

فتوکربوکسیل زدایی گروهی از α -آریل کربوکسیلیک اسیدها با استفاده از کاتالیست منگنز (۲،۶-دی کلروفیل) پورفیرین کلرید (Mn(TDCPP)Cl) در حضور هیدروژن پراکسید

محمدحسین رحمتی*، سعید فرهادی، عابدین زبردستی

خرم آباد، دانشگاه لرستان، دانشکده علوم پایه

چکیده: فتولیز محلول همگن یک گروه از α -آریل کربوکسیلیک اسیدها با استخلاف‌های گوناگون در حضور هیدروژن پراکسید و با استفاده از کاتالیست منگنز (۲،۶-دی کلروفیل) پورفیرین کلرید، (Mn(TDCPP)Cl) در تلاش برای شناسایی فراورده‌های تولید شده مورد بررسی قرار گرفته است. نتیجه‌های به دست آمده با استفاده از GC-MS نشان دهنده تبدیل این ترکیبات به مشتق‌های کربونیلی با بازده‌های متفاوت می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: منگنز پورفیرین، α -آریل کربوکسیلیک اسید، فتوکربوکسیل زدایی و ترکیب‌های کربونیلی.

KEY WORDS: Manganese porphyrin, α -aryl carboxylic acid, Photo-decarboxylation, Carbonyl derivatives.

مقدمه

در حال پایه می‌باشند. به همین دلیل کاهش و اکسایش از واکنش‌های فتوشیمیایی متداول می‌باشند. نور قادر به انجام واکنش‌های فتوشیمی در فلز پورفیرین‌ها می‌باشد. تابش‌دهی در طول موج لازم برای انتقال بار از لیگاند محوری به فلز مرکزی منجر به یک انتقال الکترون درون مولکولی از لیگاند محوری به فلز مرکزی می‌شود که باعث کاهش فلز شده و در عین حال باعث تولید گونه‌های رادیکال آزادی می‌شود که می‌توانند موجب کاتالیز واکنش‌های مواد آلی شوند [۵]. در این میان منگنز پورفیرین‌ها به دلیل ویژگی‌های الکترونی منحصر به فرد، عملکرد کاتالیستی در اکسایش مواد آلی و حضور در فرایندهای فتوستتزی دارای توجه بیشتری می‌باشند [۸-۶]. یکی از فرایندهای فتوشیمیایی مورد علاقه در سال‌های اخیر، کربوکسیل زدایی فتوشیمیایی یا فتوکربوکسیل زدایی کربوکسیلیک اسیدها می‌باشد. گزارش‌های بی‌شمار در این زمینه در نوشتارهای علمی

در سال‌های اخیر فلز پورفیرین‌های سنتزی به دلیل چشم انداز کاربرد آنها به عنوان کاتالیست در فرایندهای اکسایش انتخابی هیدروکربن‌ها و مشتق‌های آنها و نیز سیستم‌های مدل برای مطالعه چگونگی مکانیسم اکسایش ترکیب‌های آلی به وسیله‌ی زیست کاتالیست‌های تک اکسیژن‌دار کننده مانند سیتوکروم P-۴۵۰، کاتالیستی طبیعی برای اکسیدکردن ترکیب‌های آلی در بدن موجودات زنده، مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند [۲، ۱]. کارآمدی بالای این سامانه‌ها، آنها را برای اکسایش برخی مولکول‌های آلی شامل آلکان‌ها، آلکن‌ها، فنول‌ها، تیول‌ها و سولفیدها در شرایط ملایم و در فاز مایع با اکسیژن دهنده‌هایی مانند یدوسیل بنزن، پروکسیدها، اکسیژن ملکولی و ... مناسب ساخته است [۳و۴]. از سوی دیگر حالت‌های برانگیخته ایجاد شده در نتیجه تابش، کاهنده‌ها و نیز اکسنده‌های بهتری نسبت به مولکول

