

Oktakarboksyftalocyjaniny – związki o interesujących właściwościach spektralnych, fotochemicznych i katalitycznych

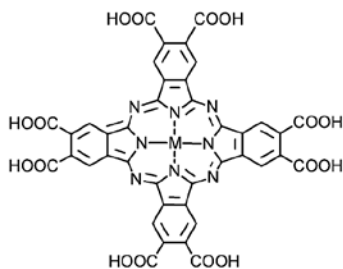
Joanna NACKIEWICZ*, Artur SUCHAN, Marta KLIBER – Wydział Chemii, Uniwersytet Opolski, Opole

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2014, 68, 4, 369–376

Wstęp

Ftalocyjaniny, to grupa związków chemicznych będących analogami strukturalnymi porfiryny [1]. Właściwości tych związków zależą, zarówno od natury ligandu (Pc), podstawników peryferyjnych, jak i metalu centralnego. Rodzaj podstawników, ich liczba oraz rozmieszczenie wpływa na wiele właściwości ftalocyjanin, m.in. właściwości spektralne [1], katalityczne i elektrokatalityczne [2], a także elektryczne [1]. Kompleksy ftalocyjaniny, początkowo ze względu na intensywną barwę, były stosowane jako barwniki i pigmenty [3], jednak mogą być również używane m.in. jako: barwniki laserowe, półprzewodniki molekularne, katalizatory, elektrokatalizatory [1, 3] oraz jako fotosensybilizatory w przeciwnowotworowej terapii fotodynamicznej (PDT) [4]. Ftalocyjaniny niepodstawione wykazują niską rozpuszczalność w większości powszechnie stosowanych rozpuszczalników organicznych, wynikającą z silnych oddziaływań π - π makropierścieni ftalocyjaninowych w stanie krystalicznym [1]. Z jednej strony mała rozpuszczalność jest właściwością pożądaną dla związków stosowanych jako pigmenty, z drugiej jednak strony ogranicza wiele innych zastosowań i wykonanie badań dla roztworów. Dlatego obecnie bada się głównie ftalocyjaniny podstawione, których właściwości zależą od rodzaju podstawników, ich liczby i rozmieszczenia w ligandzie Pc.

W niniejszej pracy opisano metody syntezy oktakarboksyftalocyjanin (Rys. 1), ich widma absorpcyjne UV-Vis, wybrane właściwości fotochemiczne i katalityczne. Grupy karboksylowe nadają tym związkom rozpuszczalność w wielu rozpuszczalnikach polarnych.



Rys. 1. Wzór oktakarboksyftalocyjanin, M-metal

Część eksperymentalna

Syntezę 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakarboksyftalocyjaniny miedzi, cynku i kobaltu opisano wcześniej w [5÷7]. Aparatura: Spektrofotometr Unicam UV 300, Anglia; Spektrofotometr Perkin Elmer Fluorescence MPF-3. Widma UV-Vis absorpcyjne i emisyjne zmierzono w kwietach kwarcowych o grubości warstwy badanej 10,00 mm. W badaniach aktywności katalitycznej CoPcOC zastosowano czujnik tlenowy CTN- 920.S, Elsent S.C., Polska; wielofunkcyjny przyrząd mikrokomputerowy CX-551, Elmetron, Polska oraz termostatowane naczynie pomiarowe. Roztwory termostatowano, $T=24,5\pm 0,5^\circ\text{C}$ Podczas pomiarów układ był szczelnie zamknięty, bez dostępu tlenu atmosferycznego.

Autor do korespondencji:

Dr Joanna NACKIEWICZ, e-mail:joanna.nackiewicz@uni.opole.pl

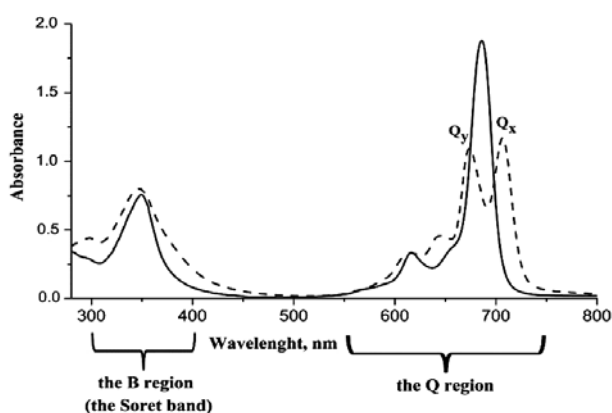
Synteza 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakarboksyftalocyjanin

W literaturze opisano kilka metod syntezy oktakarboksyftalocyjanin. Synteza zaproponowana przez Bostona i współprac. [8] składa się z dwóch etapów. W pierwszym otrzymuje się tetraimidową pochodną ftalocyjaniny metalu w wyniku cyklicznej tetrameryzacji 1,2,4,5-tetracyjanobenzenu (TCB) w obecności odpowiedniej soli metalu (np. chlorku) w glikolu etylenowym. W drugim etapie syntezy, przeprowadza się zasadową hydrolizę powstałego imidu do pochodnej karboksylowej. Z przeprowadzonych przez Autorów syntez wynika, że ta metoda jest skuteczna w przypadku otrzymywania CuPcOC, natomiast podczas syntezy CoPcOC i NiPcOC powstaje szereg produktów ubocznych. Ponadto zaproponowane warunki hydrolizy imidów są zbyt drastyczne; dochodzi do rozkładu kompleksów. Pochodne imidowe ftalocyjanin niektórych metali można także otrzymać w reakcji bezwodnika kwasu piromelitowego, chlorku metalu, mocznika i katalizatora w postaci zasady organicznej DBU (1,8-diazabicyklo[5,4,0]undek-7-en) [9]. Wöhrle i współprac. [10] przedstawili trój etapową syntezę oktakarboksyftalocyjanin metali. Etap pierwszy, to synteza oktacyjanofthalocyjaniny bez metalu, $\text{H}_2\text{Pc}(\text{CN})_8$ z TCB w obecności propanolanu litu; etap drugi, to wprowadzenie metalu do makropierścienia Pc-, tj. synteza oktacyjanofthalocyjaniny odpowiedniego metalu i etap trzeci, to zasadowa hydroliza oktacyjanofthalocyjaniny metalu do odpowiedniej pochodnej oktakarboksylowej. Pewną wadą tej drogi syntezy jest trudność uzyskania całkowitej metalizacji $\text{H}_2\text{Pc}(\text{CN})_8$ do $\text{MPc}(\text{CN})_8$ w przypadku niektórych metali. Wychodząc z TCB i bezwodnej soli odpowiedniego metalu można bezpośrednio otrzymać metaliczną pochodną oktacyjanową ($\text{CoPc}(\text{CN})_8$, $\text{FePc}(\text{CN})_8$), stosując rozpuszczalnik aprotyczny (np. sulfolan) [11]. W reakcji tej również należy zastosować katalizator w postaci DBU. Otrzymane oktacyjanofthalocyjaniny można poddać hydrolizie zasadowej do pochodnych karboksylowych. Autorzy zsyntezowali w ten sposób CoPcOC z wydajnością wynoszącą ok. 25%. W pracy [12] opisano wieloetapową syntezę oktakarboksyftalocyjaniny (H_2PcOC) otrzymanej ostatecznie w wyniku zasadowej hydrolizy odpowiedniej pochodnej estrowej. Substratem wyjściowym w tej syntezie był bezwodnik kwasu piromelitowego.

Z doświadczeń Autorów wynika, że wybór odpowiedniej metody syntezy zależy w dużym stopniu od natury metalu. Przy wyborze drogi syntezy należy także zwrócić uwagę na możliwość powstawania produktów ubocznych, np. oligomerów lub polimerów ftalocyjanin; na możliwość niepełnej metalizacji makropierścienia ftalocyjaninowego lub niecałkowitej hydrolizy odpowiednich podstawników do grup karboksylowych. Oktakarboksyftalocyjaniny miedzi, kobaltu i niklu wykazują bardzo dużą trwałość chemiczną i termiczną. Niektóre pochodne są jednak nietrwałe w środowisku alkalicznym. Ulegają powolnemu rozkładowi, nawet przy niewielkim dostępie tlenu i światła (np. H_2PcOC , ZnPcOC lub MnPcOC). W celu oczyszczenia oktakarboksyftalocyjanin konieczna jest często ekstrakcja ciągła rozpuszczalnikami i niekiedy zastosowanie chromatografii preparatywnej (kolumnowej).

