

Estudio cinético de la fotooxidación del 4-clorofenol con oxígeno singlete generado por la tetra(4-carboxifenil)porfirina adsorbida sobre dióxido de silicio

Kinetic of the photooxidation of 4-chlorophenol with singlet oxygen generated by the tetra(4-carboxyphenyl)porphyrin adsorbed on silicon dioxide

Carlos Diaz Uribe^{1,2,3}, Martha Daza², Edgar Páez Mozo¹, Fernando Martínez^{1}*

¹Centro de Investigaciones en Catálisis. Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Industrial de Santander A.A 678. Bucaramanga, Colombia.

²Grupo de Bioquímica Teórica. Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Industrial de Santander A.A 678. Bucaramanga, Colombia.

³Grupo de Investigación Fotoquímica y Fotobiología. Programa de Química. Facultad de Ciencias Básicas. Universidad del Atlántico. Km 7 vía Puerto Colombia. Barranquilla, Colombia.

(Recibido el 29 de agosto de 2011. Aceptado el 10 de febrero de 2012)

Resumen

La fotooxidación del 4-clorofenol con oxígeno singlete fue estudiada en solución acuosa. Las reacciones fueron realizadas, en un sistema heterogéneo, usando la tetra(4-carboxifenil)porfirina adsorbida sobre dióxido de silicio (TcPPH/SiO₂) como sensibilizador. La fotogeneración de oxígeno singlete producido por la TcPPH/SiO₂ con luz visible fue analizada por resonancia paramagnética electrónica (ÉPR) usando la técnica de spin trapping. La hidroquinona y benzoquinona fueron identificados por HPLC como los productos principales de la reacción de fotooxidación. La fotooxidación catalítica del 4-clorofenol sigue una cinética global de Langmuir-Hinshelwood.

----- *Palabras clave:* oxígeno singlete, porfirina, silica, fotooxidación, 4-clorofenol, cinética Langmuir-Hinshelwood

* Autor de correspondencia: teléfono + 57 + 7 +655 08 05, fax: + 57 + 7 +655 08 01, correo electrónico: fmartine@uis.edu.co (F. Martínez)

Abstract

The photooxidation of 4-chlorophenol by singlet oxygen was studied in aqueous solution. The reactions were carried in a heterogeneous system using tetra(4-carboxyphenyl)porphyrin as a sensitizer adsorbed on silicon dioxide (TcPPH/SiO₂). The generation of singlet oxygen produced during photosensitization of TcPPH/SiO₂ with visible light was analyzed by electron paramagnetic resonance (EPR) studies using spin trapping technique. Hydroquinone and benzoquinone were identified by HPLC as the main products of the photooxidation. The photooxidation of 4-chlorophenol followed a global kinetic Langmuir-Hinshelwood.

----- **Keywords:** singlet oxygen, porphyrin, silica, photooxidation, 4-chlorophenol, kinetic langmuir-hinshelwood

Introducción

El 4-clorofenol (4-CP) es un contaminante extremadamente tóxico presente en pesticidas, herbicidas, germicidas, fungicidas, entre otros [1,2]. Para su degradación se han desarrollado métodos biológicos, químicos y fotoquímicos, estos últimos tienen la ventaja de permitir una oxidación avanzada del contaminante hasta su mineralización en CO₂, H₂O y HCl [3-5]. Sin embargo, la irradiación directa de clorofenoles en el agua genera compuestos orgánicos más tóxicos como las dibenzo-p-dioxinas [6]. Este problema se puede superar utilizando sensibilizadores con una alta absorción en la región visible como las porfirinas y ftalocianinas. Estos sensibilizadores son eficientes en las reacciones de oxidación catalítica y generan productos ambientalmente más amigables [7, 8]. Además, presentan coeficientes de extinción molar altos en la región visible y rendimientos cuánticos de producción de oxígeno singlete [9, 10]. La naturaleza del ion metálico en las porfirinas afecta las propiedades fotofísicas del sensibilizador. Por ejemplo, la incorporación de un metal afecta la energía de los orbitales moleculares y los tiempos de vida de los estados excitados del sensibilizador [11, 12]. Se ha propuesto que las porfirinas producen radicales anión superóxido (proceso tipo I) u oxígeno singlete (proceso tipo II). El proceso tipo II se asume que es el dominante en reacciones con porfirinas libres de metal [13].

