

Формирование пленок поли–аминофенилпорфирина, активируемое супероксид анион–радикалом

С. А. Чуловская, С. М. Кузьмин,[@] В. И. Парфенюк

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, 153045 Иваново, Россия

[@]E-mail: smk@isc-ras.ru

Электрохимической полимеризацией получены пленки поли-5,10,15,20-тетракис(4'-аминофенил)порфирина (поли- $H_2T(p-NH_2Ph)P$) в диметилсульфоксиде. Показано, что наличие растворенного кислорода оказывает существенное влияние на процесс формирования поли- $H_2T(p-NH_2Ph)P$ пленки. На основании анализа колебательных спектров определен характер связывания мономерных фрагментов в поли-порфириновую структуру. Предложен механизм образования поли- $H_2T(p-NH_2Ph)P$ пленки в присутствии кислорода при циклировании потенциала в области от -2.0 до +1.2 В относительно Pt квазиэлектрода сравнения.

Ключевые слова: Поли-порфириновые пленки, замещенные тетрафенилпорфирины, вольтамперометрия.

poly–Aminophenylporphyrin Film Formation Activated by Superoxide Anion Radical

Svetlana A. Chulovskaya, Sergey M. Kuzmin,[@] and Vladimir I. Parfenyuk

G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, 153045 Ivanovo, Russian Federation

[@]Corresponding author E-mail: smk@isc-ras.ru

Poly-5,10,15,20-tetrakis(4'-aminophenyl)porphyrin (poly- $H_2T(p-NH_2Ph)P$) films were obtained using dimethylsulfoxide solutions of porphyrin by electropolymerization during voltage scanning in the range of -2.0 to +1.2 V vs Pt quasi-reference electrode. Significant influence of dissolved oxygen on the film formation process was also demonstrated. It was shown that the shape position and amplitude of porphyrin redox peaks have unchanged under potential cycling in oxygen-free solutions. An irreversible peak corresponded to the formation of π -cation radical at positive area and reversible redox at negative. Poly-porphyrin film formation in oxygen-free DMSO was negligible. In contrast the shape position and amplitude of redox peaks of CV curve of oxygenated $H_2T(p-NH_2Ph)P$ solution were changed during cycling. There were an irreversible oxygen electroreduction peak and the porphyrin peaks. It is well known that in DMSO media the oxygen electroreduction is quasi-reversible and leads to one-electron formation of superoxide anion radical ($O_2^{\cdot-}$): $O_2 + e \rightarrow O_2^{\cdot-}$. The irreversibility of O_2 electroreduction peak in the $H_2T(p-NH_2Ph)P$ presence indicated an appearance of chemical reaction between $O_2^{\cdot-}$ and porphyrin. Additionally in oxygenated solution of $H_2T(p-NH_2Ph)P$ during voltage scanning the golden color films were formed. The films were well coupled with the working electrode surface and were not soluble in water, ethanol and dichloromethane. The IR spectra of the coating have allowed us to determine the type of $H_2T(p-NH_2Ph)P$ binding into poly-porphyrin films and to propose mechanism of its formation. First of all the hydrogen atom of aminophenyl substituents has passed to the superoxide anion, so the radicals of porphyrin are formed. Then the poly-porphyrin film were obtained via recombination of porphyrin radical.

Keywords: Poly-porphyrin film, substituted tetraphenylporphyrin, voltammetry.

Введение

Для развития техники и технологии с каждым годом все большее значение приобретает разработка новых перспективных материалов на основе порфиринов.^[1] Интерес обусловлен полупроводниковыми, сенсорными, каталитическими свойствами материалов на основе порфиринов как в кристаллическом, так и полимерном состояниях. Электрохимический метод получения *поли*-порфириновых пленок является одним из наиболее перспективных.^[2] Он, в отличие от термического и химического методов полимеризации, обеспечивает контролируемый транспорт мономера в зону протекания активирующей электрохимической стадии, что позволяет получать пленки контролируемой толщины. Применительно к макрогетероциклическим соединениям процесс электрополимеризации был первоначально разработан для винил-замещенных порфиринов,^[3] позднее^[4-9] показана применимость электрохимического метода для получения пленок (гидрокси-, amino-, пиррол-, тиофен- и др.) замещенных порфиринов. Работы, посвященные электрополимеризации незамещенных порфиринов,^[10,11] демонстрируют образование пленок различных типов на основе незамещенного порфиринового макроцикла. Набор электроактивных функциональных групп, приводящих к формированию пленки, непрерывно пополняется.

