

Электрохимические исследования тетрагетероаренопорфиразинов в щелочном растворе

Д. А. Филимонов, С. В. Алексеева, М. И. Базанов,[@] О. И. Койфман,
М. С. Кокорин

Посвящается проф. Голубчикову О. А. — большому труженику
в макрогетероциклической тематике

Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000 Иваново, Россия

@E-mail: bazanov@isuct.ru

Обобщена работа авторов по изучению электрохимических и электрокаталитических свойств тетрагетероаренопорфиразинов в щелочном растворе. Методом циклической вольтамперометрии проведено исследование некоторых макрогетероциклических соединений. Получены значения редокс-потенциалов, связанных с процессом превращения центрального иона металла и органического лиганда, рассчитано эффективное число электронов. Проведена оценка электрокаталитической активности соединений в реакции восстановления молекулярного кислорода в щелочном растворе.

Ключевые слова: Порфиразины, тетрагетероаренопорфиразины, циклическая вольтамперометрия, щелочной раствор, электровосстановление, молекулярный кислород.

Electrochemical Studies of Tetraheteroarenoporphyrazines in an Alkaline Solution

Dmitrii A. Filimonov, Svetlana V. Alekseeva, Michael I. Bazanov,[@] Oscar I. Koifman,
and Michael S. Kokorin

Dedicated to the great worker in the macroheterocyclic area Oleg A. Golubchikov

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 153000 Ivanovo, Russia

@Corresponding author E-mail: bazanov@isuct.ru

The studies of electrochemical and electrocatalytic properties of tetraheteroarenoporphyrazines in an alkaline solution are summarized in this work. The research of some macroheterocyclic compounds was carried out by method of cyclic voltammetry. The values of redox potentials related with the process of transformation of the central metal ion and organic ligand were obtained. The effective number of electrons was calculated. The evaluation of electrocatalytic activity of the compounds in the reduction reaction of molecular oxygen in alkaline solution was carried out.

Keywords: Porphyrazines, tetraheteroarenoporphyrazines, cyclic voltammetry, alkaline solution, electroreduction, molecular oxygen.

Введение

Начиная с середины XX в. и по настоящее время активно ведутся исследования порфиринов и родственных им структур с целью выяснения молекулярных основ механизмов их функционирования в живых организмах, а также с целью поиска практических аспектов использования полезных свойств (каталитической активности, применения в полупроводниковых материалах, медицине, термостабилизации и т.д.).^[1-14]

За последние десятилетия исследованы электрохимические свойства более тысячи различных металлопорфиринов (MP) с различными лигандами и сотни порфириновых макроциклов.^[3-5] Для многих из этих соединений существуют несколько различных окислительно-восстановительных состояний. Электроокисление или восстановление MP может быть обратимым или необратимым, а протекание электрохимических процессов может быть связано с природой иона-комплексообразователя, состоянием сопряженной π -системы лиганда, донорно-акцепторными свойствами аксиальных лигандов или функциональных групп, входящих в состав молекулы.

Интерес к исследованию электрохимических и электрокаталитических свойств органических комплексов с металлами обусловлен так же возможностью применения этих соединений в качестве катодных материалов для химических источников тока с кислородной (воздушной) деполяризацией.

В настоящей работе впервые приведены систематические данные по электрохимическим и электрокаталитическим свойствам в щелочном растворе ряда производных порфиразина и их комплексов с медью.

В настоящее время опубликовано значительное количество работ,^[8,9,11,12,14] посвященных изучению механизма электрокаталитического действия мономеров порфиринов Co и Fe (и в некоторых случаях Mn) в реакции восстановления O_2 . Поэтому, выбор меди в качестве центрального иона обусловлен ограниченным числом публикаций по электрохимическим и электрокаталитическим свойствам комплексов с данным металлом.

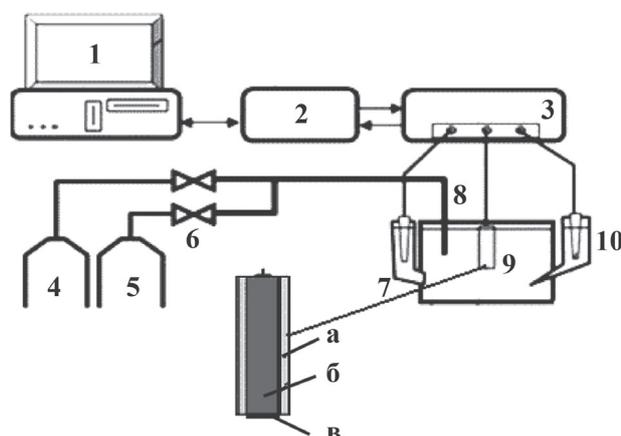


Рисунок 1. Схема потенциодинамической установки.