La fotooxidación del 4-CP con ftalocianinas y porfirinas se ha realizado en fase acuosa [14, 15].

Sin embargo, las porfirinas y ftalocianinas tienden a formar agregados en solución acuosa que afectan sus propiedades fotofísicas [16]. Los agregados de ftalocianinas no fluorescen, ni presentan actividad fotoquímica en las reacciones de transferencia de energía, lo que conduce a una disminución del rendimiento cuántico de producción de oxígeno singlete [17]. Su inmovilización bloquea la formación de agregados, facilita la reutilización del sensibilizador, la separación de los productos de la reacción, y la utilización de diferentes solventes [18, 19]. Se ha comprobado que ftalocianinas de Al, Zn, Ge y Si sulfonadas y octacarboxiftalocianinas de Zn y Al inmovilizadas en amberlita muestran una alta estabilidad en la oxidación del 4-CP. Agboola et al. [20] encontró que la adsorción del 4-CP en este tipo de sistemas sigue un comportamiento cinético de Langmuir-Hinshelwood (L-H), lo que indica que las reacciones se producen principalmente en la superficie del catalizador.

El SiO₂ es un soporte estable, accesible y permite el anclaje de grupos orgánicos a su superficie [21, 22], lo cual ha permitido su funcionalización con diferentes compuestos organometálicos para diversas aplicaciones [23, 24]. En este trabajo se evaluó la actividad de la tetra(carboxifenil)porfirina sin metal adsorbida al SiO₂ en la fotooxidación del 4-CP. Se utilizó la tetracarboxifenilporfirina puesto que la síntesis de este sensibilizador es más sencilla que la síntesis de porfirinas con sustituyentes en los anillos

pirrólicos, y posee un rendimiento cuántico de producción de oxígeno singulete entre 0,7 y 0,8 en medio acuoso [25]. Los resultados de la cinética de la reacción sugieren una cinética global de Langmuir-Hinshelwood.

Materiales y métodos

Síntesis de la TcPPH/SiO₂

La preparación de la tetra (4-carboxifenil) porfirina adsorbida en SiO₂ se realizó de acuerdo con la metodología propuesta por Adler et al. [26]. El pirrol previamente destilado (0,08 moles) fue adicionado a una mezcla de 4-carboxybenzaldehído (0,08 moles), ácido propiónico (150 ml) y nitrobenzeno (45 ml). Posteriormente fue calentado durante una hora a 120 °C. Después de enfriarse y removerse el solvente al vacío, la porfirina fue disuelta en 250 mL de NaOH 0.1 M. La porfirina fue precipitada con una solución de HCl 0.1 M y el sólido obtenido se lavó con metanol.

Adsorción de la TcPPH sobre la SiO₂: la sílica se preparó colocando el tetraetoxisilano a reflujo por 4 horas con una mezcla agua/etanol 8:1. Luego, la muestra se rotoevaporó y se calcinó a 450 °C en aire por 4 h. La TcPPH se soportó sobre el SiO₂, realizando una suspensión de la sílica en una solución 0,4mM del colorante, posteriormente se acidificó hasta pH de 3 con ácido sulfúrico y finalmente se lavó con agua y se secó a temperatura ambiente. Estudios recientes muestran que las porfirinas, que contienen sustituyentes con grupos carbonilos, se mantienen adsorbidas a la superficie del SiO₂ mediante interacciones polares, tales como los puentes de hidrógeno entre los grupos carbonilo de la porfirina y los grupos silanol sobre la superficie del SiO₂ [27-29]. Se supone una interacción similar entre los grupos carboxilo de la TcPPH y los grupos SiOH de la sílica.