*E-mail: Rhch8@yahoo.com

*عهده دار مکاتبات

افزوده شد. محلول به دست آمده به مدت ۱ ساعت در دمای محیط هم زده شد و سپس پاراکلرانیل (۱/۸۴۴ g، ۷/۵ mmol) به آن افزوده شد و به مدت ۱ ساعت دیگر به شدت بازروانی شد. بعد از آن که محلول واکنش تا دمای محیط سرد شد به مقدار یک هم ارز تری اتیل آمین (۴۶ μL، ۳/۳ mmol) به آن افزوده شد و حلال توسط سیستم خلاء جدا شد. ماده جامد به دست آمده با استفاده از یک سوکسوله برای خالص سازی با متانول به این روش شسته شد: یک کاغذ صافی را به شکل یک لوله‌ی ته بسته درآمد قطر این لوله کاغذی باید طوری می‌بود که به راحتی وارد لوله سوکسوله شود. ماده جامد به دست آمده به صورت خرد شده در آورده داخل لوله کاغذی ریخته شد و سپس به آرامی به سوکسوله وارد شد. درون یک بالون ته گرد ۲۰۰ سی سی متانول ریخته شده این بالون به گیره بسته شد. و چند تکه سنگ جوش نیز داخل بالون انداخته شد. در این مرحله سوکسوله و مبرد روی بالون نصب شد. شیر آب باز شد تا آب درون مبرد جریان یابد. در این مرحله یک توری سیمی زیر بالون گذاشته شده و چراغ بونزن زیر آن روشن شد. استخراج تا زمانی که رنگ متانول عبور کرده از کاغذ صافی بی‌رنگ شود ادامه یافت. سپس گرمادهی قطع شد اجازه داده شد سامانه کمی خنک شود و همه‌ی بخارات در مبرد سرد شده و به فاز مایع وارد شوند. سپس جامد بنفش باقی مانده برای خالص سازی بیشتر از یک ستون آلومینا (۲×۲۰) با شوینده دی کلرومتان عبور داده شد. منگنز تتراکیس(۲۶- دی کلروفنیل)پورفیرین کلرید، Mn(TDCPP)Cl: مقدار ۱۰۰ mg مزو- تتراکیس(۲۶- دی کلروفنیل)پورفیرین در درون ۱۰ mL دی متیل فرمامید حل شد. سپس مقدار ۰/۵ mol (۰/۰۰۴ mol) منگنز(II) کلرید به محلول فوق افزوده و محلول به مدت یک ساعت بازروانی شد. پس از سرد شدن محلول، ۱۰۰ mL آب سرد به آن افزوده و رسوب به دست آمده به وسیله‌ی صافی جدا شد. رسوب به دست آمده چند بار با آب مقطر شسته و در دمای محیط خشک شد.

دستگاه‌ها

طیف‌های GC-MS توسط دستگاه GC-MS QP5050 ساخت Shimadzu ژاپن ثبت شده‌اند.

روش آزمایش

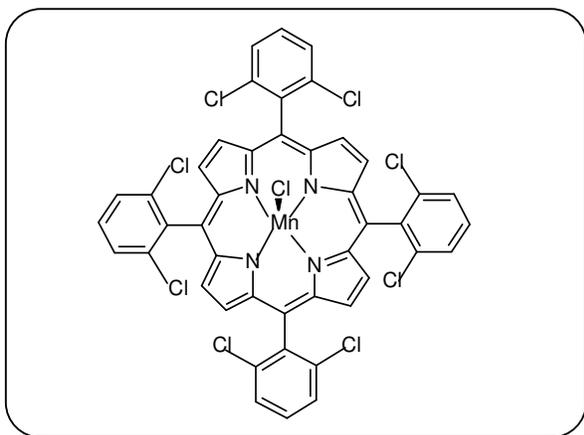
روش کلی استفاده شده برای انجام واکنش‌های فتوکربوکسیل زدایی به صورت زیر می‌باشد:

شاهدی بر این ادعا است [۱۱ - ۹]. فرایند فتوکربوکسیل زدایی در چندین زمینه پژوهشی ارزشمند می باشد، در شیمی سنتزی برای تهیه واسطه‌های رادیکالی [۱۲]، در داروسازی [۱۳] و کشاورزی [۱۴] این فرایند از اهمیت والایی برخوردار است. از سوی دیگر فرایند فتوکربوکسیل زدایی هنگامی ارزش دوچندان پیدا می‌کند که گروه کربوکسیل به یک اتم کربن حاوی عامل بسیار پایدار کننده حدواسط مانند گروه‌های فنیل، نفتیل، فورانیل و ... متصل باشد. این گروه‌ها، پس از حذف گروه کربوکسیل و خارج شدن CO₂، حد واسط ایجاد شده را پایدار می‌سازند. در نتیجه فتوکربوکسیل زدایی α - آریل کربوکسیلیک اسیدها به ویژه آریل استیک اسیدها و مشتق‌های آنها به دلیل آنکه برخی داروهای ضد التهاب غیر استروئیدی مانند کتوپروفن، ایبوپروفن و ... نمک‌های α - آریل پروپیونات هستند و همچنین بخش بنزلی موجود در ساختار خود که سبب پایداری حد واسط ایجاد شده از طریق رزونانس می‌شود بیش از اسیدهای دیگر مورد توجه واقع شده‌اند [۱۶، ۱۵]. با در نظر گرفتن این موارد تصمیم گرفته شد فتولیز برخی از α - آریل کربوکسیلیک اسیدها را در حضور منگنز(۲۶- دی کلروفنیل) پورفیرین کلرید، (Mn(TDCPP)Cl) به‌عنوان کاتالیست و H₂O₂ به عنوان اکسیژن دهنده مورد بررسی قرار گیرد.