Экспериментальная часть

Циклические $I-E$ кривые снимали на установке, представленной на Рисунке 1.

Режимы поляризации рабочего электрода устанавливали с использованием потенциостата ПИ-50-1 (3). Регистрацию $I-E$ кривых производили на персональном компьютере (1) с предварительной обработкой сигнала на интерфейсном устройстве (2).

Измерения проводили в стеклянной трехэлектродной термостатированной электрохимической ячейке. В качестве поляризующего электрода использовали платиновый электрод (7), электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод (10). В тексте и на графиках значения потенциалов приведены относительно этого электрода. Рабочий электрод (9) состоял из углеродистого стержня (б), боковая и верхняя часть которого изолирована фторопластом (а). На торцевую часть электрода наносили тонкий слой активной массы (в), включающей углеродный носитель (УТЭ – углерод технический элементный ТУ-14-7-24-80), фторопласт (марки ФП-4Д) и исследуемое вещество в весовом соотношении 7:2:1. Катализаторы наносились на углеродный носитель путем механического смешения компонентов в этиловом спирте с последующим испарением растворителя при температуре 373 К.

После завершения эксперимента слой активной массы легко удалялся, и операция нанесения нового слоя активной массы могла повторяться многократно. Исследования проводили в 0.1 М водном растворе КОН квалификации "х.ч."

Кислород или аргон подавался в электролит из баллонов (4 и 5) через редуктор с вентилем тонкой регулировки (6) и стеклянный капилляр (8). $I-E$ кривые регистрировались в области потенциалов 0.5÷-1.5 В. Скорость сканирования варьировалась от 5 до 100 мВ/с.

Расчет эффективного числа электронов осуществлялся по формуле (1):^[10]

$$n = 4RT \operatorname{tg} \alpha / FQ \quad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К; $\operatorname{tg} \alpha$ – тангенс угла наклона кривой, построенной в координатах $I^*(\text{мА})-V(\text{мВ/с})$, I^* – ток в области максимума наблюдаемого процесса; F – число Фарадея, 96500; Q – количество электричества, Кл.

Значения редокс потенциалов ($E_{\text{Red/Ox}}$) были рассчитаны как полусумма потенциалов прямого и обратного процессов (Таблица 2). Параметрами электрокаталитической активности соединений в реакции электровосстановления

1. Персональный компьютер
2. Интерфейсный блок
3. Потенциостат ПИ-50-1
4. Баллон с инертным газом (Ar)
5. Баллон с кислородом
6. Вентиль тонкой регулировки (редуктор)
7. Полярирующий электрод
8. Капилляр для ввода газа
9. Рабочий электрод
 - а) Изолирующий слой (фторопласт)
 - б) Углеродистый стержень
 - в) Активная масса
10. Электрод сравнения

молекулярного кислорода служили n – эффективное число электронов и $E_{1/2}(O_2)$ – потенциал полуволны этого процесса (Таблица 2).

Исследованные в настоящей работе соединения (Рисунок 2) были получены по методикам, близким к описанным ранее.^[15-21]

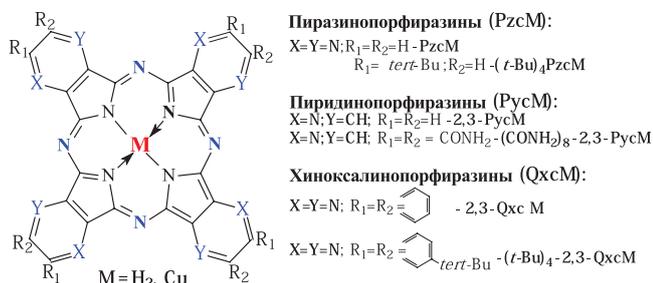
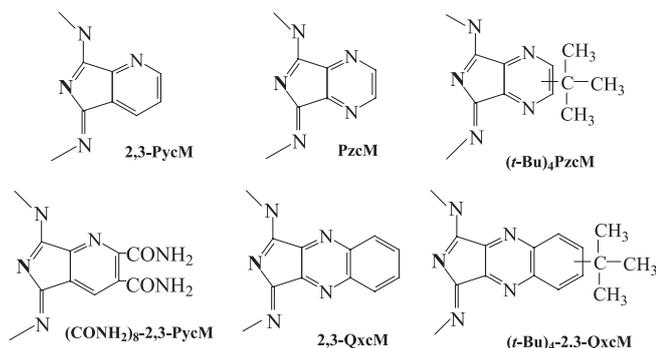


Рисунок 2. Структуры исследованных соединений.

