



Zastosowanie fluorowanych porfirynoidów w technice i wojskowości

TOMASZ GOŚLIŃSKI, DAWID BRUDNICKI¹

Uniwersytet Medyczny im. Karola Marcinkowskiego,
Katedra i Zakład Technologii Chemicznej Środków Leczniczych,
60-780 Poznań, ul. Grunwaldzka 6, tomasz.goslinski@ump.edu.pl

¹Wyższa Szkoła Oficerska Wojsk Lądowych,
51-150 Wrocław, ul. Czajkowskiego 109, dawid.brudnicki@gmail.com

Streszczenie. Porfirynoidy są grupą związków makrocyklicznych o udokumentowanym znaczeniu w medycynie oraz rosnącym znaczeniu w technice i nanotechnologii. Charakterystyka fizykochemiczna i fotochemiczna porfirynoidów tłumaczy coraz liczniejsze zastosowania tych makrocykli w nowoczesnej fotonice, a liczne publikacje i patenty wskazują na dalej idące możliwości aplikacyjne. Porfirynoidy, w tym fluorowane porfirynoidy, są grupą związków o potencjalnym zastosowaniu nie tylko w sektorze cywilnym, lecz także wojskowym. W pierwszej części publikacji wskazano na konkretne zastosowania porfirynoidów w sektorze wojskowym. W drugiej części opracowania omówiono porfirynoidy fluorowane o potencjalnym zastosowaniu w technice i wojskowości.

Słowa kluczowe: optyka nieliniowa, porfirynoidy, fotosensybilizatory

1. Wprowadzenie

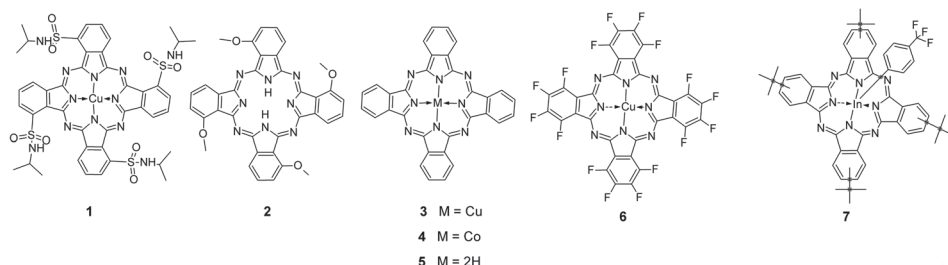
Porfirynoidy są grupą związków makrocyklicznych o rosnącym znaczeniu w technice i nanotechnologii [1]. W ostatnich kilkunastu latach przeprowadzono szereg przekształceń tych makrocykli polegających na wprowadzeniu do ich struktury atomu fluorowca. Wydaje się, że ten typ modyfikacji przyczyni się do wzrostu znaczenia porfirynoidów o już udokumentowanym znaczeniu w medycynie, również w technice i wojskowości.

Charakterystyka fizykochemiczna i fotochemiczna porfirynoidów tłumaczy ich coraz liczniejsze zastosowania w nowoczesnej fotonice, a liczne publikacje i patenty

wskazują na dalej idące możliwości aplikacyjne. Porfirynoidy, w tym fluorowane porfirynoidy, są grupą związków o potencjalnym zastosowaniu nie tylko w sektorze cywilnym, lecz także wojskowym. W następnym rozdziale wskazano na konkretne zastosowania porfirynoidów w wojskowości ze szczególnym uwzględnieniem porfirynoidów fluorowanych. W kolejnych podrozdziałach, biorąc pod uwagę strukturę makrocyckla jako kryterium podziału, dokonano omówienia właściwości fizykochemicznych fluorowanych porfirynoidów i wskazano na ich zastosowania aplikacyjne.

2. Zastosowania porfirynoidów w sektorze wojskowym

Najbardziej podstawowe zastosowanie porfirynoidów wynika z posiadania przez nie barwy, co wiąże się z występującym w ich strukturze bardzo rozbudowanym układem chromoforowym. Z tego względu związki te znalazły zastosowanie w barwieniu tkanin. Odpowiedni dobór barw powoduje upodobnienie odzieży oraz obiektów wojskowych do otoczenia. Zazwyczaj stosuje się materiały włókiennicze wykonane z takich materiałów jak poliester lub poliamid, które poddawane są barwieniu na odpowiedni kolor, najczęściej zielony, oliwkowy, brązowy, szary lub beżowy. Jednak, aby kamuflaż był skuteczny, należy dodatkowo „oszukać” systemy obrazujące w podczerwieni, które wykrywają wszelkie kontrasty między obiektem a tłem. W tym celu materiał powinien wykazywać, w zależności od odcienia, 10-50% parametru odbicia w zakresie 700-1200 nm. Stąd też stosuje się włókna posiadające wyżej wymienione właściwości lub barwi je odpowiednimi związkami. Najlepiej, gdy barwniki stosowane do tego celu charakteryzuje jednocześnie duża odporność na światło i wodę. Niektóre z ftalocyjanin nadają się idealnie do tego zastosowania, co stało się przedmiotem licznych patentów [2, 3]. Najbardziej korzystne są barwniki oparte na ftalocyjaninach (1, 2) (rys. 1).



Rys. 1. Struktura ftalocyjanin 1-7

Duży potencjał zastosowań w wojskowości wiąże się z wykorzystaniem porfirynoidów w tranzystorowych czujnikach chemicznych (OTFT, *Organic Thin Film Transistor*) [4]. Są to bardzo czułe urządzenia służące do wykrywania śladowych ilości oparów, których źródłem są materiały wybuchowe, np. na polach minowych,

w bazach wojskowych lub przy rekultywacji terenu wcześniej objętego działaniami wojennymi. Ich główną zaletą w stosunku do części stosowanych, tradycyjnych wykrywaczy metali jest fakt, iż są czułe również na najnowsze środki wybuchowe zamknięte w obudowie z tworzyw sztucznych. Działanie sensorów OTFT opiera się na zmianie przewodnictwa cienkiej warstwy wykonanej z porfirynoidu w obecności wykrywanego związku. Preferuje się cienkie filmy wytworzone z ftalocyjanin: miedziowej (3), kobaltowej (4), bezmetalicznej (5) oraz pochodnej fluorowanej (6) (rys. 1). Oprócz ftalocyjanin zastosowanie jako sensory materiałów wybuchowych mogą mieć porfiryny, co zostało szczegółowo omówione przez Meaneya i wsp. [5].

Równie ciekawe z punktu widzenia zastosowania w wojsku jest użycie porfirynoidów, w szczególności należących do porfiryn i ftalocyjanin, w produkcji aktywowanych światłem materiałów. Materiały takie mogą służyć do wytwarzania mundurów o właściwościach przeciwbakteryjnych oraz przeciwwirusowych [6, 7]. Ich mechanizm działania opiera się na efekcie fotodynamicznym, wskutek którego w obecności porfirynoidu naświetlonego światłem generowane są wolne rodniki tlenu i tlen singletowy odpowiedzialne za niszczenie drobnoustrojów.

Mimo że od wynalezienia lasera minęło około 50 lat, badania nad udoskonaleniem techniki laserowej nadal znajdują się w czołówce prac badawczych na całym świecie. Dzięki unikalnym właściwościom, takim jak spójność, monochromatyczność i spolaryzowanie w jednym kierunku, laser ma wiele zastosowań, m.in. jako broń na polu bitwy, do sterowania ogniem, niszczenia czujników optycznych oraz pocisków, a także oślepienia przeciwnika, co w większości przypadków kończy się trwałym oślepieniem [8]. Stąd też tak chętnie poszukuje się materiałów zdolnych do pochłaniania światła o wysokim natężeniu, głównie za pośrednictwem nieliniowych procesów absorpcji i rozpraszania. Do tego celu nadają się szczególnie porfirynoidy. Ftalocyjaniny są idealnymi cząsteczkami do potencjalnych zastosowań w optyce nieliniowej ze względu na elastyczność cząsteczki, rozszerzoną strukturę zdelokalizowanych elektronów π , podatność na przechodzenie we wzbudzony stan trypletowy, łatwą syntezę oraz krótki czas nieliniowej odpowiedzi optycznej. Praktyczne zastosowanie takich technik optyki nieliniowej jak „bottleneck” lub „tandem” prawie zawsze wymaga zastosowania związków w stanie stałym. Stąd Liu i wsp. przeprowadzili badania [9] nad zastosowaniem ftalocyjanin w optyce nieliniowej, badając je w cienkiej warstwie i w postaci wolnej w roztworze. Wyniki dla obu tych ośrodków były zupełnie inne. Zmierzone kilka ważnych, z punktu widzenia zastosowania w optyce nieliniowej, parametrów dla trzech ftalocyjanin, m.in. dla pochodnej fluorowanej (7) (użyto lasera o długości fali 532 nm). Zmierzone wartości współczynnika $\kappa = 18,28 \pm 0,45$ (stosunek absorpcji w stanie wzbudzonym do absorpcji w stanie podstawowym, σ_{ex}/σ_0) oraz natężenia nasycenia F_{sat} wynoszącego $9,01 \pm 0,33$ [$J \times cm^{-2}$] dla 7 rozpuszczonej w toluenie są potwierdzeniem posiadania charakterystycznych własności nieliniowych przez te związki. Niestety nie można było przeprowadzić dokładnych badań 7 w matrycy, gdyż próbka ulegała

nieodwracalnemu uszkodzeniu termicznemu, nawet przy zastosowaniu najniższej energii impulsu lasera Nd:YAG. Z kolei osadzenie ftalocyjaniny indowej w cienkiej warstwie znacznie poprawiło liniowy współczynnik pochłaniania oraz zmniejszyło natężenie nasycenia w wyniku wyższego stężenia cząsteczek absorbujących w matrycy niż w roztworze. Do takich samych wniosków doszli Chen i wsp., którzy przeprowadzili badania z użyciem ftalocyjanin z kationem galu w rdzeniu [10].