Электрополимеризации (аминофенил)порфиринов посвящено большое количество публикаций,^[12-20] в которых, в частности, показано влияние различных факторов на процесс формирования пленки и ее потребительские свойства. В настоящей работе получены *поли*-порфириновые пленки на основе $H_2T(p-NH_2Ph)P$ в ДМСО. Особенностью изучаемого процесса является участие растворенного кислорода в процессе электрополимеризации.

Экспериментальная часть

$H_2T(p-NH_2Ph)P$ был синтезирован по двухстадийной методике. Вначале был получен тетранитрофенилпорфирин методом конденсации бензальдегидов с пирролом.^[21] Далее тетранитрофенилпорфирин был восстановлен по известной методике.^[21,22] Хроматографически очищенный $H_2T(p-NH_2Ph)P$ был охарактеризован методами тонкослойной хроматографии,

спектрометрии (Avantes AvaSpec-2048-2, Bruker Vertex 80) и ЯМР спектроскопии (Bruker AVANCE-500). Характеристики полученного продукта согласуются с опубликованными данными.^[22,23]

Электрохимическое осаждение пленок осуществляли из $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора $H_2T(p-NH_2Ph)P$ в диметилсульфоксиде (ДМСО > 99.5%, Aldrich). В качестве фонового электролита использовали 0.02 М тетрабутиламмония перхлорат (ТВАР > 98.0, Aldrich). Очистку ДМСО осуществляли методом зонной плавки, ТВАР перекристаллизовывали из этанола. Раствор порфирина готовили весовым методом («Sartorius» ME215S).

В настоящей работе осаждение *поли*-порфириновой пленки проводили в двухэлектродной ячейке (Рисунок 1а), представляющей термостатируемый стеклянный сосуд (1) с рабочим раствором (2). Насыщение кислородом и дегазацию рабочего раствора осуществляли пропусканием через барботажную трубку (3) кислорода или аргона, соответственно. Рабочий электрод (4) представлял собой торец полированной Pt проволоки диаметром 2.5 мм, запрессованной во фторопластовую втулку. Вспомогательный электрод – диск из платинированной платины диаметром 25 мм (5) располагали на расстоянии 5 мм параллельно торцу рабочего электрода. Электрохимические измерения выполнены в трехэлектродной ячейке (Рисунок 1б), описанной нами ранее.^[24]

Активную поверхность рабочего электрода перед измерениями механически полировали до зеркального блеска, обезжиривали спиртом, выдерживали в хромовой смеси в течение 20 минут, тщательно промывали дистиллированной водой, затем сушили на воздухе, ополаскивали исследуемым раствором и погружали в ячейку. Дегазацию исследуемых растворов осуществляли барботированием аргона в течение 30 минут, насыщение кислородом – барботированием кислорода через барботажную трубку (7). В условиях насыщения концентрация растворенного кислорода в ДМСО при 25 °С составляла 2.1 ммоль/л.^[25,26]

Осаждение пленки проводили в режиме естественной конвекции раствора через 3 минуты после извлечения барботажной трубки из раствора при циклировании потенциала рабочего электрода в диапазоне от -2.0 до +1.2 В относительно Pt квазиэлектрода сравнения. Скорость сканирования потенциала 20 мВ/с. Циклические вольтамперные кривые (ЦВА) регистрировали при помощи автоматизированного комплекса на базе потенциостата ПИ-50-1.1, оснащенного многоканальным широкополосным аналогово-цифровым преобразователем с программируемыми коэффициентами усиления по каждому каналу.