Интерес в анализе изменения электрохимических и электрокаталитических свойств представленных образцов обусловлен возможностью проследить влияние структурных изменений в органическом лиганде на редокс-поведение соединений в щелочном растворе и электрокаталитическую активность в реакции восстановления молекулярного кислорода для соединений, содержащих структурные фрагменты в следующем ряду:



Результаты и обсуждение

На Рисунке 3 приведены I - E кривые, полученные для электродов, содержащих в активной массе (CONH₂)₈-2,3-PycCu в атмосфере аргона и диклорлора. Наблюдается ряд катодных и анодных максимумов, связанных с восстановлением (окислением) органического лиганда и центрального иона металла.

Отнесение наблюдаемых на I - E кривых катодных и анодных максимумов к строго определенным электрохимическим процессам проведено на основании данных, приведенных в литературе для комплексов, близких по химическому строению.^[3-5,7-9,11-14]

Значения окислительно-восстановительных потенциалов ($E_{red/ox}$), полученные в результате обработки экспериментальных данных (I - E кривых) (Рисунок 3, Таблица 1), позволяют дать оценку окислительной и восстановительной способности соединений как по иону комплексообразователя (для исследованных металло-комплексов), так и по лиганду.

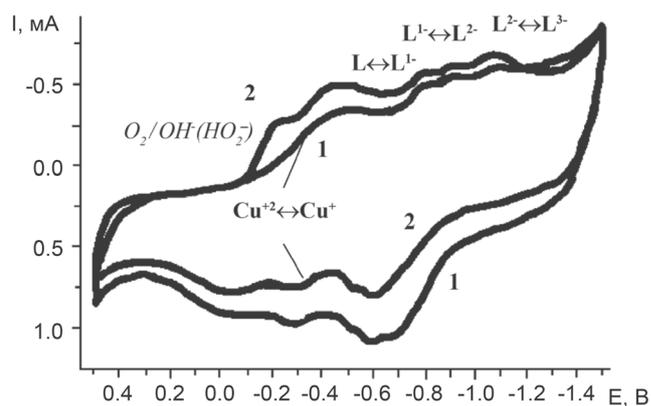


Рисунок 3. I - E кривые для электрода, содержащего в активной массе соединение (CONH₂)₈-2,3-PycCu. $V=20$ мВ/с. 1 – после отдувки аргоном (30 циклов); 2 – после насыщения диклорлором (30 циклов).

Расчет показал (Таблица 1), что первая и вторая стадии электровосстановления органического лиганда являются одноэлектронным процессом, а для процесса $L^{2-} \leftrightarrow L^{(2+n)-}$ величина n для производных тетрапиразинопорфирина в среднем составляет 3.91 ± 0.10 . Это может свидетельствовать о том, что в процессе электровосстановления одновременно участвуют четыре пиридинных фрагмента. Указанное объяснение находится в хорошем соответствии с литературными данными по исследованию электрохимических свойств соединений близкого строения.^[22]

I - E кривые, полученные для других производных порфирина, отличались лишь степенью обратимости наблюдаемых окислительно-восстановительных процессов и некоторым изменением в положении катодных и анодных максимумов.

В некоторых случаях, в связи с близостью наблюдаемых редокс-процессов по потенциалам, был проведен анализ катодной части I - E кривой в области $-0.2 \div -1.3$ В с использованием разложения на составляющие (по типу Гауссовых) (Рисунок 4) и определены значения эффективного числа электронов (n) для процессов электровосстановления фталоцианинового макроцикла ($L \leftrightarrow L^{\cdot-}$; $L^{\cdot-} \leftrightarrow L^{2-}$; $L^{2-} \leftrightarrow L^{(2+n)-}$) (Таблица 1).

Как видно из полученных данных (Рисунок 4, Таблица 1), проведённая операция привела к положительному результату, и нам удалось выделить три составляющие для процесса электровосстановления данного соединения.