بخش تجربی

مواد

آلومینا و سیلیکاژل برای ستون کروماتوگرافی، استون، بور تری فلورید، دی اتیل اتر، پارا-کلرانیل، تری اتیل آمین، ۶۲-دی کلروبنزآلدئید، دی کلرومتان، دی متیل فرمامید، کلسیم کربنات، متانول، منگنز(II) کلرید و هیدروژن پراکسید. کلیه این مواد از شرکت‌های Merck و Fluka تهیه شده و بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. آریل استیک اسیدها (Aldrich) نیز بدون خالص سازی مصرف شدند. گازهای آرگون و نیتروژن با خلوص بالا (بیش از ۹۹/۹٪) مورد استفاده قرار گرفتند. مزو- تتراکیس(۲۶- دی کلروفنیل) پورفیرین، پورفیرین H₂TDCPP با روش کلی لیندسی به صورت زیر تهیه شد [۱۷]. در یک بالون سه دهانه ۲ لیتری یک لیتر کلروفرم (تقطیر شده با کلسیم کربنات)، ۱/۷۵ g (۱۰ mmol) ۶۲-دی کلروبنزآلدئید و پیرویل (۶۹۴ μL، ۱۰ mmol) ریخته شد. بعد از آن که به داخل محلول به مدت ۵ دقیقه گاز آرگون دمیده شد، ۱/۳۲ ml از یک محلول بوران‌تری‌فلورید ۲/۵ M (۳/۳ mmol) به وسیله‌ی سرنگ به محیط واکنش



شکل ۱- ساختار منگنز تتراکسیس(۲و۶- دی کلروفنیل)پورفیرین کلرید، Mn(TDCPP)Cl.

تشکیل فرآورده و پیشرفت آن توسط TLC و GC-MS کنترل شد. در هیچ یک از آزمایش‌های کنترل انجام شده فرآورده‌ی اکسایشی مشاهده نشد که این نشان‌دهنده لازم بودن Mn(TDCPP)Cl، و H_2O_2 و نور برای انجام واکنش‌های فتواکسایشی انجام شده می‌باشد.

نتیجه‌ها و بحث

یکی از عیب‌های سامانه‌های کاتالیستی فلز پورفیرین‌ها ناپایداری در نتیجه تشکیل گونه‌های دیمری و یا تجزیه شدن می‌باشد. بررسی‌ها نشان داده است که پورفیرین‌هایی که استخلاف‌های آلکیل یا هالوژن در موقعیت‌های ارتو، متا یا پارای گروه‌های فنیل موقعیت مزو قرار دارند با فراهم کردن ممانعت فضایی باعث جلوگیری از تشکیل کمپلکس‌های μ -اکسو غیر فعال و افزایش ماهیت الکترون دوستی فلز - اکسو با استخلاف‌های الکترون گیرنده روی حلقه فنیل می‌شوند [۲۰-۱۸]. در نتیجه در این پژوهش بنا به این دلایل از ترکیب منگنز تتراکسیس(۲و۶- دی کلروفنیل) پورفیرین کلرید، Mn(TDCPP)Cl، (شکل ۱) به عنوان کاتالیست جهت بررسی فتولیز آریل استیک اسیدها استفاده شد.