Электронные спектры получали на спектрофотометре Avantes AvaSpec-2048-2. Колебательные спектры получены на спектрометре Bruker Vertex 80 в таблетках спектрально

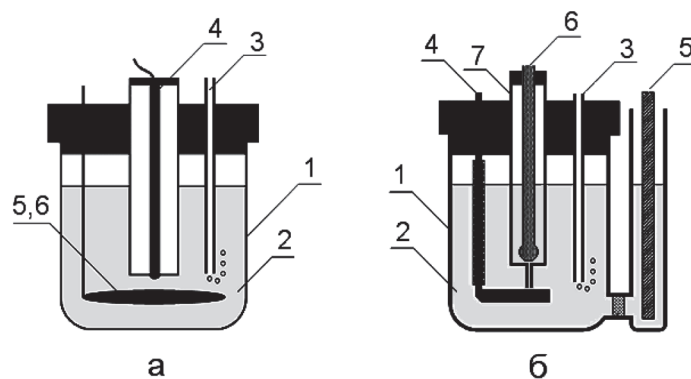


Рисунок 1. Схема электрохимических ячеек: 1 – стеклянный сосуд; 2 – раствор электролита; 3 – барботажная трубка, 4 – рабочий электрод; 5 – вспомогательный электрод; 6 – электрод сравнения; 7 – стеклянная вставка с капилляром Луггина.

чистого КВг для $H_2T(p-NH_2Ph)P$ и методом МНПВО для *поли- $H_2T(p-NH_2Ph)P$* .

Обсуждение результатов

На Рисунке 2 приведена структура и электронный спектр поглощения $H_2T(p-NH_2Ph)P$.

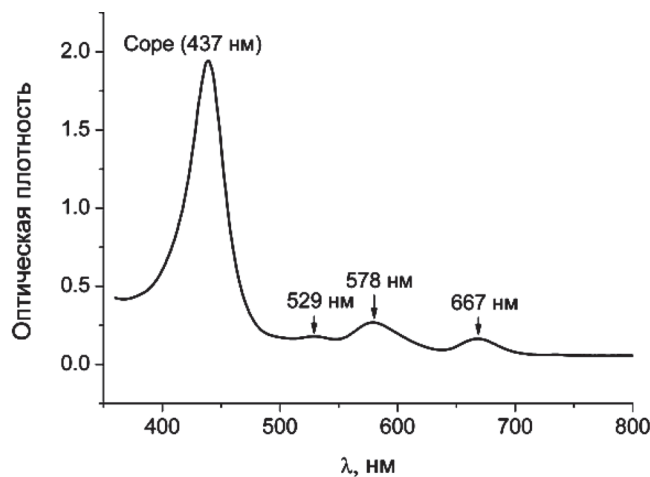
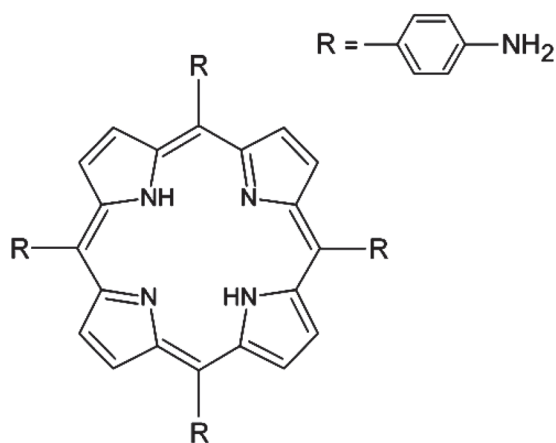


Рисунок 2. Структура $H_2T(p-NH_2Ph)P$ и спектр поглощения в видимой области.

Таблица 1. Сопоставление потенциалов и плотностей токов соответствующих редокс процессов (в 0.001 М $H_2T(p-NH_2Ph)P$) при двухэлектродной (ячейка а) и трехэлектродной (ячейка б) схемах эксперимента. Скорость сканирования потенциала 20 мВ/с.

Процесс*	ячейка б		ячейка а	
	E_p , В	J_p , мА/см ²	E_p , В	I_p , мА/см ²
$H_2T(p-NH_2Ph)P + \bar{e} \rightarrow H_2T(p-NH_2Ph)P^-$	-1.22	0.036	-1.57	0.026
$H_2T(p-NH_2Ph)P^- \rightarrow H_2T(p-NH_2Ph)P + \bar{e}$	-1.14	0.032	-1.41	0.021
$H_2T(p-NH_2Ph)P \rightarrow H_2T(p-NH_2Ph)P^{2+} + 2\bar{e}$	0.56	0.060	0.67	0.032

*согласно^[24]

В видимой области спектр $H_2T(p-NH_2Ph)P$ состоит из интенсивной полосы Соре (вблизи границы видимой и УФ-области) и трех полос небольшой интенсивности. Положение и интенсивность полос поглощения в спектре исследуемого раствора $H_2T(p-NH_2Ph)P$ хорошо согласуются с литературными данными^[22,23] и не изменяются в присутствии фонового электролита.