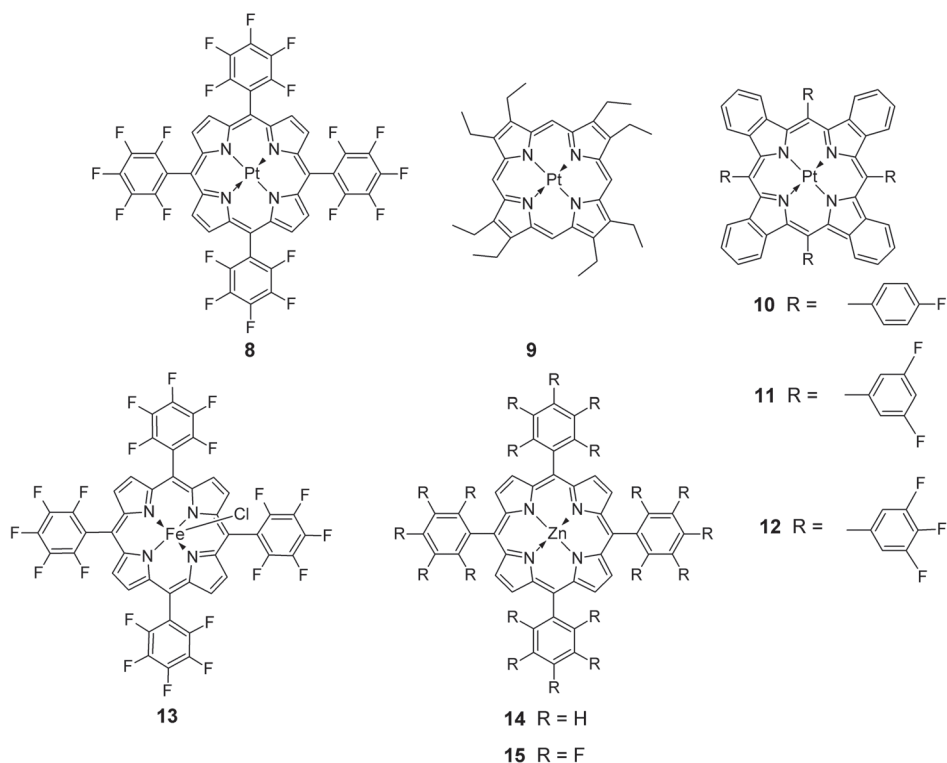
Większość wielkich organizacji, zarówno cywilnych (np. NASA, *The National Aeronautics and Space Administration*) jak i wojskowych (np. DARPA, *The Defense Advanced Research Projects Agency*) prowadzi badania dotyczące komputerów optycznych [11]. Mówi się, że zrewolucjonizują one świat, zapewniając nieosiągalną przy użyciu tradycyjnych technologii moc obliczeniową. Równie obiecująca jest ich odporność na zakłócenia elektromagnetyczne, co jest szczególnie pożądane w warunkach działań wojennych. Podstawą działania komputera kwantowego jest przetwarzanie promienia lasera zamiast impulsów elektrycznych. Aby jednak można było zbudować procesor, który będzie prowadził operacje na impulsach świetlnych, a nie elektrycznych, potrzebne są jeszcze optyczne bramki logiczne — „zawory”, które na żądanie przepuszczą lub zatrzymają promień świetlny. W tym celu Abdeldayem i wsp. użyli filmu zbudowanego z ftalocyjaniny, która, ze względu na posiadane właściwości ograniczenia optycznego (*optical limiting*, OL), po poddaniu naświetleniu impulsami jednej wiązki światła, miała przepuszczać drugą [12]. Pierwszy promień pochodził z lasera Nd:YAG o długości fali 532 nm i długości trwania impulsu 8 ns, a drugi z lasera He-Ne o długości fali 633 nm. Po przejściu przez cienki film, z użyciem filtra, zablokowaniu ulegała wiązka o długości fali 532 nm, a pozostała wiązka trafiała na fotodetektor oraz oscyloskop. Stwierdzono, że przechodząca wiązka lasera He-Ne nie była ciągła. Jej pulsacja była zsynchronizowana z nanosekundową pulsacją wiązki lasera Nd:YAG. Wynik tego doświadczenia potwierdza, że cienki film z ftalocyjaniny może służyć do otrzymania optycznej bramki logicznej typu AND.

3. Grupy fluorowanych porfirynoidów stwarzające perspektywy zastosowań w technice i wojskowości

3.1. Porfiry

Schmälzlin i wsp. wskazali na możliwość zastosowania luminescencyjnych mikrosensorów sferycznych do mierzenia stężenia tlenu molekularnego na poziomie komórkowym [13]. Jako modeli użyli prostych ślinianek cewkowych much z gatunku plujka pospolita (*Calliphora vicina*). Gruczoły cewkowe uformowane w pojedynczą warstwę sekrecyjnych komórek nabłonkowych są w pełni funkcjonalnym miniorganem, który może być izolowany i łatwo manipulowany. Wydzielanie w jego obrębie można stymulować przez użycie serotoniny. Czułe na

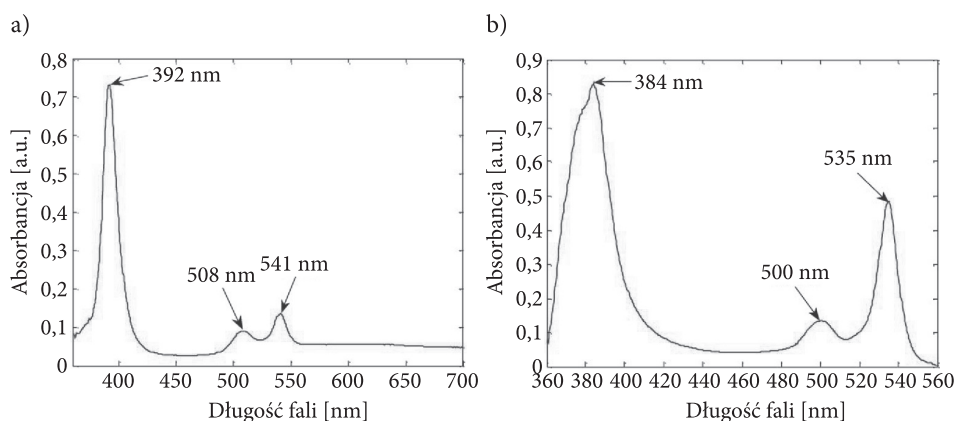
tlen mikro krople zaaplikowano do żywych gruczołów ślinowych celem uzyskania ilościowych informacji o stężeniu tlenu, a jego zmiany indukowano przez hormonalną stymulację. Rozpoczęcie wydzielania przez gruczoły wpływało na zużycie energii, co zmniejszało zawartość tlenu, a to z kolei mogło zostać zmierzone za pomocą czasu trwania luminescencji, z wykorzystaniem pomiaru przesunięcia fazowego. Stwierdzono, że uwięzione w polimerowej matrycy porfiryny z kationem platyny(II) w rdzeniu wykazują silną fosforescencję w zakresie od czerwieni do bliskiej podczerwieni silnie tłumioną w obecności tlenu. Jako sensora tlenu w tych badaniach użyto Pt(II)-*tetra*-pentafluorofenyloporfiryny 8 (rys. 2).



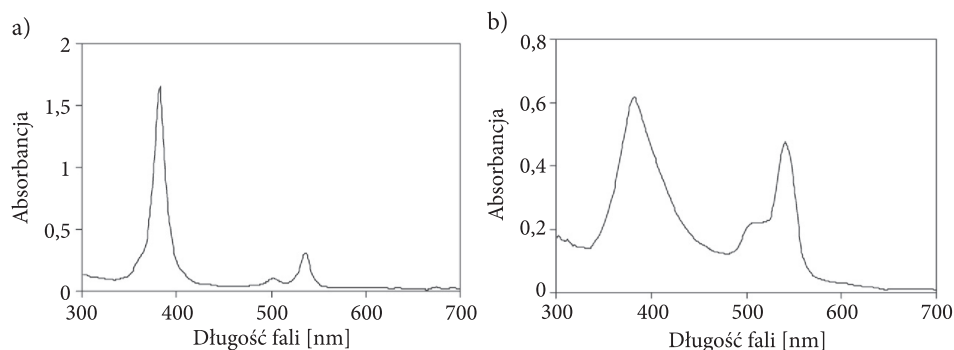
Rys. 2. Struktura porfiryn 8, 9, 13-15 oraz benzoporfiryn 10-12

Początkowe stężenie tlenu w tkance wynosiło około 50% nasycenia powietrza (4,4 mg/L) i było ono wynikiem oddychania spoczynkowego tkanki. W czasie poniżej 1 minuty od rozpoczęcia stymulacji wydzielania płynu stężenie tlenu spadało do 25% (2,2 mg/L). Stymulację serotoniną powtórzono kilkakrotnie. Zastosowanie barwnika 8 pozwoliło dokładnie prześledzić te zmiany. Ta nieinwazyjna metoda optycznej rejestracji poziomu tlenu w tkankach jest mniej szkodliwa dla tkanek i zarazem bardziej wygodna w zastosowaniu niż z użyciem mikroelektrod. Aktualnie trwają prace nad dalszą miniaturyzacją sensorów kroplowych.

Yeh i wsp. zbadali właściwości fizykochemiczne 8 oraz 9 (rys. 2) i stwierdzili możliwość ich zastosowania jako sensorów tlenu [14]. Jako podłoża dla barwników użyto matrycy typu zol-żel z n-oktylotrietoksylanu i tetraetyloortosilanu. Widma absorpcji porfiryn 8 oraz 9 w matrycy (rys. 3) posiadają pasmo Soreta odpowiednio przy 392 nm dla pierwszej oraz przy 384 nm dla drugiej, a pasma Q znajdują się odpowiednio przy 508 i 541 nm dla 8 oraz przy 500 i 535 nm dla 9. Jako źródła wzbudzenia chromoforów użyto lamp UV LED (380 nm) oraz Green LED (518 nm). W widmach fosforescencji zaobserwowano intensywną emisję odpowiednio przy 650 oraz 646 nm, której wielkość była zależna liniowo od stężenia tlenu przy krótkim czasie odpowiedzi. I tak, przy zmianie atmosfery z azotu na tlen czas ten wynosił zaledwie 0,6 s dla 8 i 0,7 s dla 9, a z tlenu na azot odpowiednio 5 i 14 s. Powyższe badania doskonale korelują z eksperymentami Basu, który przeprowadził badania tych samych związków, ale z zastosowaniem modyfikowanej matrycy krzemianowej (ormosil) (rys. 4) i metylootrietoksylanu (MTEOS) jako prekursora [15].