Процесс 1 отвечает электровосстановлению лиганда с локализацией электрона в π -электронную систему основного фталоцианинового хромофора, присоединение (отрыв) второго электрона происходит по такому же механизму и приводит к образованию дианионной формы соединений. Третий процесс наиболее интересен, поскольку он непосредственно связан с участием тетрапиразиновых и хиноксалиновых фрагментов.

Результаты расчетов показывают, что первая и вторая стадии электровосстановления органического лиганда являются одноэлектронными процессами, а для про-

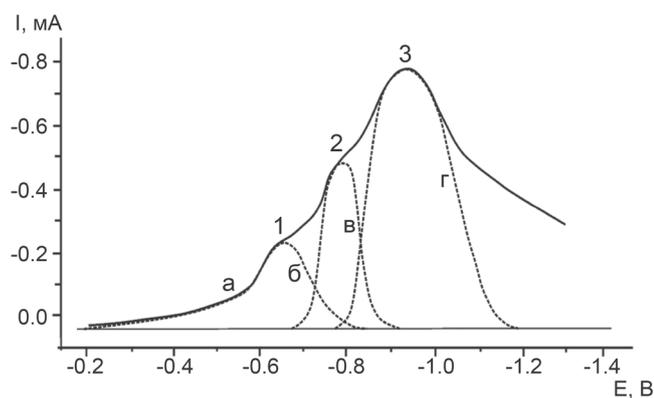


Рисунок 4. Фрагмент катодной части I - E кривой для электрода с 2,3-ОхсН₂ с разложением на составляющие (по типу Гаусса); а) исходная кривая; б) первый катодный процесс ($L \leftrightarrow L^1$); в) второй катодный процесс ($L^1 \leftrightarrow L^2$); г) третий катодный процесс ($L^2 \leftrightarrow L^{(2+n)}$). $V=20$ мВ/с.

цесса (3) величина n для производных тетрапиразинопорфирина в среднем составляет 3.88 ± 0.10 , а для производных тетра-2,3-хиноксалинопорфирина 7.89 ± 0.10 , соответственно. Это может свидетельствовать о том, что в процессе электровосстановления одновременно участвуют четыре пиридинных фрагмента.^[22]

Влияние комплексообразования с Cu^{2+}

Координация с ионом Cu^{2+} приводит к изменению хода I - E кривых (Рисунок 3). В области потенциалов от 0.0 до -0.6 В для медных комплексов наблюдается образование максимумов (на катодном и анодном ходе I - E кривой), связанных с электровосстановлением (электроокислением) центрального иона металла (Cu^{2+}).

Процесс комплексообразования приводит к сдвигу потенциалов всех наблюдаемых процессов по сравнению со свободными лигандами в область отрицательных значений, причем наибольшее влияние наблюдается для первой стадии электровосстановления (от 184 до 334 мВ), для второго и третьего процессов оно значительно снижается (от 10 до 142 мВ). Полученный

результат связан с последовательностью наблюдаемых электрохимических стадий и изменением способности к восстановлению органического лиганда при комплексообразовании.

Влияние трет-бутильных заместителей

Введение объемных трет-бутильных заместителей непосредственно к пиразиновым фрагментам молекул $PzcH_2$ и $PzcCu$ приводит к сдвигу потенциалов (от 30 до 100 мВ) всех наблюдаемых процессов в область положительных значений. Для центрального иона металла величина $\Delta E = E_{(6-t-Bu)_4 PzcCu}^{Red/Ox} - E_{PzcCu}^{Red/Ox}$ составляет 60 мВ, для органической части молекулы наибольший эффект (около 100 мВ) наблюдается для стадии присоединения первого электрона в π -систему основного хромофора при образовании моноанионной (монорадикальной) формы соединения $[(t-Bu)_4 PzcH_2]^\bullet$. Для трет-бутилпроизводных 2,3- $QxсH_2$ и 2,3- $QxсCu$ при расположении заместителей в аннелированных бензольных ядрах молекул влияние заместителей на изменение потенциала лежит в области от 40 мВ до 110 мВ. Наибольший сдвиг потенциала достигается для $(t-Bu)_4$ -2,3- $QxсCu$. Наблюдаемый факт непосредственно связан со строением органического лиганда и местом дислокации трет-бутильных радикалов.