На Рисунке 3 представлены ЦВА кривые, полученные в двухэлектродной ячейке (Рисунок 1а) в 0.001 М растворе $H_2T(p-NH_2Ph)P$ в ДМСО. Кривая 1, полученная в ячейке в дегазированных растворах порфирина, качественно воспроизводит опубликованные ранее^[24] ЦВА кривые, полученные в трехэлектродной ячейке. Этот факт, по-видимому, объясняется большой удельной поверхностью диска из платинированной платины, использованного в качестве квазиэлектрода сравнения и вспомогательного электрода. В этом случае на электроде, выполняющем комбинированную функцию, величина плотности тока и ее изменения малы по абсолютной величине при проведении эксперимента. Это обеспечивает малые изменения скачка потенциала на межфазной

границе и стабильный потенциал этого электрода в растворе. Сопоставление редокс процессов, наблюдаемых в 0.001 М растворах $H_2T(p-NH_2Ph)P$ в двухэлектродной (Рисунок 1а) и трехэлектродной (Рисунок 1б) ячейках, представлено в Таблице 1.

Как следует из данных, приведенных в таблице, переход к двухэлектродной схеме эксперимента приводит

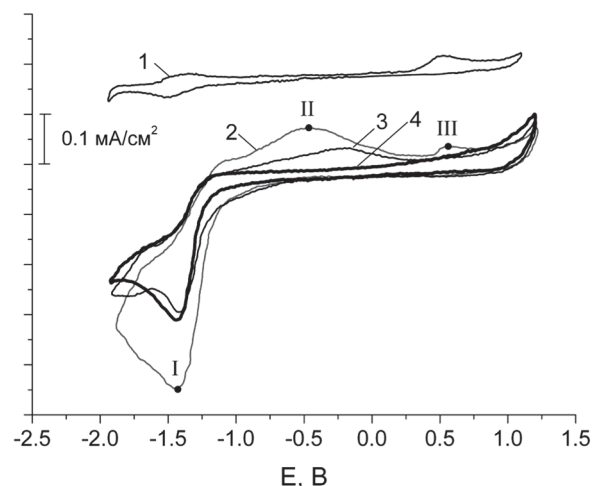


Рисунок 3. ЦВА окислительно-восстановительных процессов в растворе $H_2T(p-NH_2Ph)P$ в ДМСО: дегазированный раствор (1); насыщенный кислородом раствор первый цикл (2), второй (3), пятый (4). Скорость сканирования потенциала 20 мВ/с.

к смещению пиков и снижению их интенсивности. Несмотря на это, «узнаваемые» пики электродных процессов позволяют воспроизвести условия, при которых на поверхности рабочего электрода идет формирование *поли*-порфириновой пленки при циклировании потенциала в двухэлектродной ячейке.

При проведении эксперимента по двухэлектродной схеме в деаэрированном растворе $H_2T(p-NH_2Ph)P$ в ДМСО (Рисунок 3, кривая 1) многократное циклирование потенциала в диапазоне от -2.0 до +1.2 В относительно Pt квазиэлектрода сравнения не приводит к изменению положения и амплитуд анодных и катодных пиков. Образование поверхностной пленки также не наблюдалось. При насыщении раствора $H_2T(p-NH_2Ph)P$ кислородом (Рисунок 3, кривые 2–4) ситуация изменяется принципиальным образом. Кривая 2 представляет собой электрохимический отклик RedOx процессов, наблюдаемых в первом цикле. Необратимый пик (I) соответствует электровосстановлению кислорода. Согласно литературным данным,^[24,25,27,28] в растворах ДМСО процесс электровосстановления кислорода происходит по одноэлектронному механизму с образованием супероксид анион-радикала ($O_2^{\cdot-}$): $O_2 + e^- \rightarrow O_2^{\cdot-}$. При этом, $O_2^{\cdot-}$ стабилен в исследуемом растворителе. RedOx процесс $O_2 / O_2^{\cdot-}$ наблюдается в виде квазиобратимого процесса. Необратимость пика электровосстановления O_2 в присутствии $H_2T(p-NH_2Ph)P$ указывает на протекание химической реакции между $O_2^{\cdot-}$ и порфирином (представлена ниже Схемой 3).