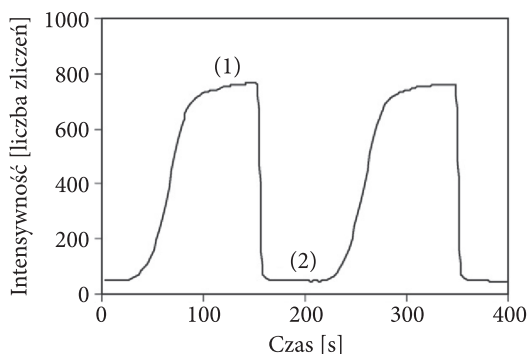


Rys. 3. Widma absorpcji 8 (a) i 9 (b) jako domieszki do matrycy typu zol-żel z n-oktylotrietoksylanu i tetraetyloortosilanu (reprinted from [14], Copyright 2006, with permission from Elsevier)



Rys. 4. Widma absorpcji porfiryny 9 rozpuszczonej w chloroformie (a) oraz w postaci domieszki do modyfikowanej matrycy krzemianowej (b) (reprinted from [15], Copyright 2007, with permission from Elsevier)

W matrycy tej odnotowano dłuższy czas odpowiedzi, który wynosił około 15 s przy zmianie atmosfery z azotu na tlen i 60 s dla zmiany atmosfery z tlenu na azot (rys. 5).



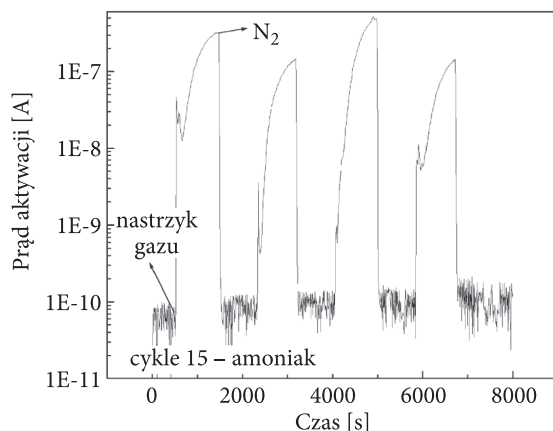
Rys. 5. Czas odpowiedzi i zmiana intensywności porfiryny 9 domieszkowanej do warstwy krzemianowej przy przełączaniu pomiędzy (1) 100% azotu a (2) 100% tlenu w czasie 400 s (reprinted from [15], Copyright 2007, with permission from Elsevier)

Badania nad zastosowaniem 8 jako sensora tlenu prowadzili również O’Riordan i wsp. [16]. Tematem ich badań było zachowanie się sensorów tlenu w kontakcie z pożywieniem. Badania te miały znaczący kontekst aplikacyjny, gdyż powszechnie wiadomo, że pakowanie żywności w modyfikowanej atmosferze pozwala na dłuższe jej przechowywanie. Krytyczną wartością jest stężenie tlenu wewnątrz takiego opakowania. Użycie porfiryn jako sensorów pozwala skutecznie monitorować zawartość tlenu w każdym opakowaniu bez potrzeby jego otwarcia. O’Riordan i wsp. zbadali, czy i w jakim stopniu 8 przenika z opakowań do pokarmów. W badaniach, zamiast zwykłych produktów spożywczych, użyto ich modeli (tak sugerowała dostępna autorom literatura): 10% etanolu, 5% kwasu octowego, 3% kwasu mlekowego, 3% NaHCO_3 , wody, 3% NaCl , 20% sacharozy oraz oliwy z oliwek. Fiolki z modelowymi substancjami oraz badaną ftalocyjaniną inkubowano przez 21 dni w temperaturze 40°C i okresowo analizowano. Tylko w przypadku oliwy z oliwek stwierdzono migrację 8 — oznaczona zawartość barwnika po 7 dniach wynosiła $15,82 \pm 4,97 \mu\text{g}/\text{dm}^2$, a po 21 dniach $23,84 \pm 8,03 \mu\text{g}/\text{dm}^2$. Wartości te mieściły się w dopuszczalnych normach, a w pozostałych modelach nie stwierdzono obecności porfiryny (próg detekcji wynosił $0,38 \text{ ng}/\text{ml}$). Wyniki te sugerują, że możliwe jest stosowanie porfiryn jako tanich i bezpiecznych wskaźników zawartości tlenu w szczelnie pakowanej żywności.

Borisov i wsp. [17] zauważyli, że alternatywą dla klasycznych wskaźników stosowanych w optycznych czujnikach tlenu mogą być kompleksy benzoporfiryn. Związki te posiadają bardzo wysoki molowy współczynnik absorpcji oraz wysoką wydajność kwantową fluorescencji ($> 20\%$), zwłaszcza kompleksy benzoporfiryn z platyną(II) w części rdzeniowej. Okazało się, że zastąpienie atomów wodoru

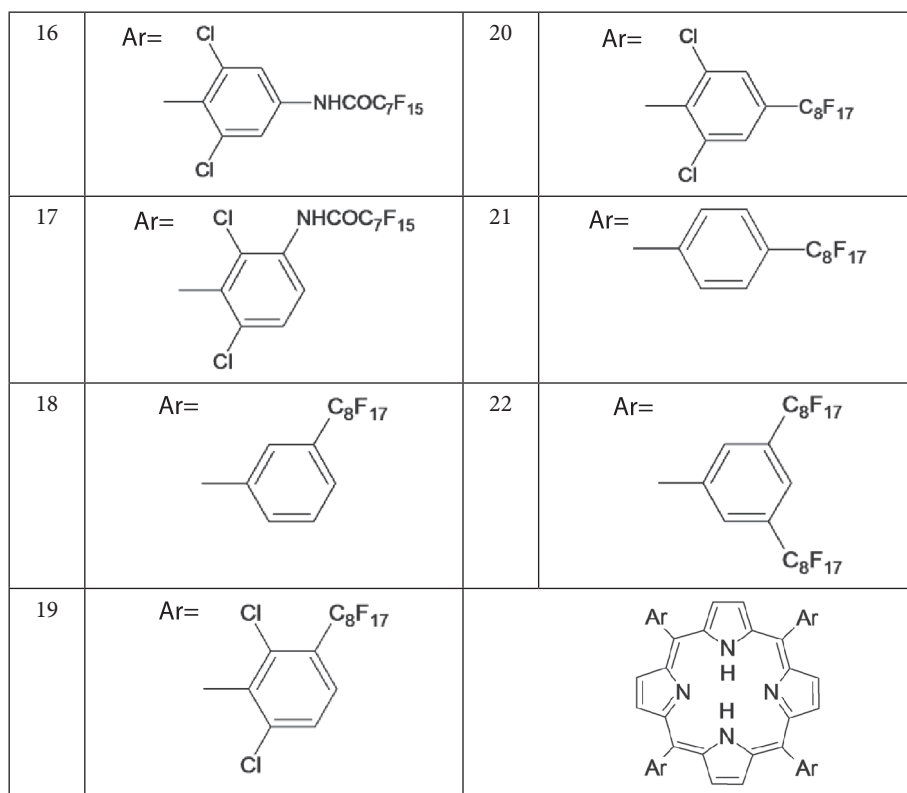
znajdujących się w pozycjach *meso* pierścieni fenyloych atomami fluoru znacząco poprawiło możliwość ich zastosowania z laserami He-Ne (632,8 nm) oraz diodowym (635 nm). Ponadto wprowadzenie atomu fluoru do struktury benzoporfiryny (10) zwiększyło wydajność kwantową luminescencji do 60% oraz fotostabilność (która była porównywalna z 8). Dane uzyskane dla barwników rozpuszczonych w polimerach wykazały, że wszystkie kompleksy są obiecującymi wskaźnikami w optycznych czujnikach tlenu. Wśród nich benzoporfiryny (11, 12) oraz kompleksy palladu(II) mogą być odpowiednie dla obrazowania stężenia tlenu w bliskiej podczerwieni (rys. 2).

Z kolei Nakamoto i wsp. zbadali użyteczność porfiryn w sensorach zapachowych [18]. W tym celu pokryto płytki z żelazem silikonowym chlorkiem 5,10,15,20-*tetrakis*-(pentafluorofenylo)-21H,23H-porfiryny żelazowej(III) (13) i zbadano czułość sensora na trietyloaminę (rys. 2). Próg detekcji aminy wynosił około 1 ppm, a odpowiedź sensora wzrastała nieliniowo z jej stężeniem. Później zbadano czułość sensora na kwas octowy, etanol, 1-propanol i 1-butanol. We wszystkich przypadkach zaobserwowano zmianę koloru barwnika, co zostało zarejestrowane przez skaner optyczny. Natomiast Ma i wsp. zbadali, czy obecność fluoru w strukturze tetrafenyloporfiryn cynkowych wywiera wpływ na ich właściwości sensoryczne, w szczególności ukierunkowane na lotne związki organiczne [19]. W tym celu poddali ocenie tetrafenyloporfirynę cynkową (14) i jej fluorowy analog (15) (rys. 2). Autorzy stwierdzili, że w efekcie wprowadzenia fluoru do struktury makrocykla odpowiedź na trimetyloaminę prawie wcale nie ulega zmianie (związek 15 zupełnie nie wykazuje odpowiedzi na trietyloaminę). Fluorowanie zmniejszyło odpowiedź na formaldehyd, etanol oraz metanol. Co ciekawe, odnotowano wzrost odpowiedzi 15 dla amoniaku (rys. 6).