Detección de oxígeno singulete

La detección del oxígeno singulete se realizó, en el Laboratorio de Fluorescência e Ressonância Paramagnética Eletrônica (LAFLURPE) de la

Universidad Estadual de Londrina, PR, Brasil utilizando 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidona (TEMP). Este atrapador en presencia de ¹O₂ forma la especie paramagnética 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidona-N-oxil (TEMPO) que tiene un espectro EPR característico de 3 líneas [30]. Una suspensión de 0,12 mmol del sensibilizador en una solución de TEMP (10 mm) en tolueno fue irradiada usando una lámpara halógena de 100 W. Las longitudes de onda menores a 500 nm se filtraron utilizando una solución 1 M de dicromato de potasio. Las muestras fueron transferidas a tubos de cuarzo y medidas a condiciones normales de temperatura y presión, con un campo magnético de modulación de 100 kHz en banda-X, 10 mW de potencia y 5Gx de modulación en la amplitud usando un equipo JEOL (JES-PE-3X).

Reacciones de fotooxidación

Las reacciones de fotooxidación del 4-clorofenol se realizaron en un fotoreactor de cuarzo tipo "immersion well" de 15 ml, fabricado por Ace Glass-7880. Se utilizó una lámpara de halógeno de 100 W marca OSRAM insertada dentro de una chaqueta de enfriamiento. Se utilizó una solución 1 M de dicromato de potasio para filtrar longitudes de onda < 500 nm. La reacción se realizó en atmósfera de oxígeno y se usaron 10 ml de soluciones acuosas de 0,1, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0, 1,5 y 2,5 mm de 4-CP a pH=7, el pH de la solución fue mantenido a valor constante utilizando una solución 0,2 M de buffer fosfato. Antes de la irradiación, las suspensiones se agitaron durante 1 h en oscuridad con el fin de asegurar el equilibrio adsorción/desorción del 4-CP sobre la superficie del sólido. Todos los experimentos fueron llevados a 25 °C y la concentración de la TcPPH/SiO₂ fue de 1 g/L. La cantidad de TcPPH es 0,02 g por 1 g de TcPPH/SiO₂. Después de los 90 min de reacción un espectro de reflectancia difusa del sólido TcPPH/SiO₂ fue tomado con el fin de mostrar si hay o no lixiviación del sensibilizador. Del mismo modo, antes de proceder a analizar los productos de oxidación por HPLC se tomaron espectros UV-vis de la solución con el fin de descartar la presencia de la TcPPH.

Identificación de los productos de oxidación

La identificación y cuantificación de los productos de oxidación se realizó por HPLC (Agilent 1100) utilizando un detector de arreglo de diodos y una columna Agilent Zorbax C18 como fase estacionaria. Se utilizó un flujo isocrático de la fase móvil (70% acetonitrilo y 30% agua) de 1ml/min. El 4-CP y los intermediarios aromáticos se identificaron ajustando el detector UV en $\lambda = 210$ nm (4-clorofenol, hidroquinona,) y 245 nm (p-benzoquinona).

Resultados y discusión

Detección del oxígeno singulete

Se observó un espectro EPR, característico del TEMPO, de tres líneas de igual intensidad al irradiar con luz visible una suspensión de TcPPH/SiO₂ en presencia de TEMP. Este aducto (TEMPO) no se generó en ausencia de irradiación (oscuridad).

El espectro experimental EPR (línea continua) del aducto TEMPO y su espectro simulado (línea discontinua) se muestran en la figura 1. Se usó el software SimFonia Versión 1.25 (BRUKER® WINEPR) para determinar los parámetros del hamiltoniano de espín del aducto TEMPO. La simulación reprodujo todas las líneas del espectro y la intensidad, $a_N = 15,5$ Gauss (constante hiperfina de acoplamiento) y $g = 2.006$ (factor espectroscópico). El factor g y el valor de la constante hiperfina de acoplamiento de la señal de EPR obtenidas fueron las mismas que las de TEMPO [31].

Estudio cinético

La variación de la velocidad inicial de oxidación (v_o) calculada en función de la concentración inicial del 4-CF (C_o) se muestra en la figura 2, utilizando la TCPP/SiO₂ como generador de oxígeno singulete.