چنانچه اشاره شد شکست فتوردوکس پیوند فلز - لیگاند در فلزپورفیرین‌ها موضوع بسیاری از پژوهش‌ها در سال‌های اخیر بوده است. علاقه ما در این زمینه توسعه مسیر جدیدی برای تهیه رایکال‌های کربنی به وسیله‌ی فتوکربوکسیل‌زدایی کمپلکس‌های کربوکسیلات منگنز(III)پورفیرین‌ها و شناسایی فرآورده‌های به دست آمده می‌باشد. بدین‌منظور هنگامی که فتولیز فنیل استیک اسید و سایر آریل کربوکسیلیک اسیدها با استفاده از

به محلولی از ۱/۵ mmol از ترکیب آریل استیک اسید در ۲۰ mL استونیتریل داخل یک سل کوارتز با قطر ۲ cm مقدار 1.5×10^{-5} mol (۱۵ mg) منگنز(۲و۶- دی کلروفنیل)پورفیرین کلرید افزوده شد. در یک ظرف دیگر، مقدار ۰/۵ mL هیدروژن پراکسید (۳۰٪ وزنی در آب) به ۲ mL استونیتریل افزوده شد. سل کوارتز محتوی واکنش‌گرها یک محفظه حاوی لامپ جیوه ۴۰۰W فشار بالا با (HPML، I: $1.06 - 0.8 \times 10^{-13} \text{ w.m}^{-2}$ ، λ : ۳۲۰ - ۳۸۰ nm) قرار داده شد. سپس به آن به طور متناوب هر دو ساعت حدود ۰/۲ mL از محلول هیدروژن پراکسید درحالی که با هم‌زن مغناطیسی هم زده می‌شد و تحت تابش قرار داشت، اضافه شد. دمای ظرف واکنش به طور مرتب کنترل و دمای آن در 25°C نگه داشته می‌شد و پیشرفت واکنش با TLC دنبال می‌شد. پس از گذشت ۲۴ ساعت فرآورده‌های تولید شده به وسیله‌ی دستگاه GC-MS مورد شناسایی و تجزیه قرار گرفتند. توجه به این نکته لازم است که ابتدا سعی شد تا این واکنش‌ها با استفاده از O_2 به عنوان اکسیژن‌دهنده انجام شود ولی در حضور اکسیژن بازده‌های واکنش بسیار پایین بود، بنابراین هیدروژن پراکسید برای این کار انتخاب شد.

آزمایش‌های کنترل

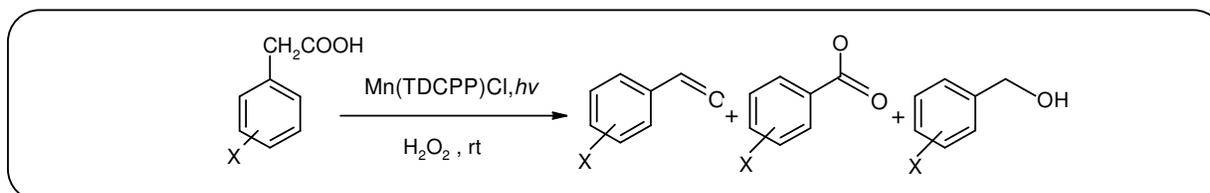
الف) فتولیز دی فنیل استیک اسید، فنیل استیک اسید و ۱- نفتیل استیک اسید در غیاب Mn(TDCPP)Cl: سه سل پیرکس، هر یک شامل ۱ میلی مول از آریل اسیدهای بالا در ۲۰ میلی لیتر استونیتریل در حضور آب اکسیژنه و در غیاب کاتالیزور تحت تابش لامپ جیوه قرار گرفتند. تابش‌دهی هر محلول به مدت ۲۴ ساعت ادامه یافت و امکان تشکیل فرآورده و پیشرفت آن توسط TLC و GC-MS کنترل شد.

ب) واکنش دی فنیل استیک اسید، فنیل استیک اسید و ۱- نفتیل استیک اسید با Mn(TDCPP)Cl در غیاب نور: محلول‌هایی شامل ۱ میلی لیتر از هر یک از این آریل استیک اسیدها و ۱/۵ میلی مول Mn(TDCPP)Cl در ۲۰ میلی لیتر استونیتریل در حضور آب اکسیژنه به مدت ۲۴ ساعت در غیاب نور هم زده شد و امکان تشکیل فرآورده و پیشرفت آن توسط TLC و GC-MS کنترل شد. پ) واکنش دی فنیل استیک اسید، فنیل استیک اسید و ۱- نفتیل استیک اسید با H_2TDCPP در حضور نور: محلول‌هایی شامل ۱ میلی لیتر از هر یک از این آریل استیک اسیدها و ۱/۵ میلی مول H_2TDCPP در ۲۰ میلی لیتر استونیتریل در حضور آب اکسیژنه به مدت ۲۴ ساعت در غیاب نور هم زده شد و امکان

جدول ۱- نتیجه‌های مربوط به فتولیز آریل استیک اسیدها به صورت همگن^۱.

