, 13, 2875–2879.
- [374] S.I. Klink, G.A. Hebbink, L. Grave, P.G.B. Oude Alink, F.C.J.M. van Veggel, M.H.V. Werts, **Synergistic complexation of Eu^{3+} by a polydentate ligand and a bidentate antenna to obtain ternary complexes with high luminescence quantum yields**, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, 106, 3681–3689.
- [375] L.R. Melby, N.J. Rose, E. Abramson, J.C. Caris, **Synthesis and fluorescence of some trivalent lanthanide complexes**, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 5117–5125.
- [376] K. Binnemans, **Rare-earth beta-diketonates** [w:] **Handbook on the physics and chemistry of rare earths**, K.A. Gschneidner Jr., J.-C.G. Bünzli, V.K. Pecharsky (red.), vol. 35, Elsevier Science, Amsterdam, **2005**, s. 107–272.
- [377] D. D'Cunha, D. Collins, G. Richards, G.S. Vincent, S. Swavey, **Dinuclear lanthanide(III) complexes containing β -diketonate terminal ligands bridged by 2,2'-bipyrimidine**, *Inorg. Chem. Commun.*, **2006**, 9, 979–981.
- [378] E. Lock, W. Mazzella, P. Margot, **A new europium chelate as a fluorescent dye for cyanoacrylate pretreated fingerprints – EuTTAPhen: Europium thenoyltrifluoroacetone ortho-phenanthroline**, *J. Forensic Sci.*, **1995**, 40, 654–658.
- [379] M. Kennedy, L. Aubouy, D. Gutiérrez-Tauste, A. Jorge, M. Faccini, G. Noriega, M. Di Lorenzo, M. Cocca, M. Avella, M. Errico, G. Gentile, J. Doran, B. Norton, S. Balushev, J. Bistué Guardiola, A. Robles Molina, J. Puigdollers, C. Voz, S. Daren, F. Tsvetkov, A. Pashov, **Solar cell efficiency enhancement through down-shifting and up-converting layers: The ephocell project: Luminescent downshifting quantum yield measurements**, *25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, Valencia (Spain), 06–09.09.2010, 7 stron.
- [380] N.A.H. Male, O.V. Salata, V. Christou, **Enhanced electroluminescent efficiency from spin-coated europium(III) organic light-emitting device**, *Synth. Met.*, **2002**, 126, 7–10.
- [381] V.Ya. Venchikov, M.P. Tsvirko, **Thin-film luminescent UV radiation converters based on europium chelates**, *J. Appl. Spectrosc.*, **2001**, 68, 1036–1041.
- [382] M. Tsvirko, E. Mandowska, M. Biernacka, S. Tkaczyk, A. Mandowski, **Luminescence properties of chitosan doped with europium complex**, *J. Lumin.*, **2013**, 143, 128–131.

- [383] E. Mandowska, A. Mandowski, S. Tkaczyk, M. Biernacka, M. Tsvirko, **Właściwości optyczne i elektryczne chitozanu jako bioczuJNIka temperatury**, *Elektronika*, **2011**, 11, 90–92.
- [384] M. Tsvirko, V. Venchikov, **Model of energy transfer and luminescence of europium complexes**, *Chem. Ochrona Środ.*, **2005**, 10, 71–89.
- [385] M. Kozak, **Badanie właściwości luminescencyjnych kompleksów lantanowców**, *Praca magisterska*, Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie, Częstochowa, **2012**.
- [386] H. Sata, M. Murayama, S. Shimamoto, **5.4 Properties and applications of cellulose triacetate films**, *Macromol. Symp.*, **2004**, 208, 323–333.
- [387] M. Tsvirko, S. Tkaczyk, M. Kozak, B. Kalota, **Luminescent temperature sensor based on $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ incorporated into chitosan**, *Funct. Mater.*, **2013**, 20, 127–132.
- [388] C. Caner, P.J. Vergano, J.L. Wiles, **Chitosan film mechanical and permeation properties as affected by acid, plasticizer, and storage**, *J. Food Sci.*, **1998**, 63, 1049–1053.
- [389] Y. Nakai, H. Yoshimizu, Y. Tsujita, **Enhancement of gas permeability in HPC, CTA and PMMA under microwave irradiation**, *Polym. J.*, **2006**, 38, 376–380.
- [390] A. Mills, A. Lepre, **Controlling the response characteristics of luminescent porphyrin plastic film sensors for oxygen**, *Anal. Chem.*, **1997**, 69, 4653–4659.
- [391] S.B. Park, W. Matuszewski, M.E. Meyerhoff, Y.H. Liu, K.M. Kadish, **Potentiometric anion selectivities of polymer membranes doped with indium(III)-porphyrins**, *Electroanalysis*, **1991**, 3, 909–916.
- [392] H. Peng, M.I.J. Stich, J. Yu, L.-N. Sun, L.H. Fischer, O.S. Wolfbeis, **Luminescent europium(III) nanoparticles for sensing and imaging of temperature in the physiological range**, *Adv. Mater.*, **2010**, 22, 716–719.
- [393] M.T. Berry, P.S. May, H. Xu, **Temperature dependence of the $Eu^{3+} {}^5D_0$ lifetime in europium tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato)**, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 9216–9222.