Rys. 6. Cykliczność odpowiedzi 15 na amoniak ($5,0 \times 10^{-7}$ mol/ml) (reprinted from [19], Copyright 2006, with permission from Elsevier)

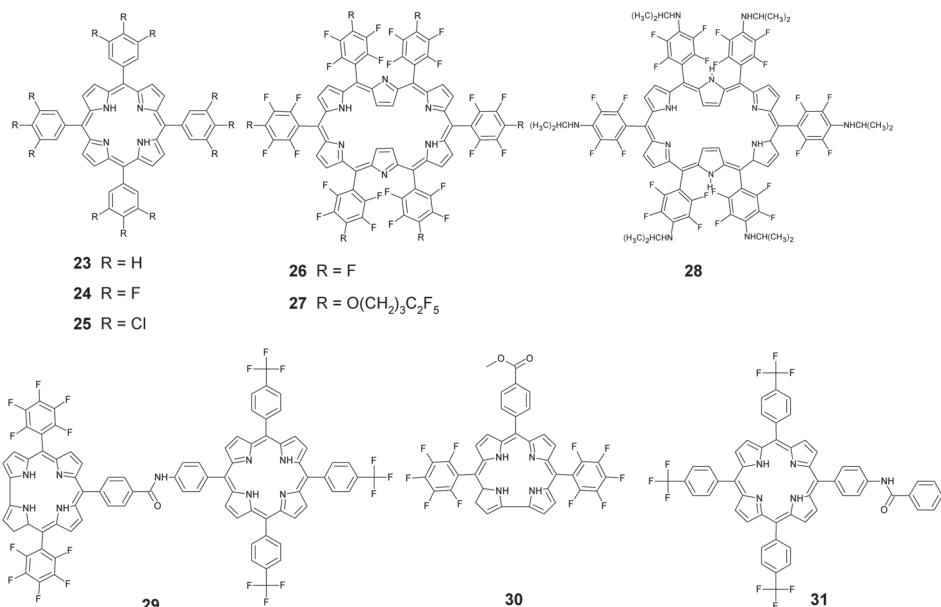
Cavazzini i wsp. zainicjowali syntezę katalizatorów typu FBS (fluorowany system bifazowy) [20]. Przedmiotem ich badań były metaliczne kompleksy tetraaryloporfiryń o właściwościach katalitycznych. Łańcuchy perfluoroalkilowe zostały wprowadzone do struktury tetraaminoaryloporfiryń (16, 17) oraz odpowiadających im kompleksów z Mn(III) (rys. 7). Autorzy wiedzieli, że na rozpuszczalność tych makrocykli wpływa obecność fluorowanych podstawników, ale nie gwarantuje ona selektywnej rozpuszczalności w perfluorowęglowodorach. Ftalocyjaniny zawierające dokładnie cztery grupy $-C_8F_{17}$ są rozpuszczalne w tym rozpuszczalniku. Znaczny wysiłek włożono w syntezę porfiryń zawierających w pozycjach *meso* ugrupowania aryłowe podstawione bezpośrednio grupami $-C_8F_{17}$ (18-21), co jednak nie przyniosło poprawy rozpuszczalności. Problem rozpuszczalności został rozwiązany dopiero po wprowadzeniu ośmiu grup $-C_8F_{17}$ do grup fenyłowych makrocykla porfiryńowego (22) (rys. 7).



Rys. 7. Struktura tetraaryloporfiryń (16-22)

Kompleks kobaltowy 22 katalizuje reakcję epoksydacji alkenów (*cis*-cyklookten, norbornen, 1-dodecen) w warunkach FBS w obecności tlenu oraz 2-metylopropanalu jako czynnika redukującego, w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem atmosferycznym. Ilość katalizatora potrzebna do wydajnej epoksydacji wybranych alkenów jest bardzo niska (0,1 mol% w stosunku do substratów). Wydajności wahają się od 95% dla cyklicznych substratów do 60% dla liniowych α -olefin. Esser i wsp. porównali w swoich badaniach wpływ podstawienia tetraaryloporfiryny na przebieg reakcji z udziałem tlenu singletowego [21]. Autorzy wykazali, że wolne porfiryny charakteryzują się najwyższą aktywnością katalityczną. Porfiryna z podstawnikami 2,6-difluorofenylowymi w pozycjach *meso* jest fotocuczulaczem charakteryzującym się wysoką zdolnością generowania tlenu singletowego. Wstawienie do rdzenia makrocykla kationu tytanu i utlenienie go do formy okso i perokso spowodowało zmniejszenie produkcji tlenu singletowego oraz zwiększenie fotokatalitycznego rozkładu wodoronadtlenku. Z kolei kompleksy porfiryn z peryferyjnymi grupami 2,6-difluorofenylowymi i kationem tytanu w rdzeniu utlenionym do formy okso posiadają najlepsze parametry fotosensybilizujące oraz stabilność.

W ostatnim czasie Wróbel i wsp. opublikowali [22] wyniki badań dotyczących trzech barwników porfiryńowych, które mogą znaleźć zastosowanie w budowie ogniw fotowoltaicznych. Do badań użyto wolnej tetrafenyloporfiryny (23) oraz jej pochodnych: fluorowanej (24) oraz chlorowanej (25) (rys. 8). Przy użyciu metod



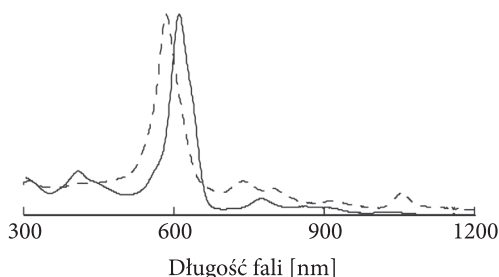
Rys. 8. Struktura porfiryn 23-25, heksafluoroporfiryn 26-28 oraz struktura koniugatu korol-porfiryna 29, korola 30 oraz porfiryny 31

spektroskopowych wyjaśniono promieniste i bezpromieniste przejścia zachodzące w cząsteczkach barwników po wzbudzeniu światłem. Zmierzone wartości generowanego prądu różniły się znacząco dla tych trzech pochodnych, przy czym 24 charakteryzowała się najniższą z nich 2 nA/cm^2 , w porównaniu do 16 nA/cm^2 dla 25 i 9 nA/cm^2 dla 23. Tak niską wartość generowania fotoprądu przez makrocykl 24 można wytłumaczyć obecnością podstawnika 3,4,5-trifluorofenyłowego w części peryferyjnej. Efekt indukcyjny wywierany przez ten podstawnik przeważa nad mezomerycznym, co skutkuje przesunięciem elektronów w kierunku atomów silnie elektroujemnych i w efekcie zmniejszeniem fotoodpowiedzi. Interesujące jest zestawienie wpływu fluorowania porfiryn i ftalocyjanin na wielkość generowanego fotoprądu. W przypadku ftalocyjanin silny efekt mezomeryczny powoduje, że fluorowane pochodne charakteryzują się najwyższymi wartościami generowanego fotoprądu. W widmie absorpcji 24 zaobserwowano minimalne zmiany w porównaniu do 23. Na uwagę zwraca przesunięcie pasma Soreta o 7 nm w stronę mniejszych długości fal, natomiast profil widma absorpcji podstawionego barwnika jest nieznacznie zmieniony przy wyższych stężeniach. Z kolei fluorowanie porfiryny przyniosło duże zmiany w widmie fluorescencji, gdyż pasmo przy większych długościach fal jest silniejsze, a to przy niższych słabsze, więc następuje inwersja ich intensywności w porównaniu do niepodstawionej porfiryny. Dodatkowo zaobserwowano jeszcze jedno pasmo przy około 656 nm , co wskazuje na istotny wpływ atomów fluoru i chloru na procesy zachodzące w układzie elektronów π w stanie wzbudzenia. Ostatecznie pokazano, że halogenowane porfiryny mogą być użyte jako dobre fotokonwertery w organicznych ogniwach fotowoltaicznych.

3.2. Heksafiryny

W ostatnim czasie peryferyjnie rozbudowane porfiryny nabrały nowego znaczenia jako klasa związków o interesujących właściwościach optycznych, elektrochemicznych oraz koordynacyjnych. Jednym z przykładów tych związków może być *meso*-heksakis(pentafluorofenylo) podstawiona [26] heksafiryna (26) (rys. 8). Suzuki i wsp. [23] podkreślili charakter aromatyczny makrocyklu wynikający z układu 26 elektronów π oraz unikalny prostokątny kształt. Dodatkowo ostre pasmo Soreta obserwowane dla 28 w dichlorometanie przy 568 nm (rys. 9) wydaje się stwarzać perspektywę jego zastosowania jako barwnika w warstwie odbijającej optycznych nośników danych (DVD, *Digital Video Disk*), a jego najniżej wzbudzony stan leżący nisko około $1,18 \text{ eV}$ zachęca do wykorzystania jako barwnika absorbującego w podczerwieni dla zastosowań w terapii fotodynamicznej (PDT, *Photodynamic Therapy*).

Związki porfirynoidowe powinny rozpuszczać się w różnych rozpuszczalnikach, w zależności od projektowanego dla nich potencjalnego zastosowania. I tak, dla wytwarzania powłok spinowych niezbędne są [26] heksafiryny rozpuszczalne



Rys. 9. Widmo absorpcji heksafiryny 28 (linia ciągła) i jej formy utlenionej (linia przerywana) w dichlorometanie (reprinted from [23], Copyright 2003, with permission from Elsevier)

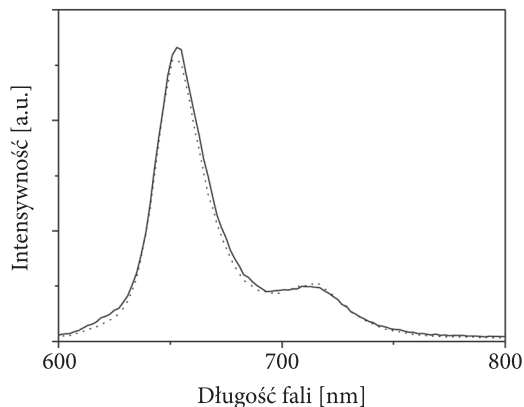
całkowicie w niepolarnych rozpuszczalnikach, takich jak heksan (właściwości takie prezentują 27 oraz 28), natomiast te stosowane jako barwniki powinny być rozpuszczalne w alkoholach, a w terapii fotodynamicznej w wodzie (rys. 8).