Широкий анодный пик II с максимумом ~ -0.46 В, вероятно, связан с реакцией образования продуктов взаимодействия порфирина и $O_2^{\cdot-}$. Пик III в положительной области потенциалов с максимумом около +0.6 В соответствует электрохимическому окислению порфирина, как и пик в близкой области потенциалов на кривой 1. Второй цикл приводит к уменьшению амплитуд пиков I, II, при этом пик II смещается в положительную область. При циклировании потенциала происходит постепенное исчезновение пиков II и III, после пятого цикла форма ЦВА кривой не изменяется (кривая 4).

В результате циклирования потенциала в насыщенном кислородом растворе $H_2T(p-NH_2Ph)P$ в ДМСО на поверхности Pt электрода происходит образование пленки. Полученная пленка имеет золотистый оттенок, плотно сцеплена с поверхностью рабочего электрода, не растворима в воде, спирте, дихлорметане.

На Рисунке 4 представлены фрагменты спектров $H_2T(p-NH_2Ph)P$ и *поли*- $H_2T(p-NH_2Ph)P$ пленки.

В Таблице 2 представлена интерпретация отнесения полос колебательных спектров $H_2T(p-NH_2Ph)P$ и *поли*- $H_2T(p-NH_2Ph)P$ пленки.

Полосы исходного порфирина и причины изменения частот колебаний при формировании пленки в колебательных спектрах можно интерпретировать достаточно однозначно.^[29-32] Интенсивная полоса 803 см^{-1} , обусловленная коллективными внеплоскостными колебаниями связей C-N в фенильном заместителе, исчезает при формировании *поли*-порфириновой пленки, что указывает на изменение типа замещения фенильного кольца. Полоса 3452 см^{-1} , относящаяся к валентным колебаниям связей N-H в фенильном заместителе,

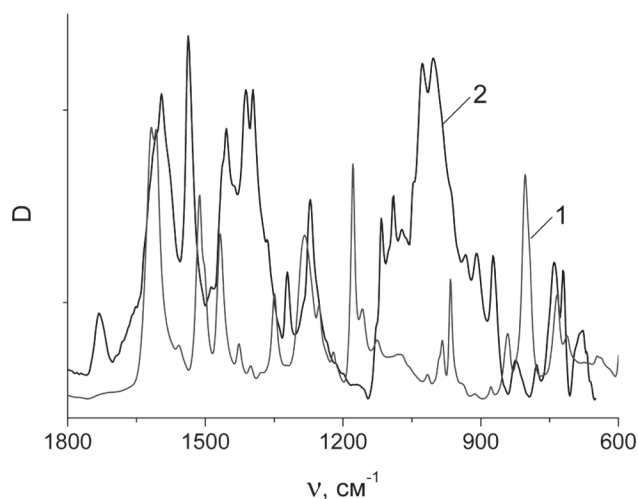


Рисунок 4. Фрагмент колебательных спектров: $H_2T(p-NH_2Ph)P$ (1), *поли*- $H_2T(p-NH_2Ph)P$ пленки (2).

также исчезает, в то время как полосы валентных N-H колебаний тетрапиррольного цикла сохраняются. Такие изменения колебательного спектра доказывают, что формирование пленки происходит благодаря отрыву атомов водорода от NH_2 -группы фенильного заместителя и рекомбинации образующихся порфиринов – радикалов. В результате рекомбинации между порфиринами образуются мостики феназинового типа, на что указывает появление в спектре *поли*-порфириновой пленки полос с частотами около $1117, 1365, 1411$ и 1454 см^{-1} .^[31-33] Феназиновые фрагменты образуются при окислении гидрофеназинового мостика, показанного на Схеме 1. Изменение эффективной массы заместителя при формировании пленки закономерно смещает положение деформационных колебаний тетрапиррольного цикла в область более низких частот.^[30,34] Наличие в спектре *поли*- $H_2T(p-NH_2Ph)P$ полос в области 1000 и 1730 см^{-1} указывает на захват пленкой ионов ClO_4^- ^[35] и $O_2^{\cdot-}$ при ее формировании.