Widma absorpcyjne UV-Vis i asocjacja

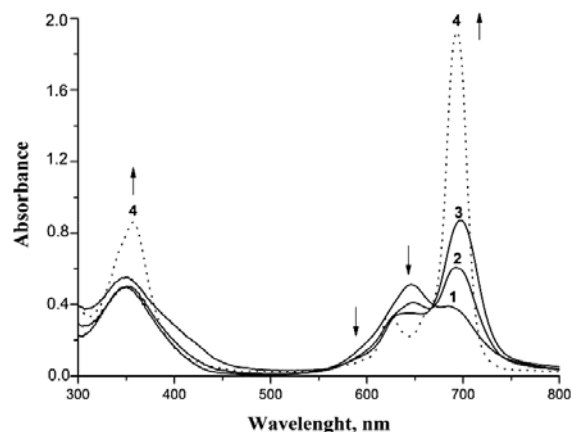
Widma UV-Vis oktakarboksyftalocyjanin charakteryzują się dwoma obszarami absorpcji: B w zakresie 300–400 nm, oraz Q, w zakresie 550–800 nm (Rys. 2). W widmach można także wyróżnić pasma pochodzące od przejść wymagających większej energii: N i L [5–7, 13]. W przypadku kompleksów niektórych metali, np. Mn, Co i Fe pojawiają się dodatkowe pasma w zakresie 450–550 nm pochodzące od przejść związanych z przeniesieniem ładunku, CT. W roztworach oktakarboksyftalocyjaniny zwykle wykazują silną tendencję do asocjacji (multimeryzacji) stosowej. Molekuły mogą oddziaływać ze sobą za pomocą zdekalizowanych elektronów π makropierścieni oraz dodatkowo poprzez oddziaływania specyficzne np. wiązania wodorowe. Najważniejszymi czynnikami wpływającymi na agregację są: pH, stężenie, temperatura, polarność roztworów [5, 6, 13]. Monomeryczne postaci oktakarboksyftalocyjanin w obszarze Q dają intensywne i wąskie pasmo przy λ_{\max} ok. 680–690 nm. W widmach ftalocyjanin z metalem (o symetrii układu elektronowego D_{4h}) występuje jedno intensywne i wąskie pasmo Q_{0-0} w zakresie 650–750 nm, natomiast w przypadku pochodnej bez metalu – o symetrii D_{2h} – pasmo w obszarze Q ulega rozszczepieniu na dwa: Q_x oraz Q_y (Rys. 2).



Rys. 2. Widmo UV-Vis H_2PcOC (-----) i $CuPcOC$, roztwory buforowane $pH=7$

Asocjacja powoduje pojawienie się poszerzonego, typowego dla dimerów pasma przy λ_{\max} ok. 630–650 nm, które wraz z nasileniem się stopnia multimeryzacji ulega przesunięciu hipsochromowemu. Pasma Soreta również ulega przesunięciu niebieskiemu, ale w mniejszym stopniu [5, 6, 13].

Postaci monomeryczne oktakarboksyftalocyjanin (aktywnych katalitycznie i fotochemicznie) można łatwo uzyskać alkaliczując środowisko. Jednak w przypadku niektórych związków (fluoryzujących) w roztworach zasadowych dochodzi do ich powolnego rozkładu. Postanowiono zatem zbadać wpływ surfaktantów kationowych wybranych czwartorzędowych soli amoniowych, na asocjację oktakarboksyftalocyjanin. Dodatek tych soli praktycznie nie zmienia pH roztworu. Zbadano wpływ długości łańcuchów węglowodorowych w jonie tetraalkiloamoniowym (metylo-, etylo-, butylo-), jak i anionu soli (jonu bromkowego, jodkowego, chlorkowego) na widma UV-Vis wodnych roztworów $CuPcOC$. Zmiany widmowe wywołane przez dodane sole Autorzy przypisują kationom tetraalkiloamoniowym. Ponadto zaobserwowano tutaj wpływ długości łańcuchów alkilowych w kationie. Największe zmiany w widmie wywołują sole tetrabutylamoniowe. Natomiast wpływ rodzaju anionu (Br^- , Cl^- i I^-) jest praktycznie niezauważalny. W zależności od stężenia bromku tetrabutylamoniowego (TBABr), uzyskuje się widmo postaci monomerycznej $CuPcOC$ lub zasocjowanej (Rys. 3). Wzrost stężenia soli powoduje stopniowy rozpad asocjantów. Następuje spadek intensywności pasma przy ≈ 645 nm, które należy przypisać obecnym w roztworze asocjatom (głównie dimerowi), natomiast rośnie intensywność pasma monomeru przy $\lambda_{\max} \approx 690$ nm. TBABr powoduje ponadto batochromowe przesunięcie tego pasma z $\lambda_{\max} = 684$ do 694 nm oraz pasma B, z 350 do 357 nm.