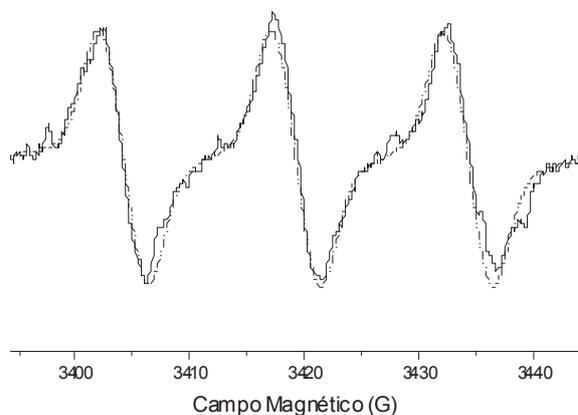


Figura 1 Espectro de EPR experimental (línea continua) y simulado (línea a trazos) del aducto TEMPO

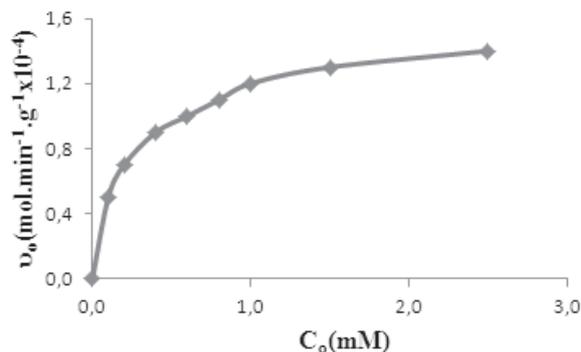


Figura 2 Variación de la velocidad inicial de reacción (v_o) en función de la concentración inicial del 4-clorofenol C_o

La curva obtenida sigue el comportamiento de una isoterma de Langmuir, indicando que ocurre la adsorción de los reactantes sobre la superficie de la TcPPH/SiO₂, y que es la primera etapa en la reacción. Los valores de velocidad v_o calculados se ajustan a un modelo cinético de la forma de Langmuir-Hinshelwood de acuerdo con la expresión:

$$v_o = -\frac{d[C_o]}{dt} = -\frac{kK[C_o]}{1+K[C_o]} \quad (1)$$

Donde k es la constante de velocidad aparente y K es la constante de adsorción del 4-clorofenol.

La correspondencia entre la curva de datos de la figura 2 y el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood se confirmaron mediante la transformación de los datos cinéticos (v_o) al ajuste lineal mediante la siguiente ecuación, ver figura 3:

$$\frac{1}{v_o} = \frac{1}{k} + \frac{1}{kK[C_o]} \quad (2)$$

De acuerdo con el coeficiente de correlación lineal (0,99), se puede decir que la reacción fotocatalítica ocurre en fase adsorbida según el modelo L-H.

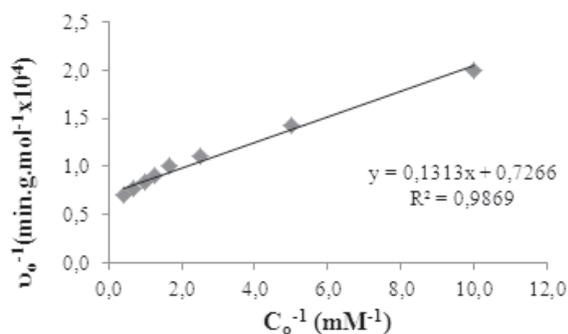


Figura 3 Ajuste lineal de los datos cinéticos (v_o) al modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood

El sistema TcPPH/SiO₂ no mostró lixiviación del sensibilizador después de 90 min de reacción, y su estabilidad fue confirmada mediante el seguimiento de su espectro de reflectancia difusa UV-Vis. No se observó ninguna reducción de las bandas Soret y Q correspondientes a la TcPPH adsorbida sobre la SiO₂. Los espectros UV-vis tomados de la solución, durante el transcurso de reacción, no mostraron la aparición de las bandas Soret y Q correspondientes a la porfirina.