شماره	Ar	X	Y	فراورده ها	بازده ^۲ (%)
۱	C ₆ H ₅	H	H	C ₆ H ₅ CHO, C ₆ H ₅ H ₇ COH, C ₆ H ₅ COOH	۱۸، ۱، ۵
۲	۴-Me C ₆ H ₄	H	H	۴-Me C ₆ H ₄ CHO, ۴-Me C ₆ H ₄ (H ₇)COH, ۴-Me C ₆ H ₄ COOH	۹، ۵، ۱، ۵، ۲
۳	۳-Me C ₆ H ₄	H	H	۳-Me C ₆ H ₄ CHO, ۳-Me C ₆ H ₄ (H ₇)COH, ۳-Me C ₆ H ₄ COOH	۴، ۵، ۱، ۵، ۰، ۵
۴	۲-Me C ₆ H ₄	H	H	۲-Me C ₆ H ₄ CHO, ۲-Me C ₆ H ₄ H ₇ COH, ۲-Me C ₆ H ₄ COOH	۷، ۱، ۵، ۱
۵	۴-Cl C ₆ H ₄	H	H	۴-Cl C ₆ H ₄ CHO, ۴-Cl C ₆ H ₄ (H ₇)COH, ۴-Cl C ₆ H ₄ COOH	۱۹، ۲، ۲، ۳
۶	۳-Cl C ₆ H ₄	H	H	۳-Cl C ₆ H ₄ CHO, ۳-Cl C ₆ H ₄ (H ₇)COH, ۳-Cl C ₆ H ₄ COOH	۱۵، ۲، ۲، ۴، ۳
۷	۲-Cl C ₆ H ₄	H	H	۲-Cl C ₆ H ₄ CHO, ۲-Cl C ₆ H ₄ (H ₇)COH, ۲-Cl C ₆ H ₄ COOH	۱۸، ۵، ۲، ۲، ۲، ۸
۸	۲,۶-Cl ₂ C ₆ H ₃	H	H	۲,۶-Cl ₂ C ₆ H ₃ CHO, ۲,۶-Cl ₂ C ₆ H ₃ (H ₇)COH, ۲,۶-Cl ₂ C ₆ H ₃ COOH	۸، ۲، ۸، ۰، ۶
۹	۴-F C ₆ H ₄	H	H	۴-F C ₆ H ₄ CHO, ۴-F C ₆ H ₄ CHOH, ۴-F C ₆ H ₄ COOH	۲۲، ۳، ۲، ۶، ۵
۱۰	۴-MeO C ₆ H ₄	H	H	۴-MeO C ₆ H ₄ CHO, ۴-MeO C ₆ H ₄ (H ₇)COH, ۴-MeO C ₆ H ₄ COOH	۲۰، ۵، ۷، ۵، ۳، ۵
۱۱	۲-MeO C ₆ H ₄	H	H	۲-MeO C ₆ H ₄ CHO, ۲-MeO C ₆ H ₄ (H ₇)COH	۹، ۵، ۲، ۲
۱۲	۲,۴-(MeO) ₂ C ₆ H ₃	H	H	۲,۴-(MeO) ₂ C ₆ H ₃ CHO, ۲,۴-(MeO) ₂ C ₆ H ₃ (H ₇)COH	۲۷، ۱۴
۱۳	۴-NO ₂ C ₆ H ₄	H	H	۴-NO ₂ C ₆ H ₄ CHO, ۴-NO ₂ C ₆ H ₄ COOH, ۴-NO ₂ C ₆ H ₄ (CH ₂)CO, ۴-NO ₂ C ₆ H ₄ CHCH ₂ , ۴-NO ₂ C ₆ H ₄ C ₇ H ₅	۲، ۸، ۵، ۳، ۲۲، ۵، ۳، ۲، ۵، ۲
۱۴	۱-C ₁ H ₇	H	H	۱-C ₁ H ₇ COOH, ۱-C ₁ H ₇ (H ₇)COH	۱۵، ۵، ۹، ۴
۱۵	C ₆ H ₅	C ₇ H ₅	H	C ₆ H ₅ CHO, C ₆ H ₅ C ₇ H ₅ , C ₆ H ₅ CH ₂ CHCH ₂	۳، ۱، ۱، ۴
۱۶	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅ CHO, C ₆ H ₅ COOH, (C ₆ H ₅) ₂ CO	۶، ۲، ۲، ۴۶، ۲۵

۱- تابش‌دهی به مدت ۲۴ ساعت در دمای °C ۲۵ انجام شده است، ۲- بازده‌های به دست آمده بر مبنای داده‌های GC-MS می‌باشند.