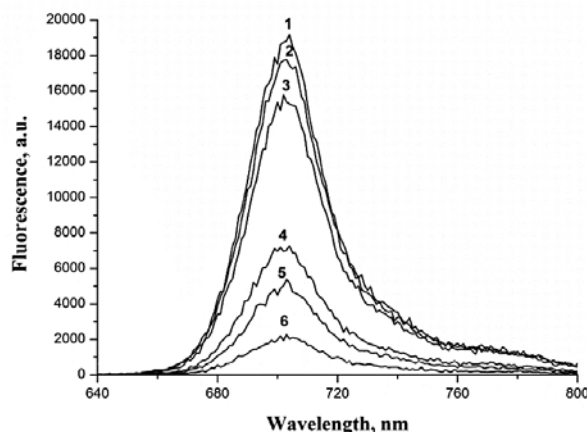


Rys. 3. Wpływ stężenia TBABr na widmo wodnych roztworów $CuPcOC$; $c = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$; c_{TBABr} , mol/dm^3 : 1) 0,01; 2) 0,045; 3) 0,06; 4) 0,09

Obserwowane zmiany widmowe należy tłumaczyć oddziaływaniem kationów tetraalkiloamoniowych z grupami karboksylowymi $CuPcOC$. Powoduje ono rozpadanie się asocjantów oraz stabilizację zjonizowanej, monomerycznej postaci tej ftalocyjaniny.

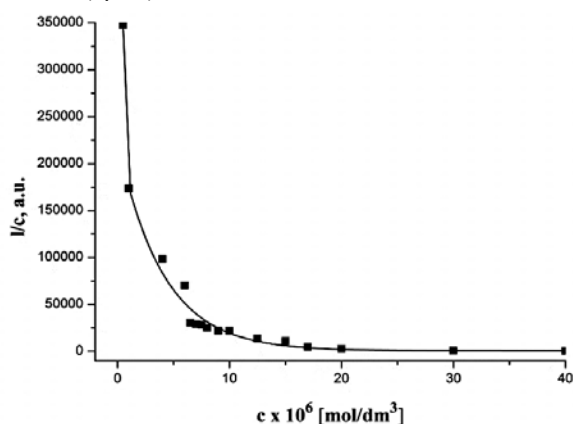
Właściwości fotochemiczne

W ostatnich latach ftalocyjaniny są intensywnie badane pod kątem możliwości wykorzystywania ich jako fotosensybilizatorów w fotodynamicznej terapii przeciwnowotworowej (PDT) [4, 14]. Ftalocyjaniny należą do obiecujących fotosensybilizatorów drugiej generacji [4]. W porównaniu do porfiryn (fotosensybilizatorów pierwszej generacji), ftalocyjaniny silniej absorbują światło o większych długościach fal (ok. 680 nm) niż porfiryny i wykazują wyższy molowy współczynnik absorpcji. W związku z tym, że głębokość penetracji tkanek przez światło rośnie wraz ze wzrostem długości fali, możliwe jest leczenie zmian chorobowych położonych głębiej. Kompleksy ftalocyjaninowe z jonami Zn^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} i Si^{4+} wykazują wysoką wydajność kwantową stanu tripletowego, a co za tym idzie umożliwiają uzyskanie wysokiej wydajności kwantowej tworzenia tlenu singletowego i innych reaktywnych, cytotoksycznych form tlenu [4, 14]. Asocjacja ftalocyjanin wygasza fluorescencję. Liczne badania potwierdzają, że tylko monomeryczne postaci ftalocyjanin wykazują silną fluorescencję warunkującą uzyskanie utleniających mediów cytotoksycznych [4, 6, 14]. Im związku (fotosensybilizatory) są bardziej hydrofobowe, tym większa jest ich skłonność do asocjacji w środowisku wodnym. Natomiast ftalocyjaniny z podstawnikami polarnymi ulegają łatwiej hydratacji, a odpychanie elektrostatyczne (przynajmniej częściowo) przeciwdziała agregacji. Interesującymi w tym względzie są ftalocyjaniny z grupami sulfonowymi i karboksylowymi [6, 14].



Rys. 4. Wpływ stężenia $ZnPcOC$ na widmo fluorescencyjne roztworów wodnych; $c \times 10^6 \text{ mol/dm}^3$: 1) 7,5; 2) 9,0; 3) 12,5; 4) 17,0; 5) 20,0; 6) 30,0; $\lambda_{\text{wzb}} = 350 \text{ nm}$

Dzięki obecności grup karboksylowych ZnPcOC wykazuje rozpuszczalność w roztworach wodnych, czyli układach biologicznych oraz w rozpuszczalnikach organicznych (DMF, DMSO). Fluoryzującym indywiduum molekularnym jest postać monomeryczna ZnPcOC [6]. W wodzie ulega ona jednak asocjacji wygaszającej fluorescencję. Na Rysunku 4 przedstawiono widma fluorescencyjne roztworów wodnych. Wraz ze wzrostem stężenia ZnPcOC następuje stopniowy spadek intensywności fluorescencji, a także bardzo wyraźne zmniejszenie wartości I/c (Rys. 5).



