

**POLITECHNIKA ŚLĄSKA**  
**WYDZIAŁ CHEMICZNY**  
**KATEDRA TECHNOLOGII CHEMICZNEJ ORGANICZNEJ**  
**I PETROCHEMII**

**Mariusz Zalewski**

**Nauki chemiczne**  
**Technologia Chemiczna**

## **PRACA DOKTORSKA**

**Synteza i zastosowanie fluoropolimerów  
oraz kompleksów lantanowców jako  
potencjalnych środków kontrastowych  
<sup>19</sup>F MRI**

**Promotor: dr hab. inż. Tomasz Krawczyk, prof. PŚ**

**GLIWICE 2022**

## Streszczenie

Celem pracy było zaprojektowanie, otrzymanie oraz zbadanie przydatności nowych potencjalnych środków kontrastowych  $^{19}\text{F}$  MRI. Badania obejmowały pH-czułe kopolimery oraz paramagnetyczne kompleksy metali. Skupiono się także na możliwości wykorzystania teorii relaksacji paramagnetycznej Blocha–Wangsnessa–Redfielda do przewidywania właściwości relaksacyjnych kompleksów jonów paramagnetycznych. Praktyczne zastosowanie obliczeń teoretycznych zaprezentowano na przykładzie środka kontrastowego do detekcji jonów miedzi.

Badania w ramach pierwszej części pracy polegały na użyciu techniki ATRP w celu otrzymania serii kopolimerów poli(TFEMA<sub>y</sub>-co-HEMA<sub>x</sub>-co-DMAEMA<sub>z</sub>) oraz poli(HFiPMA<sub>y</sub>-co-HEMA<sub>x</sub>-co-DMAEMA<sub>z</sub>) o różnym składzie. Wykazano, że kopolimery HFiPMA charakteryzują się około pięciokrotnie lepszym stosunkiem sygnał/szum w  $^{19}\text{F}$  NMR w porównaniu do kopolimerów TFEMA o podobnej zawartości fluoru. Wykazano również, że czasy relaksacji  $T_1$  oraz  $T_2$  jąder fluoru w kopolimerach HFiPMA zależą od pH środowiska. Powodem tego są zmiany konformacji łańcuchów kopolimeru spowodowane protonowaniem trzeciorzędowej grupy aminowej w merze DMAEMA.

W drugiej części badań zastosowano teorię relaksacji Blocha–Wangsnessa–Redfielda do projektowania nowych środków kontrastowych  $^{19}\text{F}$  MRI. Wykazano, że do prawidłowego przewidzenia właściwości relaksacyjnych należy uwzględnić oddziaływania elektronowo-jądrowe dipol-dipol, oddziaływanie Curie oraz w nielicznych przypadkach mechanizm kontaktu Fermiego. Dodatkowo, jeśli metal charakteryzuje się większą liczbą koordynacyjną niż liczba atomów liganda uczestnicząca w koordynacji, można obserwować wyższe niż spodziewane szybkości relaksacji poprzecznej spowodowane wymianą chemiczną, jak również mniejszą zgodność między szybkościami relaksacji przewidywanymi przez teorię, a wartościami obserwowanymi.

Zaproponowano również dogodne metody wyznaczania parametrów eksperymentalnych modelu teoretycznego oraz potencjalne zastosowania jonów paramagnetycznych w środkach kontrastowych różnego typu. Poprawność rozważań teoretycznych potwierdzono projektując i otrzymując modelowy responsywny środek kontrastowy  $^{19}\text{F}$  MRI do wykrywania jonów miedzi. Wykazano, że zgodność między wartościami przewidywanymi oraz eksperymentalnymi była satysfakcjonująca, a model można z powodzeniem zastosować do projektowania paramagnetycznych środków kontrastowych do  $^{19}\text{F}$  MRI.