Los valores calculados para la constante de velocidad aparente de reacción k y la constante de adsorción del 4-clorofenol K , obtenidos a partir de la figura 3, fueron:

$$k = 1,38 \text{ mol.min}^{-1}\text{g}^{-1} \quad K = 5,53 \text{ L.mol}^{-1}$$

Análisis de los productos de oxidación

El cambio en la concentración de los productos de oxidación en función del tiempo se muestra en la figura 4. Se puede apreciar que, en la primera hora de la reacción, la benzoquinona (BQ) y la hidroquinona (HQ) son los productos mayoritarios. Sin embargo, después se observa un aumento de la concentración de otros productos de la reacción (ácidos de cadena corta, entre otros), que no pudieron ser separados e identificados por HPLC. A los 90 minutos de la reacción, la concentración de los ácidos de cadena corta es mayor que la concentración de BQ e HQ. Estudios recientes muestran que la oxidación de clorofenoles por oxígeno singlete culmina con la formación de ácidos de cadena corta como el ácido maleico y fumárico. Sin embargo, aún no se conoce el mecanismo por el cual a partir de la benzoquinona y oxígeno singlete, especie reactiva, se forman los respectivos ácidos [32].

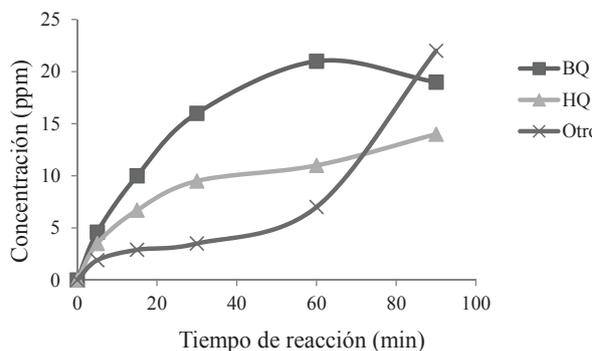


Figura 4 Variación de la concentración de los productos de la fotooxidación del 4-clorofenol usando 10 mg de la TcPPH/SiO₂

La generación de ¹O₂ por la TCPPH/SiO₂ fue confirmada por la adición de azida de sodio (4x10⁻³ M), que es un quencher del ¹O₂ [33]. La reacción no ocurrió en presencia de azida de sodio, no se observaron productos de oxidación, lo cual evidenciaría la participación del oxígeno singlete en la reacción fotocatalítica.

Algunos estudios teóricos han propuesto cuatro tipos de reacciones de adición del oxígeno singlete

sobre al anillo aromático de los clorofenoles [34, 35]: A) 1,3-adición a un doble enlace del anillo, resultando en la formación de un hidroperóxido alílico. B) 1,4-cicloaddición al anillo aromático el cual genera un 1,4-peróxido. C) 1,2-cicloaddición a un doble enlace del anillo para formar un 1,2-peróxido y D) una 1,4-adición al anillo aromático en donde se genera un hidroperóxido cetona (hidroperoxociclohexadienona).

Con base en estudios experimentales se ha propuesto que la oxidación de fenoles ocurre vía la reacción B [36, 37]. En este proceso se formaría un compuesto inestable (hidroperoxociclohexadienona) que finalmente evoluciona a benzoquinona. Sin embargo, un estudio teórico reciente muestra que sólo los caminos de reacción A y D son termodinámicamente favorables [38]. En este trabajo descartamos la reacción A debido a que no se encontraron productos (1,2-ciclohexadienonas) que indiquen que la fotooxidación ocurre por esta vía. Proponemos que la fotodegradación del 4-clorofenol por el oxígeno singulete ocurre vía una adición 1,4 al anillo aromático con la formación final de benzoquinona e hidroquinona, según el esquema de la figura 5.

Con las condiciones utilizadas en el análisis HPLC de los productos de oxidación del 4-clorofenol descrita en la metodología no fue posible separar e identificar los otros productos de la fotooxidación. Ha sido mostrado que algunos de estos productos son ácidos de cadena corta y sus isómeros [32].