Для тетра-2,3-хиноксалинопорфиринов (2,3- $QxсH_2$, трет-бутилпроизводного $-(t-Bu)_4$ -2,3- $QxсH_2$, комплексов с медью $-(t-Bu)_4$ -2,3- $QxсCu$), как соединений с более высокой развитостью хромофорной системы по сравнению с тетрапиразинопорфиринами, во всех случаях наблюдается более высокая способность к электровосстановлению. Так, величина разности потенциалов для свободных лигандов $\Delta E = E_{OxсH_2}^{Red/Ox} - E_{PzcH_2}^{Red/Ox}$ составляет для первого, второго и третьего процессов 135, 155 и 270 мВ, соответственно. Дополнительное введение трет-бутильных заместителей в свободные лиганды нивелирует указанный эффект для первой стадии, сохраняет действие для второй стадии практически на том же уровне (133 мВ) и почти на 100 мВ снижает для третьего процесса. Для комплексов с медью бензаннелирование оказывает значительно меньшее влияние на изменение потенциалов для первых

Таблица 1. Расчетные значения эффективного числа электронов для исследованных тетрагетероаренопорфиринов.

Соединение	Процесс $Cu^{2+} \leftrightarrow Cu^{1+}$	Процесс 1($L \leftrightarrow L^1$)	Процесс 2($L^1 \leftrightarrow L^2$)	Процесс 3($L^2 \leftrightarrow L^{(2+n)}$)
	n_k	n_k	n_k	n_k
2,3- $PzcH_2$	–	0.91 ± 0.10	0.94 ± 0.10	3.84 ± 0.10
2,3- $PzcCu$	0.91 ± 0.10	1.00 ± 0.10	0.99 ± 0.10	3.90 ± 0.10
($CONH_2$) ₈ -2,3- $PzcCu$	1.01 ± 0.10	1.01 ± 0.10	1.00 ± 0.10	3.94 ± 0.10
$PzcH_2$	–	0.98 ± 0.10	0.83 ± 0.10	3.94 ± 0.10
$(t-Bu)_4 PzcH_2$	–	1.00 ± 0.10	1.04 ± 0.10	3.84 ± 0.10
$PzcCu$	1.00 ± 0.10	0.83 ± 0.10	0.80 ± 0.10	3.90 ± 0.10
$(t-Bu)_4 PzcCu$	0.89 ± 0.10	0.91 ± 0.10	1.00 ± 0.10	3.85 ± 0.10
2,3- $QxсH_2$	–	1.05 ± 0.10	1.07 ± 0.10	7.89 ± 0.10
(6- $t-Bu$) ₄ -2,3- $QxсH_2$	–	1.01 ± 0.10	1.04 ± 0.10	7.93 ± 0.10
2,3- $QxсCu$	1.10 ± 0.10	0.90 ± 0.10	0.85 ± 0.10	7.90 ± 0.10
(6- $t-Bu$) ₄ -2,3- $QxсCu$	0.85 ± 0.10	0.91 ± 0.10	1.00 ± 0.10	7.85 ± 0.10

двух стадий (в интервале от 30 до 60 мВ), а вот для третьего процесса сохраняются высокие разности потенциалов (207 и 232 мВ для 2,3-*QxcCu* и (*t*-Bu)₄-2,3-*QxcCu*, соответственно). Увеличение ароматичности системы, расширение цепи π-электронного сопряжения за счет бензанизирования приводит к облегчению (ускорению) процесса электровосстановления этих соединений, причем максимальный эффект наблюдается по третьей стадии, связанной с участием в процессах электровосстановления 2,3-хиноксалиновых фрагментов.

Влияние газообразного кислорода на I-E кривые

На Рисунке 3 (кривая 2) представлено изменение I-E кривых при введении в раствор молекулярного кислорода. Как видно из полученных данных, общий характер кривой не меняется, т.е. на ней сохраняются катодные и анодные максимумы, отвечающие процессам восстановления (окисления) органического лиганда. Характерной особенностью зависимостей тока от потенциала при введении кислорода в электролит является значительное увеличение тока в области потенциалов от –0.1 до –0.5 В. Это обусловлено протеканием процесса электровосстановления молекулярного кислорода. Полученные данные позволяют оценить эффект деполяризующего действия всех исследованных соединений для указанного процесса.