Механизм образования полимера связывают с рекомбинацией радикальных частиц, образующихся при окислении порфирина.^[3,16,36] Схема 1 иллюстрирует рекомбинацию радикалов порфирина, приводящую к образованию димера $H_2T(p-NH_2Ph)P$ (начальная стадия образования *поли*- $H_2T(p-NH_2Ph)P$ пленки).

Образование радикала возможно как при электрохимическом окислении $H_2T(p-NH_2Ph)P$ (Схема 2), так и при взаимодействии $H_2T(p-NH_2Ph)P$ с окислителем супероксид анион-радикалом (Схема 3).

Процесс, описанный Схемой 3, является доминирующим в случае циклирования потенциала в диапазоне от -2.0 до +1.2 В, что и приводит к высокой скорости формирования пленки в присутствии кислорода в растворе.

Выводы

Электрохимической полимеризацией получены пленки *поли*-5,10,15,20-тетраakis(4'-аминофенил)

Таблица 2. Отнесение полос в колебательных спектрах $H_2T(p-NH_2Ph)P$ и *поли*- $H_2T(p-NH_2Ph)P$ пленки.

$H_2T(p-NH_2Ph)P$		<i>поли</i> - $H_2T(p-NH_2Ph)P$	
ν, cm^{-1}	Отнесение	ν, cm^{-1}	Отнесение
419			
470 (плечо)			
529	N-H внеплоскостные		
556			
594			
645			
			680
712	C-H внеплоскостные, фенильного заместителя	720	C-H внеплоскостные, фенильного заместителя
734		739	
803*		779	
		825	
841		909	
877		931	
910	C-H плоскостные + C-C деформационные	964(плечо)	ClO_4^-
937(плечо)		1003	
965		1027	
983			
1015			
1077	Деформационные тетрапиррольного цикла	1045(плечо)	Деформационные тетрапиррольного цикла
1126		1071	
1157		1090	
1178		1117	
1221		1322	
1252	Деформационные фенольного кольца + C-N валентные	1365(плечо)	
1283		1396	
1350		1411	
1402		1454	
1427		1462(плечо)	
1468	1486н	C=C валентные фенольного кольца	
1501(плечо)	1537		
1512	1595		
1556	1608(плечо)		
1606	1731		C=O валентные
1618		2846	C-H валентные
		2915	
2850		2955	
2919	C-H валентные		N-H валентные тетрапиррольного цикла
3024			
3215	N-H валентные тетрапиррольного цикла	3222	N-H валентные тетрапиррольного цикла
3323			
	N-H валентные фенильного заместителя		
3452			

* жирным шрифтом выделены наиболее сильные полосы спектра.

порфирина (*поли*- $H_2T(p-NH_2Ph)P$) из растворов диметилсульфоксида. Показано, что наличие растворенного кислорода оказывает существенное влияние на процесс формирования *поли*- $H_2T(p-NH_2Ph)P$ пленки. Полученная пленка имеет золотистый оттенок, плотно сцеплена с поверхностью рабочего электрода, не растворима в воде, спирте, дихлорметане. На основании анализа колебательных спектров определен характер связывания мономерных фрагментов в *поли*-порфириновую

структуру: перенос атома водорода от фенильного заместителя к супероксид анион-радикалу приводит к образованию радикалов порфирина. Далее происходит рекомбинация радикалов порфирина с образованием *поли*-порфириновой пленки.

Благодарности. Авторы благодарят проф. А.С. Семейкина (ИГХТУ, Иваново) за разработку методики и проведение синтеза исследуемых порфиринов. Работа