Conclusiones

Los resultados indican: a) el 4-clorofenol es oxidado por oxígeno singulete fotogenerado por el sistema TcPPH/SiO₂ y luz visible, b) los productos mayoritarios de la oxidación del 4-clorofenol con oxígeno singulete son benzoquinona e hidroquinona, c) la generación fotocatalítica de oxígeno singulete por la TcPPH/SiO₂ ocurre en fase adsorbida y la fotooxidación del 4-CP se ajusta a un modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood.

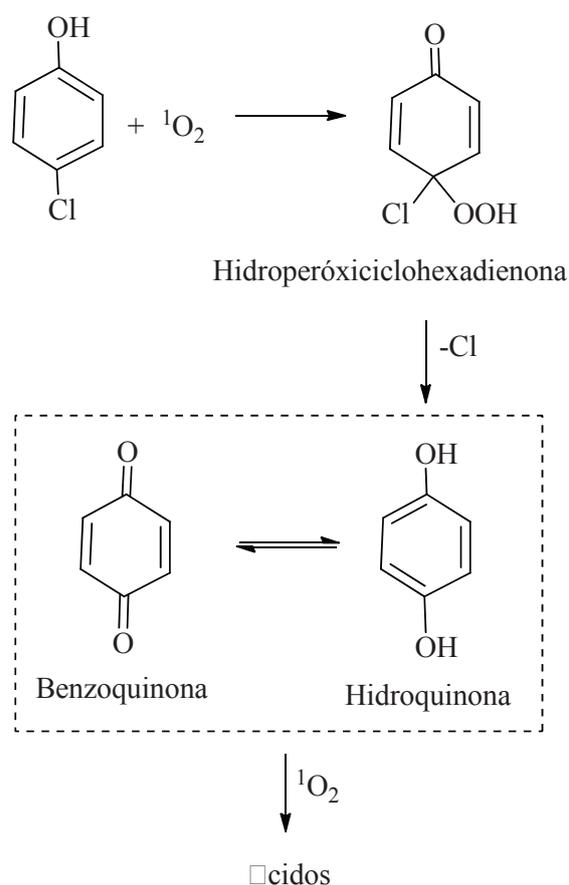


Figura 5 Esquema propuesto para la reacción entre el 4-clorofenol y el oxígeno singulete

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por la Vicerrectoría de Investigación y Extensión de la Universidad Industrial de Santander, proyecto 5138. Carlos E. Díaz agradece a COLCIENCIAS por la beca doctoral. También agradecemos al Laboratório de Fluorescência e Ressonância Paramagnética Eletrônica (LAFLURPE) por la toma de los espectros de EPR.

Referencias

1. A. Olaniran, E. Igbinsola. "Chlorophenols and other related derivatives of environmental concern: Properties, distribution and microbial degradation processes". *Chemosphere*. Vol. 83. 2011. pp. 1297-1306.