Rys. 5. Zależność I/c od stężenia ZnPcOC, $\lambda_{emis} = 703$ nm, $\lambda_{wzb} = 350$ nm

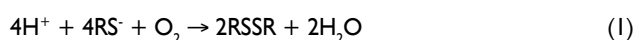
W przedziale stężeń ZnPcOC od 0,5 do 5,0 $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$, wzrost stężenia powoduje gwałtowny spadek (ok. 14-krotny) wartości I/c . Z analizy widm absorpcyjnych UV-Vis wynika, że w tym zakresie stężeń, oprócz asocjacji absorbujących przy λ_{max} ok. 630 nm, w roztworach jest stosunkowo duży udział formy monomerycznej badanej ftalocyjaniny (λ_{max} ok. 690 nm). W zakresie stężeń większych od 5,0 $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ wartość I/c nadal maleje, jednak już nie tak gwałtownie, dążąc do stałej wartości bliskiej zeru. Przebieg tego wykresu można wyjaśnić zmniejszeniem stężenia postaci monomerycznej ftalocyjaniny oraz wzrostem udziału niefluoryzujących asocjatów (multimerów). Tak silny spadek intensywności luminescencji roztworów, wskazuje jednak na to, że oprócz asocjacji, dodatkowo wpływ mają inne czynniki, np. efekt stężeniowy. Asocjację ZnPcOC w roztworach wodnych można znacznie ograniczyć lub całkowicie uniemożliwić zwiększając pH roztworu.

Właściwości katalityczne

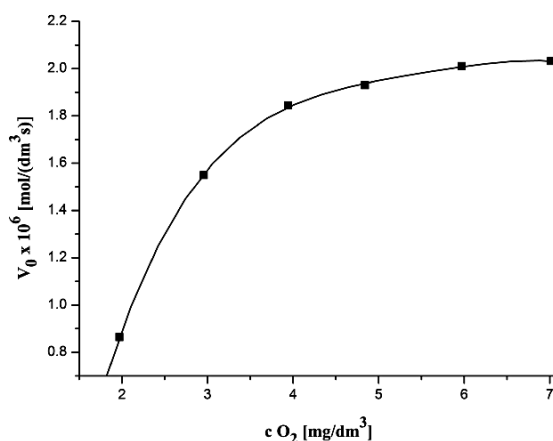
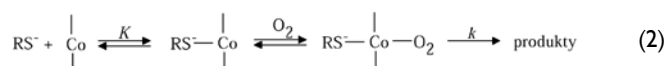
Ftalocyjaniny z grupami karboksylowymi wykazują aktywność katalityczną w wielu procesach. Oktakarboksyftalocyjaniny metali (Fe, Mn, Co) katalizują utlenianie 2,4,6-trichlorofenolu (TCF) do związków mniej groźnych dla środowiska [15]. Co(II)PcOC osadzona na elektrodzie tytanowej przejawia aktywność bakteriobójczą w stosunku do *Escherichia coli* [16], natomiast w obecności tlenu i światła działanie toksyczne względem grzyba *Magnaporthe grisea* wywołującego choroby ryżu [17].

Utlenianie związków typu R-SH

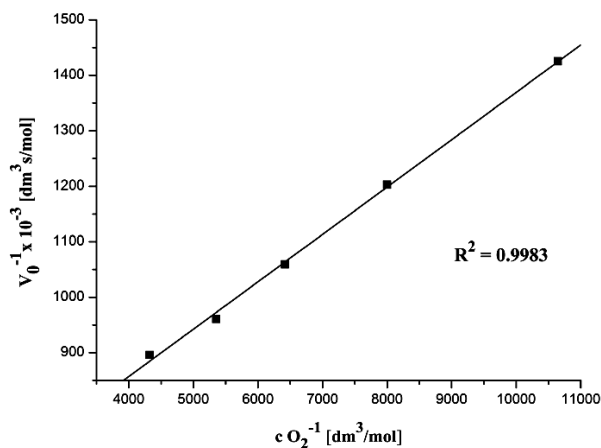
Ftalocyjanina kobaltu, a szczególnie jej pochodne podstawione, są jednymi z najbardziej efektywnych katalizatorów utleniania związków mających grupę -SH, np. tioli [2, 18, 19]. Kompleksy z grupami sulfonowymi są stosowane jako katalizatory utleniania tioli (1) w odsiarczaniu produktów petrochemicznych (proces Mercox):



Przypuszcza się [18], że podczas utleniania tioli do odpowiednich disulfidów, w pierwszym etapie reakcji powstają binarne kompleksy tiolan-CoPcTS, po którym następuje ich reakcja z tlenem z wytworzeniem potrójnych (ternarnych) kompleksów: tiolan-CoPcTS-O₂ (2).