С целью выяснения механизма электровосстановления дикислорода (2-х или 4-х электронный), с использованием уравнения Рэндлса-Шевчика (2)^[23-24] выполнен

расчет количества электронов (*n*) для вольтамперных кривых, полученных при различных скоростях сканирования при введении в раствор электролита молекулярного кислорода.

$$I_p = 272n^{3/2}SC_A D_A^{1/2}V^{1/2} \quad (2),$$

где *I_p* – максимальный ток (ток пика), (А); *S* – поверхность электрода, (см²); *C_A* – растворимость вещества *A*, (моль/л); *D_A* – коэффициент диффузии, (см²/с); *V* – скорость сканирования, (В/с).

В расчетах были использованы следующие значения параметров, входящих в уравнение: *S* = 0.64 см²; *C*(O₂) = 1.34·10⁻³ моль·л⁻¹; *D*(O₂) = 2.601·10⁻⁵ см²·с⁻¹.^[25]

Рассчитанные значения *n* приведены в Таблице 2.

Анализ данных по влиянию строения макрогетероциклических соединений на потенциал полуволны процесса электровосстановления дикислорода (*E*_{1/2}(O₂)) показывает (Таблица 2), что усложнение структуры органического лиганда приводит к сдвигу потенциала *E*_{1/2}(O₂) в область положительных значений, что может быть связано с электронодонорным действием заместителей по отношению к органическому лиганду и центральному иону металла. Введение всех исследованных соединений в состав активной массы модельного гидрофобизированного электрода приводит к увеличению электрокаталитической активности в реакции восстановления молекулярного кислорода в щелочном растворе по сравнению с системой без катализатора (УТЭ), что проявляется в существенном (от 150 до 180 мВ) положительном

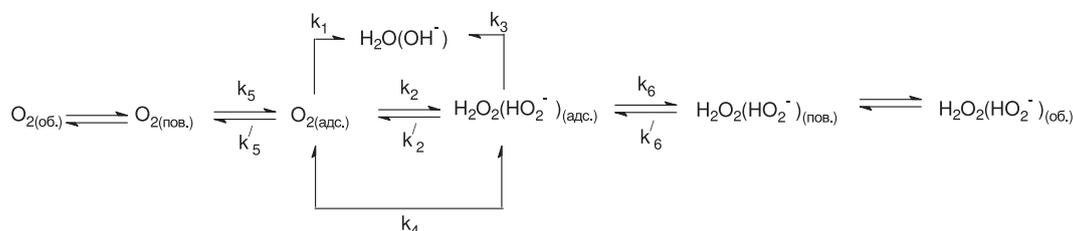


Схема 1.

Таблица 2. Электрохимические и электрокаталитические свойства производных тетраазпорфиринов.

Соединение	<i>E</i> _{Red/Ox} , В, для процессов				<i>n</i>	<i>E</i> _{1/2} (O ₂), В
	Cu ²⁺ ↔ Cu ⁺	L ↔ L ¹⁻	L ¹⁻ ↔ L ²⁻	L ²⁻ ↔ L ⁽²⁺ⁿ⁾⁻		
(CONH ₂) ₈ -2,3- <i>PycCu</i>	-0.26	-0.60	-0.76	-0.91	3.7±0.1	-0.14
2,3- <i>PycH</i> ₂	–	-0.52	-0.72	-1.02	3.3±0.1	-0.28
2,3- <i>PycCu</i>	-0.34	-0.60	-0.79	-1.09	3.6±0.1	-0.25
<i>PzcH</i> ₂	–	-0.50	-0.84	-1.17	3.6±0.1	-0.17
(<i>t</i> -Bu) ₄ <i>PzcH</i> ₂	–	-0.40	-0.83	-1.12	3.6±0.1	-0.16
<i>PzcCu</i>	-0.23	-0.76	-0.88	-1.22	3.7±0.1	-0.15
(<i>t</i> -Bu) ₄ <i>PzcCu</i>	-0.27	-0.62	-0.84	-1.22	3.6±0.1	-0.15
2,3- <i>QxcH</i> ₂	–	-0.37	-0.68	-0.90	3.7±0.1	-0.16
(<i>t</i> -Bu) ₄ -2,3- <i>QxcH</i> ₂	–	-0.40	-0.70	-0.94	3.7±0.1	-0.16
2,3- <i>QxcCu</i>	-0.19	-0.70	-0.82	-1.01	3.8±0.1	-0.15
(<i>t</i> -Bu) ₄ -2,3- <i>QxcCu</i>	-0.14	-0.59	-0.79	-0.99	3.9±0.1	-0.14
УТЭ	–	–	–	–	2.0±0.1	-0.32

Погрешность измерений по потенциалу составляет ±0.01 В

сдвиге потенциала полувольты для процесса электровосстановления O_2 (Таблица 2).