2. C. Paisio, P. González, A. Gerbaudo, M. Bertuzzi, E. Agostini. "Toxicity of phenol solutions treated with rapeseed and tomato hairy roots". *Desalination*. Vol. 263. 2010. pp. 23-28.
3. N. Kartal, M. Sökmen. "New catalyst systems for the degradation of chlorophenols". *Desalination*. Vol. 281. 2011. pp. 209-214.
4. X. Zhao, T. Xu, W. Yao, C. Zhang, Y. Zhu. "Photoelectrocatalytic degradation of 4-chlorophenol at Bi₂WO₆ nanoflake film electrode under visible light irradiation". *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol. 72. 2007. pp. 92-97.
5. V. García, J. Kallas, S. Esplugas. "Wet oxidation of 4-chlorophenol: Kinetic study". *Chemical Engineering Journal*. Vol. 126. 2007. pp. 59-65.
6. M. Muñoz, Z. de Pedro, J. Casas, J. Rodriguez "Assessment of the generation of chlorinated byproducts upon Fenton-like oxidation of chlorophenols at different conditions". *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 190. 2011. pp. 993-1000.
7. M. Fukushima, Y. Ishida, S. Shigematsu, H. Kuramitz, S. Nagao. "Pattern of oxidation products derived from tetrabromobisphenol A in a catalytic system comprised of iron(III)-tetrakis(p-sulfophenyl)porphyrin, KHSO₅ and humic acids". *Chemosphere*. Vol. 80. 2010. pp. 860-865.
8. M. Chang, Y. Hsieh, T. Cheng, K. Yao, M. Wei, C. Chang. "Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol wastewater using porphyrin/TiO₂ complexes activated by visible light". *Thin Solid Films*. Vol. 517. 2009. pp. 3888-3891.
9. J. Mosinger, M. Deumie, K. Lang, P. Kubat, D. Wagnerova. "Supramolecular sensitizer: complexation of meso-tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin with 2-hydroxypropyl-cyclodextrins". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. Vol. 130. 2006. pp. 13-20.
10. F. Ruyffelaere, V. Nardello, R. Schmidt, J. Aubry. "Photosensitizing properties and reactivity of aryl azo naphthol dyes towards singlet oxygen". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. Vol. 186. 2006. pp. 98-105.
11. K. Lang, D. Wagnerová, J. Brodilová. "The role of excited states in the photosensitized oxidation of substrates with dioxygen". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. Vol. 72. 1993. pp. 9-14.
12. W. Zheng, N. Shan, L. Yu, X. Wang "UV-visible, fluorescence and EPR properties of porphyrins and metalloporphyrins". *Dyes and Pigments*. Vol. 77. 2008. pp. 153-157.
13. C. Tanielian, D. Wolff. "Porfirina sensibilizadas generación de oxígeno singlete molecular: Comparación de los métodos de estado estacionario y resueltas en el tiempo". *J. Phys. Chem.* Vol. 99. 1995. pp. 9825.
14. T. Ogunbayo, T. Nyokong. "Photocatalytic transformation of chlorophenols under homogeneous and heterogeneous conditions using palladium octadodecylthio phthalocyanine". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. Vol. 350. 2011. pp. 49-55.
15. E. Silva, M. Pereira, H. Burrows, M. Azenha, M. Sarakha, M. Bolte "Photooxidation of 4-chlorophenol sensitized by iron meso-tetrakis(2,6-dichloro-3-sulfophenyl)porphyrin in aqueous solution". *Photochemical and Photobiological Sciences*. Vol. 3. 2004. pp. 200-204.
16. R. Giovannetti, L. Alibabaei, L. Petetta. "Aggregation behaviour of a tetracarboxylic porphyrin in aqueous solution". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. Vol. 211. 2010. pp. 108-114.
17. A. Harriman, G. Poter, M. Richoux. "Metal phthalocyanines and porphyrins as photosensitizers for reduction of water to hydrogen". *Coordination Chemistry Reviews*. Vol. 44. 1982. 83-126.
18. S. Ribeiro, A. Serra, A. Rocha. "Immobilised porphyrins in monoterpene photooxidations". *Journal of Catalysis*. Vol. 256. 2008. pp. 331-337.
19. K. Christoforidis, M. Louloui, E. Milaeva, Y. Deligiannakis. "Mechanism of catalytic decomposition of pentachlorophenol by a highly recyclable heterogeneous SiO₂-[Fe-porphyrin] catalyst". *Journal of Catalysis*. Vol. 270. 2010. 153-162.
20. B. Agboola, K. Ozoemena, T. Nyokong. "Comparative efficiency of immobilized non-transition metal phthalocyanine photosensitizers for the visible light transformation of chlorophenols". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. Vol. 248. 2006. pp. 84-92.
21. P. Zucca, G. Mocchi, A. Rescigno, E. Sanjust. "5,10,15,20-Tetrakis(4-sulfonato-phenyl)porphine-Mn(III) immobilized on imidazole-activated silica as a novel lignin-peroxidase-like biomimetic catalyst". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. Vol. 278. 2007. pp. 220-227.
22. S. Jagtap, V. Raje, S. Samant, B. Bhanage. "Silica supported polyvinyl pyridine as a highly active