3.3. Korole

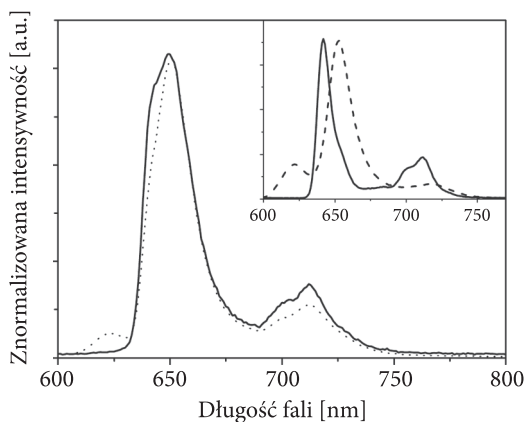
Flamigni i wsp. zaprezentowali syntezę oraz właściwości fotofizyczne stabilnych barwników będących koniugatami koroloporfirynowymi [24]. Badaniom fotofizycznym poddano stabilny termicznie oraz fotochemicznie koniugat (29), korol (30) oraz porfiryne (31) (rys. 8). Widmo absorpcyjne 29 w toluenie wykazało zgodność z widmem powstałym przez nałożenie się widm korola 30 oraz porfiryryny 31. Te addycyjne właściwości wskazują na niewielkie sprzężenie elektronowe między komponentami dimera. Studia nad widmami luminescencji ujawniły, iż dimer ten jest przykładem idealnej równowagi między stanami wzbudzonymi korola i porfiryryny, gdzie wymiana energii zachodzi na zasadzie mechanizmu Förstera. Początek emisji korola znajduje się przy wyższej energii w odniesieniu do energii porfiryryny (600 nm w porównaniu do 625 nm), ale z kolei porfiryryna ma maksimum przy nieco wyższej energii (650 nm vs 655 nm dla korola). Dla obu emisja rozciąga się do 750 nm, podczas gdy korol wykazuje ciągły spadek emisji, porfiryryna ma drugie wyraźne pasmo przy 715 nm. Selektywne wzbudzenie poszczególnych składników w 29 jest niemożliwe, jednak można zauważyć dominację poszczególnych komponentów: przy wzbudzeniu długością fali 515 nm około 75% energii jest absorbowane przez porfiryrynę, podczas gdy przy 570 nm około 90% energii jest absorbowane przez korol (rys. 10).

W koniugacie 29 przewaga wzbudzenia fragmentu porfiryryny przy 515 nm prowadzi do zmniejszenia luminescencji przy 715 nm, w porównaniu do prostego nałożenia się komponentów. Natomiast wzbudzenie komponentu korola w koniugacie 29 przy 570 nm prowadzi do wyraźnego zwiększenia luminescencji porfiryryny przy 715 nm. Ponadto wydajność kwantowa fluorescencji 29 jest wyższa ($\Phi = 0,15$) niż korola lub porfiryryny osobno (Φ odpowiednio 0,14 oraz 0,11). Opisana zależność

między niskimi singletowymi stanami wzbudzonymi występuje w temperaturze pokojowej, a w 77 K nie jest obserwowana (rys. 11).



Rys. 10. Widma luminescencyjne roztworów 29 w toluenie w temperaturze pokojowej po wzbudzeniu przy 570 nm (linia wykropkowana), 90% wzbudzenia od fragmentu korola oraz po wzbudzeniu przy 515 nm (linia ciągła), 75% wzbudzenia od fragmentu porfiryny (reprinted from [24], Copyright 2007, with permission from Elsevier)

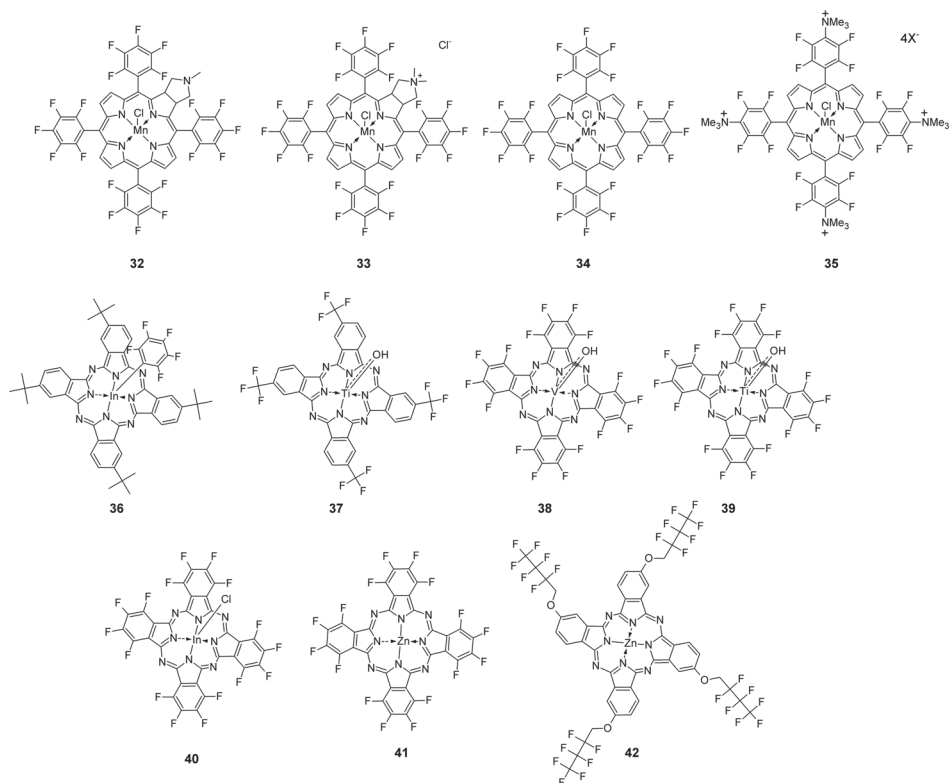


Rys. 11. Znormalizowane widmo luminescencji makrocycłu 29 w toluenie w temp. 77K poddanego wzbudzeniu przy 570 nm (linia wykropkowana), 90% wzbudzenia od fragmentu korola oraz przy 515 nm (linia ciągła), 75% wzbudzenia od fragmentu porfiryny. We wstawce pokazano znormalizowane widmo luminescencji przy 77K związków modelowych 31 (linia ciągła) oraz 30 (linia przerywana) (reprinted from [24], Copyright 2007, with permission from Elsevier)

3.4. Chloryny

Vinhado i wsp. [25] zbadali nową fluorowaną metalochlorynę (32) oraz jej metylowaną pochodną (33) jako katalizatory utlenienia cykloheksanu w obecności dwóch utleniaczy: jodozobenzenu (PhIO) oraz nadtlenku wodoru (H_2O_2) (rys. 12).

W eksperymentach dla porównania użyto również dwóch metaloporfiryn: neutralnej (34) oraz kationowej (35) (rys. 12). Potwierdzenie różnic w reaktywności podczas utleniania alkanów przy użyciu H_2O_2 uzyskano w badaniach z użyciem inhibitorów reakcji rodnikowych (bromotrichlorometan) oraz konkurencyjnego utleniania cyklooktan/cis-cyklookten.



Rys. 12. Struktura chloryn (32, 33), porfiryń (34, 35) oraz ftalocyjanin (36-42)

Kompleksy manganu lub żelaza zawierające grupy pentafluorofenyłowe w pozycjach *meso*, takie jak 32, wykazują bardzo wysoką aktywność katalityczną w utlenianiu węglowodanów. Podstawienie elektronobiorczymi atomami fluoru jeszcze bardziej podnosi aktywność katalityczną przez przesunięcie potencjału redoks metalu oraz dodatkowo tworzenie aktywnych, bardziej elektrofilowych, produktów pośrednich. Stąd fluorowane pochodne są bardziej reaktywne w stosunku do tak stabilnych związków jak alkan. Modyfikacja 5,10,15,20-*tetrakis*(pentafluorofenylo)-porfiryń 34 przez zmianę ligandów może poprawić lub zmienić właściwości katalityczne. Wprowadzenie pewnych grup funkcyjnych może sprzyjać zmianom w selektywności (chemo-, regio-, stereo-), spowodować wiązanie porfiryń do innych cząsteczek lub umożliwić jej osadzenie na podłożu stałym, co niesie dodatkowe korzyści.