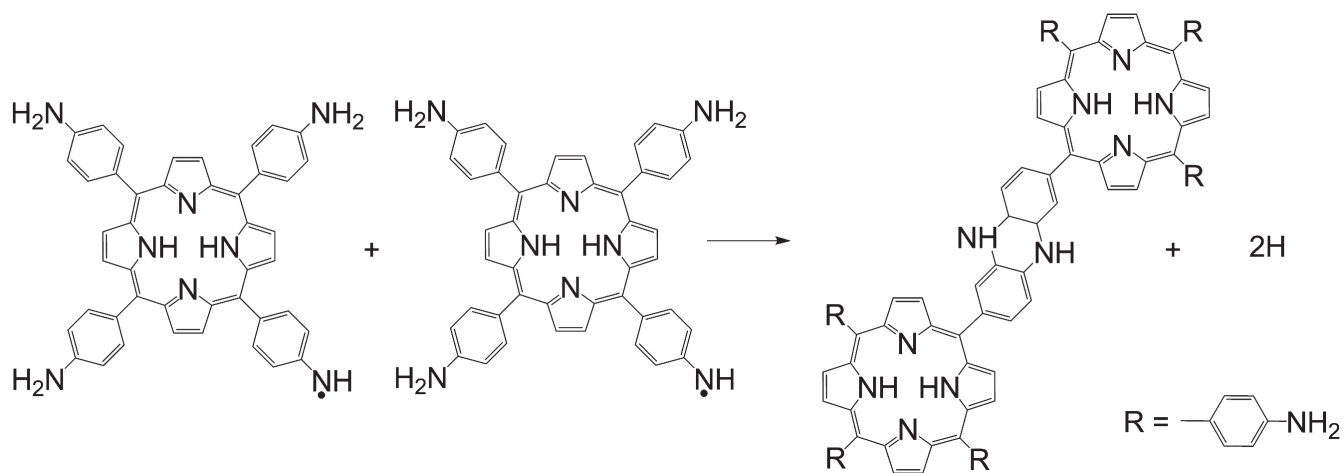


Схема 1. Рекомбинация радикалов с образованием димера.

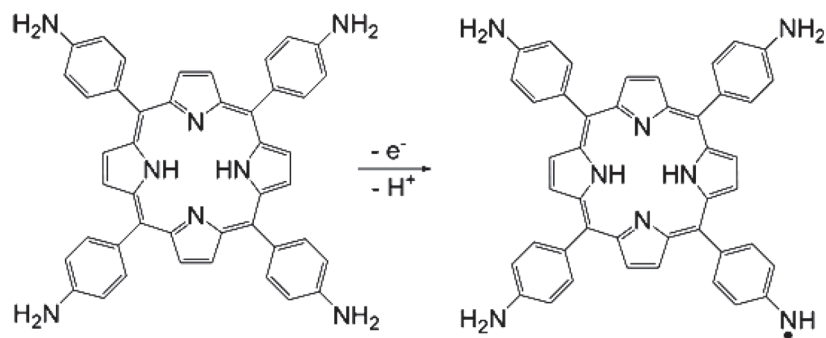


Схема 2. Образование радикала при электрохимическом окислении $H_2T(p-NH_2Ph)P$.

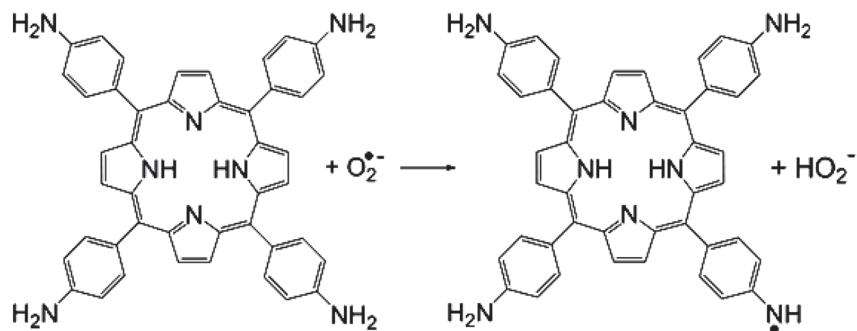


Схема 3. Образование радикала при взаимодействии $H_2T(p-NH_2Ph)P$ с супероксид анион-радикалом.

выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ №13-03-00087 и грант РФФИ №15-43-03006 p_центр_a).