- heterogeneous base catalyst for the synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. Vol. 266. 2007. pp. 69-74.
23. J. Husheng, H. Wensheng, W. Liqiao, X. Bingshe, L. Xuguang. "The structures and antibacterial properties of nano-SiO₂ supported silver/zinc-silver materials". *Dental Materials*. Vol. 24. 2008. pp. 244-249.
 24. L. Wenbo, L. Yonglan, C. Guohui, S. Xuping. "Synthesis of functional SiO₂-coated graphene oxide nanosheets decorated with Ag nanoparticles for H₂O₂ and glucose detection". *Biosensors and Bioelectronics*. Vol. 26. 2011. pp. 4791-4797.
 25. C. Lambert, E. Reddi, J. Spikes, M. Rodgers, G. Jori. "The effects of porphyrin structure and aggregation state on photosensitized processes in aqueous and micellar media". *Photochemistry and Photobiology*. Vol. 44. 1986. pp. 595-601.
 26. A. Adler, F. Longo, J. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakof. "A simplified synthesis for meso-tetraphenylporphyrin". *The Journal of Organic Chemistry*. Vol. 32. 1967. pp. 476-477.
 27. M. Trytek, M. Majdan, A. Lipke, J. Fiedurek. "Sol-gel immobilization of octaethylporphine and hematoporphyrin for biomimetic photooxidation of a-pinene". *Journal of Catalysis*. Vol. 286. 2012. pp. 193-205.
 28. H. Akasaka, Y. Yukutake, Y. Nagata, T. Funabiki, T. Mizutani, H. Takagi, Y. Fukushima, L. Juneja, H. Nanbu, K. Kitahata. "Selective adsorption of biladien-ab-one and zinc biladien-ab-one to mesoporous silica". *Microporous Mesoporous Mater*. Vol. 120. 2009. pp. 331-338.
 29. M. Trytek, J. Fiedurek, A. Lipke, S. Radzki. "Porphyrins incorporated to SiO₂ gels as fluorescent materials and efficient catalysts in biomimetic photocatalytic systems". *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. Vol. 51. 2009. pp. 272-286.
 30. Y. Lion, M. Delmelle, A. Van de Vorst. "New method of detecting singlet oxygen production". *Nature*. Vol. 263. 1976. 442-443.
 31. C. Hadjur, A. Jeunet, P. Jardon. "Photosensitization by hypericin: electron spin resonance (ESR) evidence for the formation of singlet oxygen and superoxide anion radicals in an in vitro model". *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. Vol. 26. 1994. pp. 67-74.
 32. P. Kluson, M. Drobek, T. Strasak, J. Krysa, M. Karaskova, J. Rakusan. "Sulphonated phthalocyanines as effective oxidation photocatalysts for visible and UV light regions". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. Vol. 272. 2007. pp. 213-219.
 33. F. Wilkinson, W. Helman, A. Ross. "Rate constants for the decay and reactions of the lowest electronically excited singlet state of molecular oxygen in solution. An expanded and revised compilation". *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. Vol. 22. 1993. pp. 663-677.
 34. Q. Song, T. Niu, H. Wang. "Theoretical study of the reaction of 2,4-dichlorophenol with ¹O₂". *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. Vol. 861. 2008. pp. 27-32.
 35. J. Matxain, M. Ristilä, Å. Strid, L. Eriksson. "Theoretical Study of the Reaction of Vitamin B6 with ¹O₂". *Chemistry - A European Journal*. Vol. 13. 2007. pp. 4636-4638.
 36. R. Gerdes, D. Wohrle, W. Spiller, G. Schneider, G. Schnurpfeil, G. Schulz-Ekloff. "Photo-oxidation of phenol and monochlorophenols in oxygen-saturated aqueous solutions by different photosensitizers". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. Vol. 11. 1997. pp. 65-74.
 37. C. Li, M. Hoffman. "Oxidation of Phenol by Singlet Oxygen Photosensitized by the Tris(2,2'-bipyridine) ruthenium(II) Ion". *Journal Physical Chemistry A*. Vol. 104. 2000. pp. 5998-6002.
 38. H. Wu, C. Cui, Q. Song, H. Wang, A. Wu. "Theoretical study of the peroxidation of chlorophenols in gas phase and aqueous solutions". *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. Vol. 916. 2009. pp. 86-90.