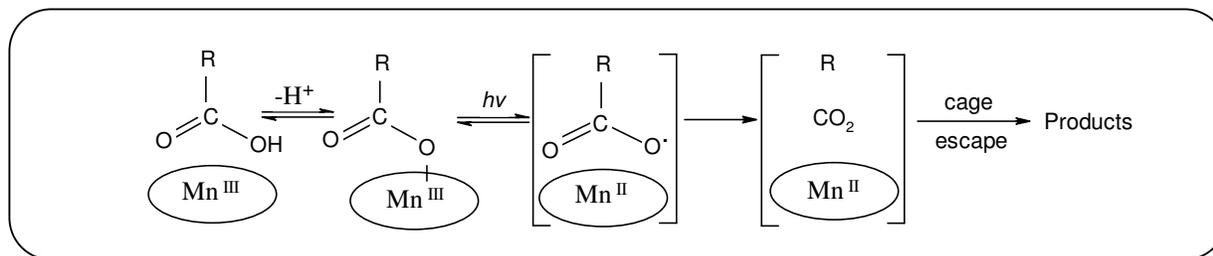


شکل ۲- فتولیز آریل استیک اسیدها و در حضور کاتالیزور همگن Mn(TDCPP)Cl.

بنزینی تولید شده ناشی از تابش را مورد حمله قرار داده و سرانجام ترکیب‌های اکسایشی مورد نظر را تولید می‌نماید. فراورده‌های به‌دست آمده در جدول ۱ ارائه شده‌اند. هر چند انتظار می‌رود که استخلاف‌های موجود در حلقه فنیل بر روی سرعت فرایند فتوکروکسیل‌زدایی مؤثر باشند ولی با توجه به داده‌های به‌دست آمده این استخلاف‌ها تأثیری بر روی بازده ترمودینامیکی نداشته‌اند.

کاتالیست منگنز تتراکیس(۲-دی کلروفنیل)پورفیرین کلرید، در حضور هیدروژن پراکسید انجام شد. فراورده‌های تولیدی شامل گونه‌های الکی، آلدئیدی و اسیدی بوده است (شکل ۲).

هیدروژن پراکسید تحت تابش نور تولید رادیکال‌های فعال هیدروکسیل (OH) می‌نماید. این رادیکال فعال رادیکال‌های



الگوی ۱- مکانیسم پیشنهادی برای فتواکسایش آریل استیک اسیدها توسط H_2O_2 با استفاده از فتوکاتالیست منگنز پورفیرین.

نتیجه گیری

کربوکسیل زدایی کربوکسیلیک اسیدها در شیمی آلی واکنش متداولی است. به طور ساده این واکنش شامل حذف گروه کربوکسیل از ساختار اسید با مشتق آن می‌باشد. این فرایند به روش گرمایی با استفاده از اکسید کننده‌های گوناگون مانند فلزهای سنگین به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است. با این حال، این سامانه‌ها به دلیل تولید زیاد آلاینده و در نتیجه مشکل آلودگی محیط زیست نیاز به بازنگری و اصلاح دارند. در این مقاله سعی شده است تا با تکیه بر استفاده از هیدروژن پراکسید به عنوان اکسید کننده سبز و فتوکاتالیست منگنز پورفیرین، کربوکسیل زدایی اکسایشی دسته‌ای از آریل استیک اسیدها به منظور شناسایی فرآورده‌های کربونیلی به دست آمده مورد بررسی قرار گیرد. از سوی دیگر این پژوهش به دلیل عملکرد تشابهی فلز پورفیرین‌ها و سیتوکروم P-450 از نظر زیستی اهمیت بالایی دارد. در کل این فرایند می‌تواند برای فتوشیمیدانان آلی، معدنی و زیست‌شناسان جالب توجه باشد و نتیجه‌های به دست آمده مورد استفاده آنان قرار گیرد.