Список литературы

References

1. *The Porphyrin Handbook*, Vol. 6, Applications: Past, Present and Future (Kadish K.M., Smith K.M., Guliard R., Eds.), New York: Academic Press, **2000**.
2. *Electropolymerization* (Schab-Balcerzak E., Ed.), InTech, **2011**. 226 p. Available from: <http://www.intechopen.com/books/electropolymerization>
3. Macor K.A., Spiro T.G. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5601–5607.
4. Bettelheim A., White B.A., Raybuck S.A., Murray R.W. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1009–1017.
5. Bedioui F., Devynck J., Bied-Charreton C. *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 30–36.
6. Abrantes L.M., Cordas C.M., Correia J.P., Montforts F-P., Wedel M. *Portugaliae Electrochim. Acta* **2000**, *18*, 3–12.
7. Li G., Bhosale S., Tao S., Guo R., Bhosale S., Li F., Zhang Y., Wang T., Fuhrhop J.-H. *Polymer* **2005**, *46*, 5299–5307.
8. Chen W., Akhigbe J., Bruckner C., Li C.M., Lei Y. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 8633–8638.
9. Durantini J., Otero L., Funes M., Durantini E.N., Fungo F., Gervaldo M. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 4126–4134.
10. Vorotyntsev M.A., Konev D.V., Devillers C.H., Bezverkhyy I., Heintz O. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 3436–3442.
11. Konev D.V., Devillers C.H., Lizgina K.V., Baulin V.E., Vorotyntsev M.A. *J. Electroanal. Chem.* **2015**, *737*, 235–242.
12. Bettelheim A., Soifer L., Korin E. *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *571*, 265–272.
13. Armijo F., Goya M.C., Reina M., Canales M.J., Arevalo M.C., Aguirre M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *268*, 148–154.
14. Gomez-Caballero A., Ugarte A., Sanchez-Ortega A., Unceta N., Goicolea M.A., Barrio R.J. *J. Electroanal. Chem.* **2010**, *638*, 246–253.
15. Guo M., Chen J., Zhang Y., Chen K., Pan C., Yao S. *Biosens. Bioelectron.* **2008**, *23*, 865–871.
16. Walter M.G., Wamser C.C. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 7563–7574.
17. Tesakova M.V., Popov I.A., Sheinin V.B., Semeikin A.S., Parfenyuk V.I., Koifman O.I. *Macroheterocycles* **2013**, *6*, 152–157.
18. Tesakova M.V., Sheinin V.B., Parfenyuk V.I. *Russ. J. Phys. Chem. A* **2014**, *88*, 323–328.
19. Kuz'min S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I. *Russ. J. Electrochem.* **2014**, *50*, 429–437.
20. Muthukumar P., John S.A. *Electrochim. Acta* **2014**, *115*, 197–205.
21. Semeikin A.S., Koifman O.I., Berezin B.D. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1982**, *10*, 1046–1047.
22. Ormond A.B., Freeman H.S. *Dyes Pigm.* **2013**, *96*, 440–448.
23. Minbo L., Hongli Zh., Huihui Y., Chengrui J., Shaohua Z., Ying J. *Dyes Pigm.* **2007**, *74*, 357–362.
24. Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2014**, *18*, 585–593.
25. Sawyer D.T., Roberts J.L. *J. Electroanal. Chem.* **1966**, *12*, 90–101.
26. Emmerich W., Rubin B. *Chem. Rev.* **1973**, *73*, 1–9.
27. *Handbook of Electrochemistry* (Zoski C.G., Ed.), Elsevier: Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sydney, Tokyo, **2007**.
28. Fujinaga T., Isutsy K., Adachi T. *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1969**, *42*, 140–145.
29. Şen P., Hirel C., Andraud C., Aronica C., Bretonnière Y., Mohammed A., Agren H., Minaev B., Minaeva V., Baryshnikov G., Lee H.-H., Duboisset J., Lindgren M. *Materials* **2010**, *3*, 4446–4475.
30. Mamardashvili N.Zh., Golubchikov O.A. *Uspekhi Khimii* **2001**, *70*, 656–686 (in Russ.).
31. Mattioda A.L., Hudgins D.M., Bauschlicher Jr.C.W., Allamandola L.J. *Advances in Space Research* **2005**, *36*, 156–165.
32. Trchová M., Stejskal J. *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 1803–1817.
33. Kellenberger A., Dmitrieva E., Dunsch L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 3411–3420.
34. Mason S.F. *J. Chem. Soc.* **1958**, 976–982.
35. Pejov L., Petrusovski V.M. *J. Phys. Chem. Solids* **2002**, *63*, 1873–1881.
36. Lvova L., Mastroianni M., Natale C.D., Lundstrom I., Paolessea R. *Electroanalysis* **2012**, *24*, 776–789.

Received 04.06.2015

Revised 19.08.2015

Accepted 30.09.2015