Rys. 6. Zależność szybkości początkowej reakcji utleniania Cys od stężenia tlenu, pH=8,0; $c_{\text{Cys}} = 0,02$ mol/dm³; $c_{\text{CoPcOC}} = 1 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³



Rys. 7. Zależność odwrotności szybkości początkowej reakcji utleniania Cys od odwrotności stężenia tlenu $c_{\text{Cys}} = 0,02$ mol/dm³; $c_{\text{CoPcOC}} = 1 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³, pH=5,7

Wyniki badań aktywności katalitycznej ftalocyjanin di-, tetra- i oktakarboksylowych w homogenicznym aerobowym utlenianiu 2-tioetanolu opisano w [19]. Na aktywność wpływ miał rodzaj metalu (kompleksy kobaltu i żelaza okazały się najaktywniejsze), liczba grup karboksylowych oraz asocjacja, powodująca zmniejszenie liczby centrów aktywnych. Polimeryczne ftalocyjaniny cynku i glinu z peryferyjnymi grupami karboksylowymi katalizują fotochemiczne utlenianie Na₂S i Na₂S₂O₃ [20]. W pracy [21] przedstawiono wyniki badań aktywności katalitycznej oktakarboksyftalocyjaniny kobaltu, cynku i miedzi w elektrochemicznym utlenianiu 2-tioetanolu, L-cysteiny i 1,4-ditio-2,3-butanodiolu, natomiast w [22] zaprezentowano wstępne wyniki badań wpływu MPcOC (Fe Co, Cu) na tlenowe utlenianie wybranych związków siarki w roztworach buforowanych. Poniżej przedstawiono wyniki badań aktywności katalitycznej CoPcOC w aerobowym, homogenicznym utlenianiu L-cysteiny (Cys). Aminokwas ten często badany jest jako substrat modelowy, umożliwiając porównanie aktywności katalitycznej różnych ftalocyjanin w utlenianiu związków typu R-SH. Autorzy stwierdzili silny wpływ odczynu roztworu na szybkość reakcji utleniania tego związku. Ze wzrostem pH następuje przyspieszenie reakcji, czego miernikiem był spadek stężenia tlenu w roztworze. Przypuszcza się, że mechanizm reakcji utleniania L-cysteiny do cystyny przebiega zgodnie z ogólnym równaniem reakcji proponowanym dla tioli [2, 18, 19]. Na szybkość badanej reakcji ma wpływ asocjacja CoPcOC oraz dysocjacja substratu (jego występowanie w postaci cząsteczkowej lub jonowej RS⁻). Z analizy widm UV-Vis wynika, że w roztworach o pH=4 oktakarboksyftalocyjanina kobaltu występuje w dużym stopniu w postaci zasocjowanej, stąd praktycznie brak jej aktywności katalitycznej. Jednak, ze wzrostem pH, dochodzi do zwiększenia stężenia postaci monomerycznej wskutek rozpadu asocjatów, co wiąże się ze wzrostem liczby dostępnych centrów katalitycznych. Widma UV-Vis

roztworów buforowanych o $\text{pH} > 5,5$ charakteryzują się obecnością pasma monomeru przy $\lambda_{\text{max}} \approx 680$ nm. Przebieg krzywych zależności szybkości początkowej reakcji (V_0) od stężenia tlenu pozwala stwierdzić, że proces utleniania *L*-cysteiny przez CoPcOC przypomina katalizę enzymatyczną (*enzyme-like catalysis*). Na Rysunku 6 przedstawiono taką krzywą dla roztworów o $\text{pH} = 8,0$. Początkowo, wraz ze wzrostem stężenia tlenu, szybkość początkowa reakcji rośnie znacząco, jednak przy stężeniu tlenu ok. 5 mg/dm^3 następuje wyraźna zmiana przebiegu krzywej. Dalszy wzrost stężenia nie powoduje już dużego wzrostu szybkości reakcji.

Kinetykę procesu utleniania *L*-cysteiny z udziałem CoPcOC można zatem scharakteryzować wykorzystując teorię Michaelisa–Menten. Parametry kinetyczne reakcji można wyznaczyć stosując równanie Lineaweavera–Burka (3):

$$\frac{1}{V_0} = \frac{1}{V_{\text{max}}} + \frac{K_A}{V_{\text{max}}} \frac{1}{[O_2]_0} \quad (3)$$

gdzie: V_0 – szybkość początkowa reakcji, V_{max} – szybkość maksymalna, K_A – stała Michaelisa.