3.5. Ftalocyjaniny

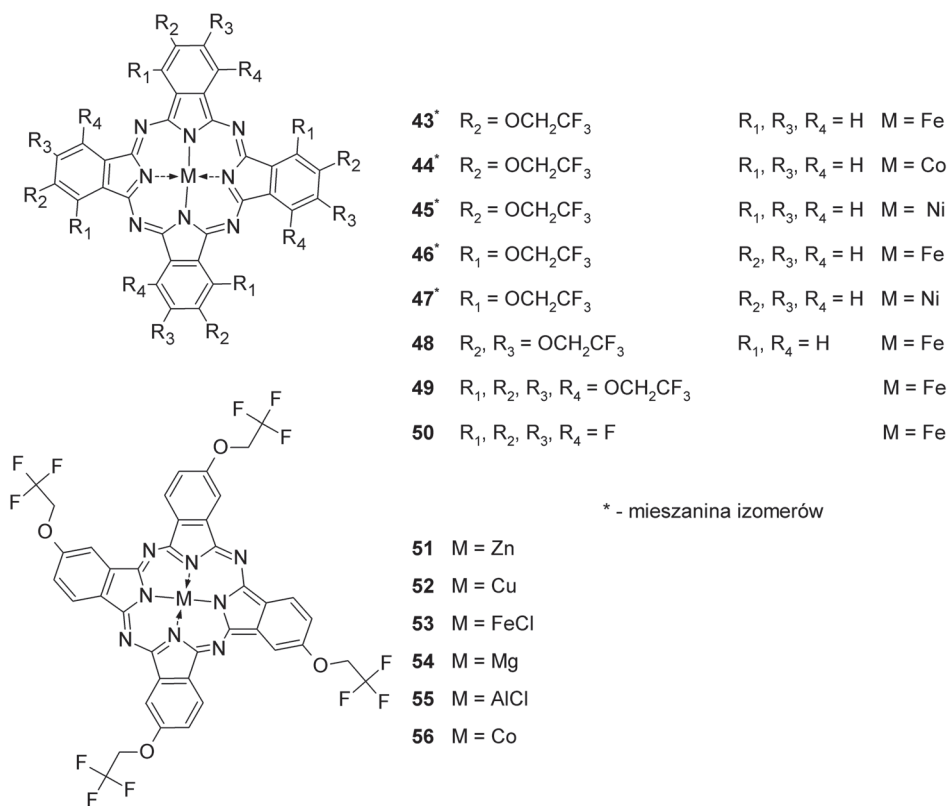
Calvete i wsp. dokonali przeglądu zastosowań porfirynoidów w optyce nieliniowej [26]. Wśród badanych związków znalazło się kilka fluorowanych pochodnych. Ich przykładami są aryloftalocyjaniny (7) (rys. 1) oraz (36) (rys. 12). Dla zrozumienia absorpcji nieliniowej ftalocyjanin przeanalizujemy ich liniowe widmo optyczne oraz poziomy energetyczne w stanie wzbudzonym. Przykładowo widmo UV-vis 36 w chloroformie wykazuje intensywne pasmo Q przy 697 nm oraz równie intensywne pasmo Soreta przy 340 nm (są one charakterystyczne dla metaloftalocyjanin). Region będący zainteresowaniem ograniczenia optycznego leży w regionie wysokiej przepuszczalności (niskiej absorpcji) między pasmami Q, a Soreta (420-600 nm). Absorpcja w tym obszarze wynika z wysokiego poziomu wibracyjnego pierwszego wzbudzonego stanu trypletowego. Krzywa OL wyznaczona przy 532 nm dla 7 oraz 36 pokazuje, że pierwsza z tych aryloftalocyjanin ma istotnie niższą transmisję, więc w konsekwencji wykazuje lepsze właściwości OL. Zdolności elektronobiorcze grup peryferyjnych zmieniają strukturę elektronową podstawionych ftalocyjanin. Stwierdzono, że obecność podstawników elektronobiorczych, m.in. fluoru, w pierścieniu ftalocyjanin (38-40), lub np. w podstawnikach peryferyjnych — makrocykl (37), zwiększa efekt OL, co prawdopodobnie wynika ze zwiększenia momentu dipolowego między stanami wzbudzonymi zaangażowanymi w przejście odpowiedzialne za efekt OL (rys. 12). Do zbliżonych wniosków niemal równoległe doszedł D. Dini po wyznaczeniu profili Z-scan dla kilku ftalocyjanin koordynujących w rdzeniu kation tytanu(IV) [27].

Facchetti przyjrzał się materiałom półprzewodnikowym opartym na związkach organicznych oraz polimerach [28]. Stwierdził, że obecność w tych związkach skoniugowanych wiązań π w znacznym stopniu wpływa na ich właściwości optyczne oraz elektryczne. Wśród wielu badanych związków znalazły się również fluorowane ftalocyjaniny. Podstawienie ftalocyjanin grupami elektronobiorczymi ma wpływ na poziomy energetyczne. Najlepsze właściwości półprzewodzące do zastosowań tranzystorowych ($\mu = 0,03 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) zaobserwowano dla kompleksu miedziowego (6) (rys. 1). Wśród porfirynoidów o potencjalnym zastosowaniu w budowie organicznych fotowoltaicznych ogniw słonecznych badanych przez zespół D. Wróbel, oprócz opisanych wcześniej porfiryn, znalazły się również ftalocyjaniny [29]. Fluorowana pochodna ftalocyjaniny cynkowej (41) silnie absorbuje światło w „czerwonym” regionie widma (638 nm) — jest to związane z przejściem ze stanu podstawowego S_0 do stanu wzbudzonego S_1 (rys. 12). Ftalocyjaniny wykazują intensywną fluorescencję przy 660-710 nm w zależności od barwnika. Maksima podstawionych pochodnych są przesunięte w stronę wyższych długości fali. Wśród badanych barwników fluorowana pochodna charakteryzuje się unikalnymi właściwościami: przesunięcie Stokesa między jej pasmem absorpcji Q a maksimum fluorescencji było największe. Równie charakterystyczny był długi czas życia (16,47 ns) oraz największa wydajność

kwantowa fluorescencji (0,21). Parametr deaktywacji termicznej (TD, *Thermal Deactivation*) wskazuje, że wszystkie barwniki uczestniczą w relaksacji termicznej, ale z różną skutecznością. Fluorowana ftalocyjanina cynkowa charakteryzuje się niską efektywnością zamiany zaabsorbowanego światła w ciepło w procesach bezpromienistych w porównaniu z np. ftalocyjaniną podstawioną długimi łańcuchami alkilowymi. W badaniach widm fotoelektrycznych udowodniono, iż 41 wykazuje najwyższy sygnał fotowoltaiczny spośród badanych barwników. Duży wpływ na zdolność generowania prądu fotowoltaicznego ma rodzaj metalu wbudowanego w układ ftalocyjaniny/porfiryny. Barwniki zawierające jony magnezu oraz cynku wykazywały dużą aktywność, co jest związane bezpośrednio z aktywnością wymienionych metali. Na ftoodpowiedź ma również wpływ obecność rozbudowanego układu aromatycznego ftalocyjanin, z czym wiąże się większa delokalizacja elektronów π . Najbardziej interesujące rezultaty w badaniach fotoelektrycznych uzyskano dla pochodnych fluorowanych. Jak już wspomniano wykazują one kilka razy wyższy fotoprąd niż ich pochodne niepodstawione atomami fluoru. Wysoka wartość ich czasu życia fluorescencji wskazuje na znaczny wkład innych procesów deaktywacji prowadzących do powrotu cząsteczki do stanu podstawowego. Atom fluoru jest najbardziej elektroujemny i prowadzi to do unikalnych właściwości spektroskopowych i fotoelektrycznych fluorowanych ftalocyjanin cynkowych m.in. wzmocnienia fotoprądu w ogniwach fotoelektrochemicznych opartych na tym barwniku.

Lehmann i wsp. zbadali wpływ struktury chemicznej supramolekularnych kompleksów polimerów z ftalocyjaninami na właściwości rozdzielcze gazów w złożonych membranach [30]. Użyli tetra-, okta- i heksadekapodstawionych ftalocyjanin rozpuszczalnych w niskowrzących rozpuszczalnikach (43-50) (rys. 13). Kation metalu w rdzeniu ftalocyjanin wywierał duży wpływ na właściwości rozdzielcze membran. Przykładowo przy rozdziale mieszaniny O_2/N_2 (20/80) membrana zawierająca ftalocyjaninę niklową wykazywała gorsze właściwości rozdzielcze niż odpowiadające jej membrany zawierające ftalocyjaniny żelazowe oraz kobaltowe. Ftalocyjanina 43 z podstawnikami w pozycjach 2,3 charakteryzuje się wysokim strumieniem przepływu (*permeate flux*) wynoszącym w warunkach standardowych $7 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ połączonym z wartością współczynnika podziału $\alpha_{O_2/N_2} = 2,2$. Ftalocyjaniny z podstawnikami w pozycji 1,4 dają membrany gęstsze niż te posiadające podstawniki w pozycjach 2,3, gdyż strumień przepływu dla 46 wynosi $1,3 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ w warunkach standardowych. Gęstsze membrany są również uzyskiwane przy zastosowaniu wysokofluorowanych ftalocyjanin, jak 49 (strumień przepływu wynosi $1,9 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ w warunkach standardowych) (rys. 13). Mieszaniny gazów CO_2/CH_4 (20/80) oraz CO_2/N_2 (20/80) były rozdzielane bardziej selektywnie oraz przy większym strumieniu przepływu niż O_2/N_2 (20/80).

Ichikawa i wsp. przedstawili w swojej pracy skuteczność organicznych systemów w organicznych diodach typu LED opartych na fluorowanych ftalocyjaninach jako tzw. HIM (*hole injection material*) [31]. Natomiast Gao i wsp. w swojej pracy skupili