Процесс электровосстановления молекулярного кислорода протекает параллельно по 2-х и 4-х-электронному механизму, что соответствует Схеме 1.^[23]

Рост электрокаталитической активности для изученных соединений связан с изменением механизма по пути направления его преимущественно на 4-х электронное протекание процесса.

Следует также отметить, что в активации молекулы O_2 и в изменении механизма процесса могут участвовать как органический лиганд (коллективный эффект), так и центральный ион металла (локальный эффект взаимодействия), что согласуется с современными представлениями о электрокатализе процесса электровосстановления молекулярного кислорода на порфиринах и родственных соединениях.^[23] Наши исследования подтверждают преобладающую роль локального эффекта взаимодействия.

Выводы

Впервые с использованием метода циклической вольтамперометрии в щелочном растворе (0.1 М КОН) изучены и систематизированы данные по электрохимическим и электрокаталитическим свойствам производных фталоцианинов, содержащих *трет*-бутильные заместители, пиридиновые, тетрапиразиновые и тетра-2,3-хиноксалиновые фрагменты в органической части молекулы.

Установлено, что:

- для производных пиридинопорфиразина первая и вторая стадии электровосстановления органического лиганда являются одноэлектронными процессами, а для процесса $L^{2+} \leftrightarrow L^{(2+n)+}$ величина n для производных тетрапиразинопорфиразина в среднем составляет 3.91 ± 0.10 .

- для всех изученных соединений – тетрапиразинопорфиразина ($PzcH_2$), тетра(*5-трет*-бутил)пиразинопорфиразина ($(t-Bu)_4PzcH_2$), тетра-2,3-хиноксалинопорфиразина ($2,3-QxcH_2$), тетра(*6-трет*-бутил-2,3-хиноксалино)порфиразина ($(t-Bu)_4-2,3-QxcH_2$) – наблюдаются три стадии процесса электровосстановления органической части молекулы. Первая и вторая стадии – одноэлектронные, в третьей для производных тетрапиразинопорфиразина участвует четыре электрона, а для тетра-2,3-хиноксалинопорфиразинов – восемь.

Исследовано электрохимическое поведение комплексов с медью в щелочном растворе в интервале потенциалов от +0.5 до -1.5 В и скоростях сканирования 5–100 мВ/с. Показано, что для всех исследованных медных комплексов тетрагетероаренопорфиразинов существуют фиксированные области потенциалов протекания редокс-процессов, связанных с превращением иона-комплексобразователя и органического лиганда. Для процессов превращения Cu^{2+}/Cu^+ величина $E_{Red/Ox}$ находится в диапазоне от -0.14 до -0.34 В, для органического лиганда от -0.37 до -1.22 В. Полученные значения окислительно-восстановительных потенциалов ($E_{Red/Ox}$) представляют интерес как справочный

материал по физико-химическим (электрохимическим) свойствам органических комплексов с металлами различного строения.

Установлено, что процесс электровосстановления центрального иона металла (меди) является одноэлектронным.

Показано, что введение различных заместителей в молекуле фталоцианина приводит к смещению потенциала полувольты процесса ионизации дикислорода ($E_{1/2}(O_2)$) в область положительных значений по сравнению с системой без катализатора (УТЭ).

Наиболее эффективные из исследованных металлокомплексов – $(CONH_2)_8-2,3-PzcCu$, $(t-Bu)_4-2,3-QxcCu$, $PzcCu$, $2,3-QxcCu$ могут быть рекомендованы для дальнейших исследований в химических источниках тока с кислородной (воздушной) деполяризацией.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (соглашение №14-23-00204-п).