البته در مورد ۲۶- دی کلروفنیل استیک اسید به دلیل ازدحام فضایی بازده ناشی از فرایند فتولیز بسیار کم می‌باشد. به عنوان مثال پارا متوکسی و پارا نیترو فنیل استیک اسید هر دو به تقریب بهره یکسانی دارند. در صورتی که از نظر سینتیکی استخلاف پارا نیترو باید دارای واکنش پذیری کمتر نسبت به استخلاف پارامتوکسی باشد. مکانیسم پیشنهاد شده برای این تبدیل‌ها، شامل یک مرحله انتقال الکترون در نتیجه تابش از لیگاند کربوکسیلات به منگنز(III) پورفیرین و تبدیل آن به منگنز(II) پورفیرین حلال پوش و رادیکال کربوکسیل می‌باشد (الگوی ۱). در واکنش‌های بعدی این گونه‌ها می‌توانند با هم ترکیب شده و کمپلکس آغازین را تشکیل دهند یا کربوکسیل زدایی را دنبال کرده و رادیکال کربنی و منگنز(II) پورفیرین را تولید کنند. این مکانیسم که نیاز به تشکیل رادیکال کربوکسیل به عنوان حد واسط جداگانه و منگنز(II) پورفیرین در قفس حلال دارد، وابستگی سرعت واکنش‌های فتوکاهش کمپلکس‌های کربوکسیلات را به ساختار، به صورت رقابت مرحله کربوکسیل زدایی و واکنش برگشت را توضیح می‌دهد [۲۱].

تاریخ دریافت: ۱۳۸۸، ۱/۲۶ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۹، ۱۲/۱۶

مراجع

- [1] Mlodnicka T., James B.R., in F, Montanari, L, Casella(Ede.), "Metalloporphyrin Catalyzed Oxidations", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (1994).
- [2] Mansuy D., *Coord. Chem. Rev.*, **125**, p. 129 (1993).
- [3] Wijesekera T., Matsumoto A., Dolphin D., Lexa D., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **29**, p. 1028 (1990).
- [4] Tsuchiya S., Seno, M., *Chem. Lett.*, 263 (1989).
- [5] Ozaki Y., Iniyama K., Ogashi M., Kitagawa T., *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, p. 1243 (1987).
- [6] Lindsey J.S., Wagner R.W., *J. Org. Chem.*, **54**, p. 828 (1989).

- [7] Sauer K., *Acc. Chem. Res.*, **13**, p. 249 (1980).
- [8] Ortiz De Montellano P.R., in "Cytochrome P-450", Ed., Plenum: New York, (1985).
- [9] Musheng Xu., Wan P., *Chem. Commun.*, 2147 (2000).
- [10] Hanson P., Lindsay Smith J.R., Osborne V.A., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.*, p. 2653 (1998).
- [11] Farhadi S., Zaringhadam Z., *Tetrahedron Lett.*, **47**, p. 1965 (2006).
- [12] Barton D. H. R., Blundell P., Jaszberenyi J.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, p.6937 (1991).
- [13] Costanzo L.L., DeGuidi G., Conderelli G., Cambria A., Fama M., *Photochem. Photobiol.*, **50**, p. 359 (1989).
- [14] Holmstead R.L., Fullmer D.G., *J. Agric. Food Chem.*, **25**, p. 56 (1977).
- [15] Costanzo L.L., Deguidi G., Condorell G., *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, **3**, p. 223 (1989).
- [16] Encinas S., Miranda M.A., Marconi G., Monti S., *Photochem. Photobiol.*, **67**, p. 420 (1998).
- [17] Rocha Gonsalves A.M.A., Johnstone R.A.W., Pereira M.M., Santana A.M.P., Serra A.C., Sobral A.J.F.N., Stocks P.A., *Heterocycles*. **43**, p. 4 (1996).
- [18] Traylor T.G., Tsuchiya S., *Inorg. Chem.*, **26**, p. 1338 (1987),
- [19] Wijesekera T., Matsumoto A., Dolphin D., Lexa D., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **29**, p. 1028 (1990).
- [20] Tsuchiya S., Seno M., *Chem. Lett.*, 263 (1989).
- [21] Hanson P., Lindsay Smith J.R., Osborne V.A., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, p. 2653 (1998).