Rys. 13. Struktury ftalocyjanin 43-56

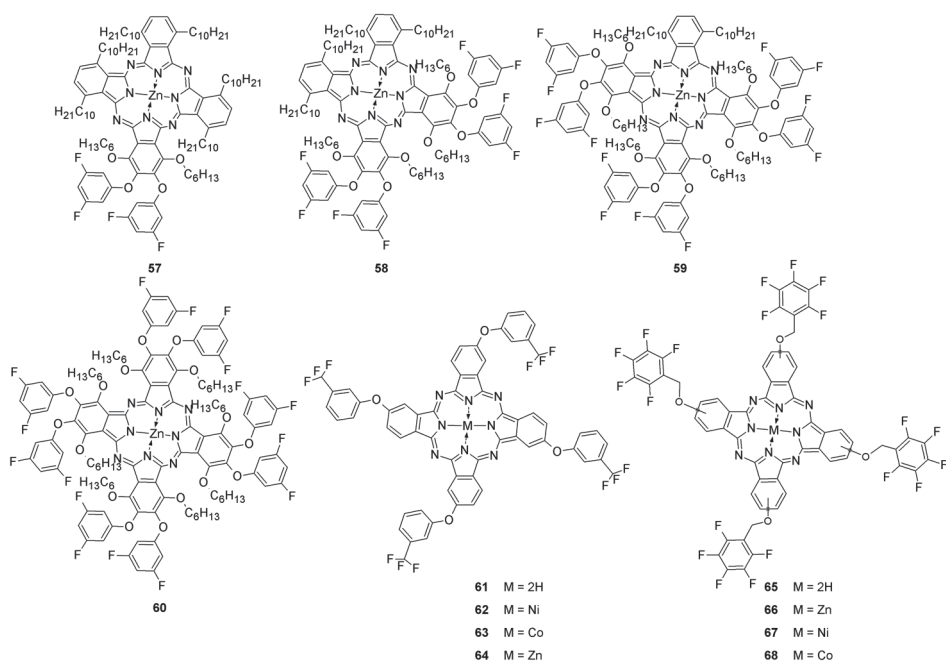
się na właściwościach spektralnych *tetra*-fluoroalkoksymetalofthalocyjanin (51-56) [32]. Widmo fluorescencji ftalocyjanin może odzwierciedlać właściwości singletowe stanów wzbudzonych tych związków. Niska wydajność kwantowa fluorescencji oznacza, że energia wzbudzenia może być łatwo transferowana do stanu trypletowego, który bierze udział w tworzeniu tlenu singletowego. Fluoroalkoksyftalocyjaniny ze skoordynowanymi kationami cynku 51, magnezu 54 i glinu 55 charakteryzują się silną fluorescencją, zwłaszcza 54 (rys. 13). Intensywność fluorescencji miedziowych 52, żelazowych 53 i kobaltowych 56 fluorowanych fluoroalkoksyftalocyjanin jest nieznaczna lub zbyt mała, aby mogła być zarejestrowana (rys. 13). W stosunku do fluorescencji niepodstawionych ftalocyjanin wydajność kwantowa fluorescencji fluoroalkoksymetalofthalocyjanin mocno spada (przykładowo niepodstawiona ftalocyjanina cynkowa ma $\Phi = 0,3$ w chloronaftalenie, jej *tetra*(trifluoroetoksy) pochodna 51 ma $\Phi = 0,058$ w octanie etylu, a *tetra*(heptafluorobutoksy) pochodna 42 (rys. 12) już tylko $\Phi = 0,038$ w octanie etylu. W bardziej polarnych rozpuszczalnikach maksimum absorpcji i emisji jest przesunięte w stronę mniejszych długości fali, a intensywność fluorescencji obniża się. Również ze wzrostem ilości

węgla w łańcuchu fluoroalkoksy intensywność fluorescencji spada, a maksimum wzbudzenia przesuwa się w stronę światła niebieskiego.

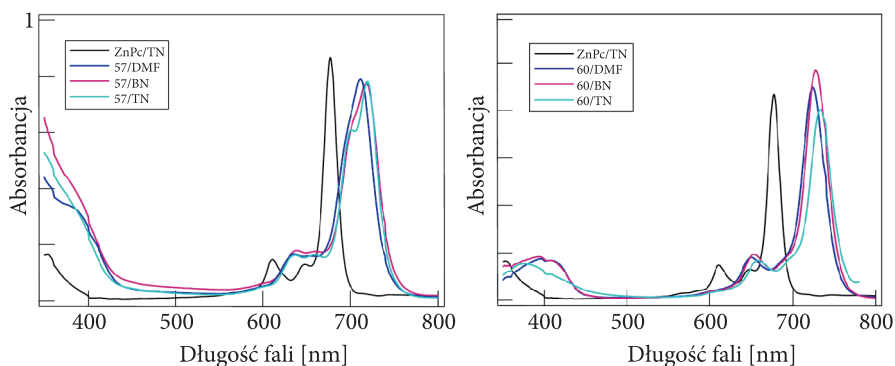
Al-Raqa zbadał właściwości ftalocyjanin podstawionych grupami heksyloksy w miejscach nieperyferyjnych pierścieni benzenowych oraz fluorowanymi grupami fenylksoxy w miejscach peryferyjnych pierścieni [33].

W przeprowadzonych badaniach założył, że wstawienie grup heksyloksylowych oraz fluorowanych fenoksylowych, tak jak to ma miejsce w związkach (57-60), zwiększy rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych (rys. 14). Wydawało się, że sferyczna przeszkoda w postaci podstawników 3,5-difluorofenoksylowych uniemożliwi tworzenie się dimerów. Uzyskane ftalocyjaniny cynkowe charakteryzują się wysoką rozpuszczalnością w takich rozpuszczalnikach jak benzen, toluen, chloroform, octan etylu oraz tetrahydrofuran. Fluorowane ftalocyjaniny cynkowe wykazują typowe dla innych ftalocyjanin widma absorpcji, posiadają pasmo Soreta oraz pasmo Q. Można zaobserwować, że pasma absorpcji są przesunięte w kierunku dłuższych fal, a przesunięcie to zależy od ilości grup fenoksylowych. Dla przykładu pasmo Q dla 57 występuje przy 719 nm, a dla 60 przy 733 nm (niefluorowana ftalocyjanina cynkowa absorbuje przy 677 nm) (rys. 15).

Zmierzona wydajność kwantowa fluorescencji w toluenie dla 57 wynosi $\Phi = 0,033$, a dla 60 $\Phi = 0,021$ i jest niższa niż dla ftalocyjaniny cynkowej ($\Phi = 0,3$). Fluorowane podstawniki zmieniają HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*)



Rys. 14. Struktura ftalocyjanin (57-68)



Rys. 15. Widma absorpcyjne ftalocyjanin 57 i 60 w różnych rozpuszczalnikach organicznych; ZnPc — ftalocyjanina cynku(II), BN — benzen, TN — toluen (reprinted from [33], Copyright 2008, with permission from Elsevier)

z jednoczesną redystrybucją gęstości elektronowej, co wpływa na właściwości optyczne, redoks, rodnikowe i stan wzbudzony. Czas trwania fluorescencji fluorowanych fenoksylowych pochodnych ftalocyjaniny cynkowej jest o 60% krótszy niż ftalocyjaniny cynkowej ($\tau_{57} = 2$ ns, $\tau_{60} = 1,9$ ns, $\tau_{ZnPc} = 3,3$ ns w toluenie).

Wei i wsp. zbadali kilka ftalocyjanin podstawionych grupami 3-trifluorometylofenoksyłowymi [34]. Wprowadzenie tych grup znacznie podniosło rozpuszczalność ftalocyjanin w słabo i średnio polarnych rozpuszczalnikach, takich jak benzen, toluen, chloroform, octan etylu czy THF. Jednocześnie zmalała ich rozpuszczalność w silnie polarnych rozpuszczalnikach jak DMSO czy DMF. Polarność metalicznych fluorowanych ftalocyjanin zależała od rodzaju centralnego jonu metalu: fluorowa ftalocyjanina niklowa wykazuje niższą rozpuszczalność w rozpuszczalnikach polarnych niż jej kobaltowy i cynkowy analog, ale jej rozpuszczalność nie różni się tak bardzo w mniej polarnych rozpuszczalnikach. Należy dodać, iż wprowadzenie grup fluorowych zwiększa rozpuszczalność w środowisku polarnym. W widmie UV-vis pochodnych ftalocyjanin (61-64) można zwykle zaobserwować dwa pasma, pierwsze (600-630 nm) pochodzące od absorpcji agregatów cząsteczek i drugie (660-700 nm) reprezentujące absorpcję pojedynczych cząsteczek (rys. 14). Maksymalna długość fali absorpcji fluorowanych związków jest nieco przesunięta w kierunku fal krótszych w porównaniu do pochodnych nieposiadających w strukturze atomów fluoru. Jest to spowodowane efektem elektroakceptorowym atomów fluoru w grupach fenoksylowych. Efekt ten, tak jak można oczekiwać, zmniejsza ładunek elektronów w pierścieniu ftalocyjanin, a co za tym idzie pierwszy potencjał redukujący ich pochodnych jest wyższy niż pochodnych bez atomów fluoru (-0,3629 w porównaniu do -0,3439 dla fluorowanej pochodnej 62). Potencjał redukujący bezmetalicznej fluorowanej pochodnej ftalocyjaninowej 61 jest ujemny w porównaniu z fluorowanymi metaloftalocyjaninami (kobaltową 63, niklową 62 i cynkową 64), ponieważ kationy metali koordynujące rdzeń zmniejszają prąd elektronowy w obrębie pierścienia

makrocyklicznego. W związku z tym potencjał fluorowanej ftalocyjaniny kobaltowej 63 jest niższy niż jej analogu niklowego 62 i cynkowego 64, podczas gdy fluorowana ftalocyjanina niklowa 62 wykazuje niższy potencjał niż jej cynkowy analog 64.

Koca i wsp. zaprezentowali w swojej pracy właściwości spektralne oraz elektrochemiczne nowych ftalocyjanin (bezmetalicznej (65), cynkowej (66), niklowej (67) oraz kobaltowej (68)) z podstawnikami pentafluorobenzylowymi [35]. Kompleks kobaltowy 68 bierze udział w procesach redoks opartych o kation metalu, podczas gdy dla pozostałych makrocykli 65-67 przeniesienie elektronów jest zależne od podstawników peryferyjnych (rys. 14). Analiza sygnałów zarejestrowanych podczas cyklicznej voltamperometrii oraz pulsowej voltamperometrii różnicowej wskazuje, że procesy redoks mają charakter odwracalny jednoelektronowy. Charakter elektronobiorczy podstawników pentafluorobenzylowych w części peryferyjnej ftalocyjanin prowadzi do dodatniego przesunięcia potencjału redukcyjnego (+ 0,20-0,40 V) w porównaniu z ich pochodnymi pozbawionymi atomów fluoru.

4. Podsumowanie

Każdego miesiąca pojawiają się liczne doniesienia i patenty informujące o rosnącym znaczeniu porfirynoidów w medycynie, technice i nanotechnologii. Szereg tych modyfikacji wiąże się z wprowadzeniem do ich struktury atomu fluorowca. Wydaje się, że ten typ modyfikacji przyczyni się do wzrostu znaczenia tych związków w technice i wojskowości. Fluorowane porfirynoidy są związkami o dużym potencjale dla nowoczesnej fotoniki o zastosowaniach nie tylko w sektorze cywilnym, lecz także wojskowym. W publikacji dokonano przeglądu, stosując jako kryterium podziału strukturę makrocyklu, właściwości fizykochemicznych fluorowanych porfirynoidów, wskazując na konkretne zastosowania aplikacyjne.