Wykresy odwrotności szybkości początkowej reakcji $1/V_0$ w funkcji odwrotności stężenia tlenu $1/cO_2$ mają przebieg prostoliniowy. Na Rysunku 7 przedstawiono taki wykres dla roztworów o $\text{pH} = 5,7$. Dla katalizowanej przez CoPcOC reakcji utleniania *L*-cysteiny w temp. 25°C w roztworach o $\text{pH} = 8,0$ wyznaczona została stała Michaelisa K_A rzędu 10^{-6} mol/dm^3 . Wartość ta wskazuje na wysoką aktywność katalityczną CoPcOC w utlenianiu tego substratu.

Podsumowanie

Oktakarboxyftalocyjaniny metali można otrzymać różnymi metodami. Wybór odpowiedniej metody zależy w głównej mierze od natury metalu. Kompleksy niektórych metali wykazują dużą trwałość chemiczną i termiczną, np. miedzi, kobaltu i niklu, natomiast inne, np. cynku lub manganu, są związkami stosunkowo mało trwałymi. Szczególnie ważne jest zachowanie warunków beztlenowych i odpowiedniej temperatury podczas prowadzenia hydrolizy zasadowej pochodnych okta-cyjanowych lub imidowych do odpowiednich oktakarboksyftalocyjanin. W przypadku niektórych syntez możliwe jest także powstawanie produktów ubocznych, np. poliftalocyjanin.

Zjawiskiem silnie wpływającym na właściwości oktakarboksyftalocyjanin jest ich asocjacja. Powoduje ona między innymi wygaszenie fluorescencji roztworów wodnych ZnPcOC i spadek aktywności katalitycznej CoPcOC w homogenicznym utlenianiu *L*-cysteiny. Uzyskane wyniki wskazują na „enzymatyczny” charakter aktywności katalitycznej CoPcOC w utlenianiu tego aminokwasu.

Asocjację oktakarboksyftalocyjanin można ograniczyć poprzez dobór właściwej wartości pH roztworów, oraz przez dodatek odpowiednich kationowych środków powierzchniowo czynnych. Kationy tetraalkiloamoniowe powodują rozpad asocjatów CuPcOC oraz stabilizację zjonizowanej, monomerycznej postaci tej ftalocyjaniny.

Podziękowania

Marta Kliber jest stypendystką projektu „Stipendia doktoranckie – inwestycja w kadre naukowe województwa opolskiego” współfinansowanego przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego.

Literatura

- Leznoff C.C. and Lever A.B.P.: Phthalocyanines Properties and Applications, a) Vol.1, 1989; b) Vol.2, 1991; c) Vol.3, 1994; Weinheim-New York, VCH Publishers Inc.
- Zagal J.H.: Metallophthalocyanines as catalyst in electrochemical reactions. Coord. Chem. Rev. 1992, **119**, 89–136.
- Gregory P.: Industrial applications of phthalocyanines. J. Porphyrins Phthalocyanines 2000, **4**, 432–37.
- Liu M.O., Tai Ch., Sain M., Hu A.T., Chou F.: Photodynamic applications of phthalocyanines. J. Photochem. Photobiol., A 2004, **165**, 131–6.