Список литературы

References

1. Askarov K.A., Berezin B.D., Evstigneeva R.P. *Porphyryns: Structure, Properties and Synthesis*. Moscow: Nauka, **1985**. 333 p. (in Russ.) [Аскарлов К.А., Березин Б.Д., Евстигнеева Р.П. *Порфирины: структура, свойства, синтез*. М.: Наука, **1985**. 333 с.]
2. Askarov K.A., Berezin B.D., Bystritskaya E.V. *Porphyryns: Spectroscopy, Electrochemistry, Application*. Moscow: Nauka, **1987**. 384 p. (in Russ.) [Аскарлов К.А., Березин Б.Д., Быстрицкая Е.В. *Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение*. М.: Наука, **1987**. 384 с.]
3. Kadish K.M., Van Caemelbecke E., Royal G. Metalloporphyrins in Nonaqueous Media: Database of Redox Potentials. In: *The Porphyrin Handbook* (Kadish K.M., Royal G., Van Caemelbecke E., Gueletti E., Eds.), San Diego, CA: Academic Press, **2000**. Chapter 59, p. 59–219.
4. Lekitima J.N., Ozoemena K.I., Kobayashi N. *ECS Transactions* **2013**, *50*(43), 125–132.
5. Tuncer S., Koca A., Gülc A., Avcta U. *Dyes Pigm.* **2011**, *92*, 610–618.
6. Dezhmanah H., Firouzi R. *Eur. Chem. Bull.* **2013**, *2*(11), 842–844.
7. Koifman O.I., Ageeva T.A. *Porphyryn Polymers* (Monakov Yu.B., Ed.), Moscow: Publishing House of Physics and Mathematics. Literature, **2006**. 194 p. (in Russ.) [Койфман О.И., Агеева Т.А. *Порфириноподлимеры* (Монаков Ю.Б., ред.), М.: Изд. физ.-мат. лит. **2006**. 194 с.]
8. Bazanov M.I. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* **2005**, *48*(7), 31–40 (in Russ.).
9. Bazanov M.I., Petrov A.V., Zhutaeva G.V., Turchaninova I.V., Andrijevski G., Evseev A.A. *Russ. J. Electrochem.* **2004**, *40*(11), 1396–1404.
10. Zagal J., Sen R.K., Yeager E. *J. Electroanal. Chem.* **1977**, *83*, 207–213.
11. Bazanov M.I., Girichev E.G., Mamardashvili N.Zh. *Molecules* **2000**, *5*, 767–774.
12. Filimonov D.A., Jurina E.S., Bazanov M.I., Semeikin A.S. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* **2006**, *49*(12), 45–48 (in Russ.).

13. Turchaninova I.V., Filimonov D.A., Bazanov M.I., Efimova S.V., Koifman O.I., Korzhenevsky A.B. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* **2010**, 53(7), 36–39 (in Russ.).
14. Berezina N.M., Bazanov M.I., Semeikin A.S., Glazunov A.V. *Russ. J. Electrochem.* **2011**, 47(1), 42–46.
15. Efimova S.V., Korzhenevsky A.B., Koifman O.I. RF Patent №2269536 (10.02.2006) Bull. Izobr. **2006**, № 4.
16. Efimova S.V., Korzhenevsky A.B., Koifman O.I. RF Patent №2269530 (10.02.2006) Bull. Izobr. **2006**, № 4.
17. Efimova S.V., Korzhenevsky A.B., Koifman O.I. RF Patent №2269535 (10.02.2006) Bull. Izobr. **2006**, № 4.
18. Efimova S.V., Korzhenevsky A.B., Koifman O.I. *Zh. Obshch. Khim.* **2008**, 78(7), 1214–1218 (in Russ.).
19. Halpern M.G., Lukyanets E.A. *Zh. Obshch. Khim.* **1969**, 39(11), 2536–2541 (in Russ.).
20. Halpern M.G., Lukyanets E.A. *Khim. Geterotsikl. Soed.* **1972**, 6, 858–859 (in Russ.).
21. Korzhenevsky A.B., Efimova S.V., Koifman O.I. *Macroheterocycles* **2009**, 2, 103–113.
22. Van Caemelbecke E., Derbin A., Hambright P. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 3789–3798.
23. Tarasevich M.R., Radyushkin K.A., Bogdanovskaya V.A. *Electrochemistry of Porphyrins*. Moscow: Nauka, **1991**. 312 p. (in Russ.) [Тарасевич М.Р., Радюшкина К.А., Богдановская В.А. *Электрохимия порфиринов*. М.: Наука, **1991**. 312 с.].
24. Mayranovsky V.G. *Electrochemistry of Porphyrins*. In: *Porphyrins: Spectroscopy, Electrochemistry, Applications* (Enikolopyan N.S., Ed.), Moscow: Nauka, **1987**. p. 127–181 (in Russ.) [Майрановский В.Г. *Электрохимия порфиринов*. В кн.: *Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение* (Ениколопян Н.С, ред.), М.: Наука, **1987**. с. 127–181.].
25. Elizovic N.R. *J. Ser. Chem. Soc.* **2007**, 72(7), 699.

Received 02.12.2015

Accepted 19.01.2018