The authors would like to acknowledge Elsevier for copyright permission.

Autorzy dziękują Narodowemu Centrum Nauki za przyznanie grantu badawczego N N404 069440.

Artykuł wpłynął do redakcji 8.02.2011 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano w kwietniu 2011 r.

LITERATURA

- [1] M. KRYJEWSKI, A. ŚMIGIELSKA, T. GOŚLIŃSKI, *Makrocykle porfirynoidowe jako związki budulcowe do tworzenia nanoukładów*, Przem. Chem., 89, 2010, 727-733.
- [2] Patent, World Intellectual Property Organization, *Infrared Ray-absorbing Fibers*, <http://www.wipo.int/pctdb/en/wo.jsp?WO=2007017430>, data dostępu: 2010-03-26.
- [3] Patent, World Intellectual Property Organization, *Radiation absorbing compositions, methods and articles made by applying such compositions*, <http://www.wipo.int/pctdb/en/wo.jsp?WO=2007062183>, data dostępu: 2010-04-02.

- [4] Patent, World Intellectual Property Organization, *Ultra-thin organic TFT chemical sensor, making thereof, and sensing method*, <http://www.wipo.int/pctdb/en/wo.jsp?WO=2008147497>, data dostępu: 2010-03-26.
- [5] M. S. MEANEY, V. L. MCGUFFIN, *Luminescence-based methods for sensing and detection of explosives*, *Anal. Bioanal. Chem.*, 391, 2008, 2557-2576.
- [6] Patent, World Intellectual Property Organization, *Light activated antiviral materials and devices and methods for decontaminating virus infected environments*, <http://www.wipo.int/pctdb/en/wo.jsp?WO=2007114843>, data dostępu: 2010-03-26.
- [7] Patent, United States Patent Application Publication, *Antimicrobial surfaces*, <http://www.freepatentsonline.com/20100034770.pdf>, data dostępu: 2011-01-31.
- [8] B. SEET, T. Y. WONG, *Military laser weapons: Current controversies*, *Ophthalmic Epidemiol.*, 8, 2001, 215-226.
- [9] Y. LIU, Y. CHEN, L. CAI, J. WANG, Y. LIN, J. J. DOYLE, W. J. BLAU, *Optical limiting properties of axially substituted indium phthalocyanines in the solid PMMA composite films*, *Mat. Chem. Phys.*, 107, 2008, 189-192.
- [10] Y. CHEN, N. HE, J. J. DOYLE, Y. LIU, X. ZHUANG, W. J. BLAU, *Enhancement of optical limiting response by embedding gallium phthalocyanine into polymer host*, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 189, 2007, 414-417.
- [11] J. MCHALE, *Optical computing — the next revolution*, *Military & Aerospace Electronics*, February, 2002, 12-17.
- [12] H. ABDELDAYEM, D. O. FRAZIER, W. K. WITHEROW, C. E. BANKS, B. G. PENN, M. S. PALEY, *Recent Advances in Photonic Devices for Optical Computing*, *Lect. Notes Comput. Sc.*, 5172, 2008, 9-32.
- [13] E. SCHMÄLZLIN, B. WALZ, I. KLIMANT, B. SCHEWE, H.-G. LÖHMANNSRÖBEN, *Monitoring hormone-induced oxygen consumption in the salivary glands of the blowfly, Calliphora vicina, by use of luminescent microbeads*, *Sens. Actuators B*, 119, 2006, 251-254.
- [14] T.-S. YEH, C.-S. CHU, Y.-L. LO, *Highly sensitive optical fiber oxygen sensor using Pt(II) complex embedded in sol-gel matrices*, *Sens. Actuators B*, 119, 2006, 701-707.
- [15] B. J. BASU, *Optical oxygen sensing based on luminescence quenching of platinum porphyrin dyes doped in ormosil coatings*, *Sens. Actuators B*, 123, 2007, 568-577.
- [16] T. C. O'RIORDAN, H. VORABERGER, J. P. KERRY, D. B. PAPKOVSKY, *Study of migration of active components of phosphorescent oxygen sensors for food packaging applications*, *Anal. Chim. Acta*, 530, 2005, 135-141.
- [17] S. M. BORISOV, G. NUSS, W. HAAS, R. SAF, M. SCHMUCK, I. KLIMANT, *New NIR-emitting complexes of platinum(II) and palladium(II) with fluorinated benzoporphyrins*, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 201, 2009, 128-135.
- [18] T. NAKAMOTO, M. YOSIHIOKA, Y. TANAKA, K. KOBAYASHI, T. MORIIZUMI, S. UHEYAMA, W. S. YE-RAZUNIS, *Colorimetric method for odor discrimination using dye-coated plate and multiLED sensor*, *Sens. Actuators B*, 116, 2006, 202-206.
- [19] X. MA, J. SUN, M. WANG, M. HU, G. LI, H. CHEN, J. HUANG, *Effects of fluorination in the ring of zinc tetraphenylporphyrin on its gas-response to volatiles at room temperature*, *Sens. Actuators B*, 114, 2006, 1035-1042.
- [20] M. CAVAZZINI, F. MONTANARI, G. POZZI, S. QUICI, *Perfluorocarbon-soluble catalysts and reagents and the application of FBS (fluorous biphasic system) to organic synthesis*, *J. Fluor. Chem.*, 94, 1999, 183-193.
- [21] P. E. ESSER, B. DRIEßEN-HÖLSCHER, W. KEIM, *Halogenated oxo- and peroxotitanium porphyrinates as sensitizers for the photooxygenation of olefinic compounds*, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 140, 1999, 13-24.

- [22] D. WRÓBEL, A. SIEJAK, P. SIEJAK, *Photovoltaic and spectroscopic studies of selected halogenated porphyrins for their application in organic solar cells*, Sol. Energ. Mater. Sol. C., 94, 2010, 492-500.
- [23] M. SUZUKI, S. SHIMIZU, J.-Y. SHIN, A. OSUKA, *Regioselective nucleophilic substitution reaction of meso-hexakis(pentafluorophenyl) substituted [26]hexaphyrin*, Tetrahedron Lett., 44, 2003, 4597-4601.
- [24] L. FLAMIGNI, B. VENTURA, M. TASIOR, D. T. GRYKO, *Photophysical properties of a new, stable, corrole-porphyrin dyad*, Inorg. Chem. Acta, 360, 2007, 803-813.
- [25] F. S. VINHADO, M. E. F. GANDINI, Y. IAMAMOTO, A. M. G. SILVA, M. M. Q. SIMÕES, M. G. P. M. S. NEVES, A. C. TOMÉ, S. L. H. REBELO, A. M. V. M. PEREIRA, J. A. S. CAVALEIRO, *Novel Mn(III) chlorins as versatile catalysts for oxyfunctionalisation of hydrocarbons under homogeneous conditions*, J. Mol. Catal. A: Chem., 239, 2005, 138-143.
- [26] M. CALVETE, G. Y. YANG, M. HANACK, *Porphyrins and phthalocyanines as materials for optical limiting*, Synth. Met., 141, 2004, 231-243.
- [27] D. DINI, *Conjugated Molecules for the Smart Filtering of Intense Radiations*, Int. J. Mol. Sci., 4, 2003, 291-300.
- [28] A. FACCHETTI, *Semiconductors for organic transistors*, Mater. Today, 3, 2007, 28-37.
- [29] D. WRÓBEL, *Organic photovoltaic solar cells: spectroscopic and photoelectric properties of photoactive dyes*, C. R. Chimie, 6, 2003, 417-429.
- [30] H.-D. LEHMANN, W. EBERHARDT, M. HANACK, *Gas separation by networks made from supramolecular complexes of metal phthalocyanines and a cellulose derivative*, J. Membrane Sci., 147, 1998, 49-57.
- [31] M. ICHIKAWA, K. KOBAYASHI, T. KOYAMA, Y. TANIGUCHI, *Intense and efficient ultraviolet electroluminescence from organic light-emitting devices with fluorinated copper phthalocyanine as hole injection layer*, Thin Solid Films, 515, 2007, 3932-3935.
- [32] L. GAO, X. QIAN, *Absorption and fluorescence spectral properties of tetra (fluoroalkoxy) metallophthalocyanines*, Dyes Pigm., 51, 2001, 51-55.
- [33] S. Y. AL-RAQA, *The synthesis and photophysical properties of novel, symmetrical, hexadecasubstituted Zn phthalocyanines and related unsymmetrical derivatives*, Dyes Pigm., 77, 2008, 259-265.
- [34] S. WEI, D. HUANG, L. LI, Q. MENG, *Synthesis and properties of some novel soluble metallophthalocyanines containing the 3-trifluoromethylphenoxy moiety*, Dyes Pigm., 56, 2003, 1-6.
- [35] A. KOCA, A. R. ÖZKAYA, M. SELÇUKOĞLU, E. HAMURYUDAN, *Electrochemical and spectroelectrochemical characterization of the phthalocyanines with pentafluorobenzyloxy substituents*, Electrochem. Acta, 52, 2007, 2683-2690.

T. GOŚLIŃSKI, D. BRUDNICKI

Technical and military applications of fluorinated porphyrinoids

Abstracts. Porphyrinoids are macrocyclic compounds of great importance in medicine and growing popularity in engineering and nanotechnology. Physical-chemical and photochemical characteristics of these macrocyclic compounds explain their increasing significance in photonics. Moreover, a large amount of publications and patents indicate other possible applications. Porphyrinoids, including fluorinated porphyrinoids, are compounds of potential usage not only in the civil, but also in the military sector. This review presents in more detail the applications of fluorinated porphyrinoids in the military sector.

Keywords: nonlinear optics, porphyrinoids, photosensitizers