- Suchan A., Nackiewicz J., Hurek J., Waclawek W.: Dimerization of Copper Octacarboxyphthalocyanine in Aqueous Solutions. Polish J. Chem. 2005, **79**, 1937–1947.
- Suchan A., Nackiewicz J., Hnatejko Z., Waclawek W., Lis S.: Spectral studies of zinc octacarboxyphthalocyanine aggregation. Dyes Pigments 2009, **80**, 239–244.
- Nackiewicz J., Suchan A., Waclawek W.: Ftalocyjaniny metali podstawione w pierścieniach benzenoidowych. Właściwości i otrzymywanie oktakarboksyftalocyjaniny kobaltu. Cz. II, Chem. Dydak. Ekol. Metrol. 2001, **6**, 61–70.
- Boston D.R., Bailar J.C.: Phthalocyanine Derivatives from 1,2,4,5 – Tetracyanobenzene or Pyromellitic Dianhydride and Metal Salts. Inorg. Chem. 1972, **11**, 1578–1583.
- Sakamoto K., Ohno E.: Synthesis and electron transfer property of phthalocyanine derivatives. Progr. Org. Coatings. 1977, **31**, 139–145.
- Wöhrl D., Meyer G.: Reaktive oktafunktionelle phthalocyanine aus 1,2,4,5-tetracyanbenzol. Makromol. Chem. 1980, **181**, 2127–2135.
- Kim S.J., Matsumoto M., Shigehara K.: Synthesis and electrical properties of one-dimensional octacyanometallophthalocyanine (M=Fe,Co) polymers. J. Porphyrins Phthalocyanines 2000, **4**, 136–144.
- Kuznetsova N.A., Shevchenko E.N., Makarov D.A., Slivka L.K., Solovyova L.I., Kaliya O.L., Lukyanets E.A.: Synthesis and photophysical studies of non-metal 2,3,9,10,16,17,23,24-octacarboxyphthalocyanine. J. Porphyrins Phthalocyanines 2012, **16**, 1244–1251.
- Suchan A., Nackiewicz J.: Copper Octacarboxyphthalocyanine Aggregation in Buffered Solutions. Polish J. Chem. 2008, **82**, 1489–1502.
- Maduray K., Karsten A., Odhav B., Nyokong T.: In vitro toxicity testing of zinc tetrasulphophthalocyanines in fibroblast and keratinocyte cells for the treatment of melanoma cancer by photodynamic therapy. J. Photochem. Photobiol., B 2011, **103**, 98–104.
- Ichinohe T., Miyasaka H., Isoda A., Kimura M., Hanabusa K., Shirai H.: Functional metallomacrocycles and their polymers, Part 37. Oxidative decomposition of 2,4,6-trichlorophenol by polymer-bound phthalocyanines. Reactive Functional Polymers 2000, **43**, 63–70.
- Ukai H., Ichinohe T., Matsumoto S., Kimura M., Koyama T., Hanabusa K., Hachimori A., Shirai H.: Bactericidal action of cobalt(II) phthalocyanine modified electrode. J. Porphyrins Phthalocyanines 2000, **4**, 175–178.
- Volpin M.E., Novodarova G.N., Krainova N.Y., Lapikova V.P., Averyanov A.A.: Redox and fungicidal properties of phthalocyanine metal complexes as related to active oxygen. J. Inorg. Biochem. 2000, **81**, 285–292.
- Tyapochkin E.M., Kozliak E.I.: Interactions of cobalt tetrasulphophthalocyanine with alkyl xanthogenates: evidence for hydrophobic effects in Merox process. J. Porphyrins Phthalocyanines 2001, **5**, 405–414.
- Shirai H., Tsuike H., Masuda E., Koyama T., Hanabusa K.: Functional Metallomacrocycles and Their Polymers. J. Phys. Chem. 1991, **95**, 417–423.
- Iliev V., Mihaylova A.: Photooxidation of sodium sulfide and sodium thiosulfate under irradiation with visible light catalyzed by water soluble polynuclear phthalocyanine complexes. J. Photochem. Photobiol., A 2002, **149**, 23–30.
- Nackiewicz J., Suchan A., Waclawek W.: Cobalt, copper and zinc octacarboxyphthalocyanine activity in anaerobic oxidation of –SH group containing compounds. Ecol. Chem. Eng. 2007, **14**, 1120–1127.
- Nackiewicz J., Suchan A., Waclawek W.: Oktakarboxyftalocyjaniny jako katalizatory utleniania związków siarki. Ecol. Chem. Eng. 2007, **14** (S4), 497–503.

* Dr Joanna NACKIEWICZ – absolwentka Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Opolskiego w Opolu. Doktorat obroniła na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Opolskiego. Obecnie jest adiunktem w Zakładzie Chemii Fizycznej i Modelowania Molekularnego UO. Zainteresowania naukowe dotyczą syntezy oraz badań zjawiska asocjacji oktakarboksyftalocyjanin metali.
e-mail:joanna.nackiewicz@uni.opole.pl

Dr Artur SUCHAN – absolwent Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii Wyższej Szkoły Pedagogicznej w Opolu. Doktorat obronił na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Opolskiego. Obecnie jest adiunktem w Zakładzie Chemii Fizycznej i Modelowania Molekularnego UO. Zainteresowania naukowe dotyczą syntezy, właściwości spektralnych, elektrochemicznych i katalitycznych podstawionych ftalocyjanin.

Mgr Marta KLIBER – absolwentka Wydziału Chemii Uniwersytetu Opolskiego. Obecnie jest doktorantką Środowiskowych Studiów Doktoranckich Politechniki Wrocławskiej i Uniwersytetu Opolskiego. Pracę swoją realizuje w Zakładzie Chemii Fizycznej i Modelowania Molekularnego UO. Zainteresowania naukowe dotyczą badania ftalocyjanin głównie pod kątem możliwości ich zastosowania w terapii fotodynamicznej PDT.