

ОЦЕНКА ДЕСКРИПТОРОВ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ: СЛУЧАЙ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ГИБРИДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ИЗ ОБЫЧНОГО ПИРОЛИТИЧЕСКОГО ГРАФИТА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМИ КОМПЛЕКСАМИ ЖЕЛЕЗА И МНОГОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ, ПРИ ОКИСЛЕНИИ ВОССТАНОВЛЕННОГО ГЛУТАТИОНА В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ¹

© 2019 г. К. Гутьеррес-Черон^a *, Н. Силва^b, И. Понсе^a, Х. Х. Загал^a **

^aУниверситет Сантьяго-де-Чили, Сантьяго, 9170022 Чили

^bУниверситет повышения квалификации, Сантьяго, Чили

*e-mail: cristian.gutierrezce@usach.cl

**e-mail: jose.zagal@usach.cl

Поступила в редакцию 02.04.2019 г.

После доработки 15.06.2019 г.

Принята к публикации 11.07.2019 г.

Исследован окислительно-восстановительный потенциал катализаторов Fe(III)/(II), как дескриптор реакционной способности макроциклических комплексов железа (FeN₄), адсорбированных на многостенных углеродных нанотрубках, осажденных на обычный пиролитический графит. Тестовая реакция – окисление биологически важной молекулы глутатиона. Эксперименты проводили в 0.1 М растворе NaOH; кинетические измерения выполнены на многостенных углеродных нанотрубках, модифицированных макроциклическими комплексами железа FeN₄ и осажденных на электроды из обычного не обработанного пиролитического графита. Из предшествующих исследований известно, что активность $(\lg i)_E$ комплексов FeN₄, непосредственно адсорбированных на обычном пиролитическом графите, в реакции окисления глутатиона, отложенная в зависимости от окислительно-восстановительного потенциала пары Fe(II)/(I), описывается вулканоподобным графиком. Мы протестировали эту взаимосвязь на примере гибридных электродов, содержащих многостенные углеродные нанотрубки. Показано, что углеродные нанотрубки не оказывают влияния на эту взаимосвязь, и что этот окислительно-восстановительный потенциал является хорошим дескриптором реакционной способности, независимо от способа, которым катализаторы FeN₄ нанесены на электрод. Дополнительно, мы обнаружили вулканоподобные корреляции при использовании окислительно-восстановительных потенциалов пар Fe(II)/(I) и Fe(III)/(II) в качестве дескрипторов реакционной способности. Эти вулканоподобные графики при использовании окислительно-восстановительных потенциалов Fe(III)/(II) демонстрируют максимумы при $E^\circ = -0.26$ В (НКЭ); этот потенциал близок к потенциалу, используемому при сравнении различных активностей. Этот интересный результат, похоже, указывает на то, что эти максимумы нельзя объяснить на основе только принципа Сабатье, заполнением поверхности адсорбированным промежуточным продуктом θ_{RS} близким к 0.5, а напротив, следует связать с заполнением активных мест $\theta_{Fe(II)}$ равным 0.5, что имеет место при формальном потенциале пары Fe(III)/(II).

Ключевые слова: окисление глутатиона, фталоцианины Fe, порфирины Fe, вулканоподобные графики, дескрипторы реакционной способности, макроциклы FeN₄, многостенные углеродные нанотрубки, оптимизация электрокаталитической активности

DOI: 10.1134/S0424857019110070

ВВЕДЕНИЕ

Глутатион – это электрохимически активная биологическая молекула, способная к окисли-

тельно-восстановительным превращениям дисульфид/тиол [1–4]. Этот процесс очень важен в биологических системах. В живых организмах глутатион существует как в восстановленном, так и в окисленном состояниях [4]. В восстановленном состоянии тиольная группа цистеина способна отдавать восстановительный эквивалент

¹ Статья посвящена 80-летию юбилею профессора В.В. Малева, внесшего большой вклад в развитие ряда современных направлений в электрохимии.

($H^+ + e^-$) другим молекулам, таким как реакционно-способные кислород-содержащие вещества, нейтрализуя их, или белкам l-цистеинам, чтобы поддержать их в их восстановленной форме. Отдавая электрон, сам глутатион становится реакционно-способным и с готовностью реагирует с другим реакционно-способным глутатионом, образуя дисульфид глутатиона. Глутатион электрохимически активен и может электрохимически окисляться до соответствующего дисульфида [4–15]. В нашей предшествующей работе мы показали, что макромолекулярные комплексы MN_4 , адсорбированные на поверхности углерода или надежно закрепленные на ней, катализируют окисление ряда тиолов, включая и глутатион [4, 8–25]. Мы установили, что окислительно-восстановительный потенциал $M(II)/(I)$ является дескриптором реакционной способности в этой реакции, причем реакционная способность этих молекул меняется нелинейным образом с окислительно-восстановительным потенциалом $M(II)/(I)$, давая вулканоподобный график. Такие вулканоподобные графики хорошо известны для металлических электродов, но реже встречаются среди молекулярных катализаторов, таких как комплексы MN_4 . В нашей предшествующей работе мы показали, что для окисления глутатиона, катализируемого макроциклическими комплексами MN_4 , адсорбированными на обычном пиролизическом графите [8], основные тенденции существенно такие же, что были установлены при исследовании окисления других тиолов [8–25]. Наблюдаемые различия – в положении максимума вулканоподобного графика, который, согласно принципу Сабатье, отвечает взаимодействию реагирующей молекулы с активным центром, которое не слишком сильное и не слишком слабое. Максимум вулканоподобного графика соответствует свободной энергии адсорбции реагирующей молекулы $\Delta G_{ad}^0 = 0$, что отвечает ситуации, когда половина поверхности покрыта адсорбированными промежуточными продуктами. С другой стороны, многие авторы используют углеродные нанотрубки в качестве интересной платформы для создания гибридных электродов, могущих получить применения в электрокатализе и электроанализе. Предполагалось, что сами по себе углеродные нанотрубки обладают каталитической активностью. Последнее зависит от функциональных групп, находящихся на этих нанотрубках. В настоящей работе мы протестируем дескрипторы реакционной способности фталоцианинов Fe и порфиринов Fe, закрепленных на внешней поверхности углеродных нанотрубок, в реакции окисления глутатиона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Многостенные углеродные нанотрубки были приобретены у компании DropSens. Их прибли-

зительные размеры – 10 нм в диаметре и 1–2 мкм в длину. Они несут на своей поверхности группы $COOH$ (функционализация приблизительно 5%). Фталоцианины железа – перхлорированный фталоцианин Fe [$16(Cl)FePc$], фталоцианин Fe ($FePc$) – были приобретены у компании Aldrich и использовались без дальнейшей очистки. Тетрасульфированный фталоцианин Fe [$4\beta(SO_3^-)FePc$] и октаakis(гидроксиэтилтио)фталоцианин Fe [$8\beta(SC_2H_4OH)FePc$] синтезировали по методике, описанной в литературе [26]. Тетранитрофталоцианин Fe [$4\beta(NO_2)FePc$] и тетрааминофталоцианин Fe [$4\beta(NH_2)FePc$] были приобретены у компании Midcentury Chemicals (Позен, Иллинойс). тетрафенилпорфирин Fe [$4(Ph)FeP$], октаэтилпорфирин Fe [$8(Et)FeP$], тетра(4-метоксифенил)порфирин Fe [$4(PhOCH_3)FeP$], (4-сульфонатофенил)порфирин Fe [$4(PhSO_3)FeP$], тетра(4-пиридил)порфирин Fe [$4(4-Py)FeP$] и тетра(N-метил-4-пиридил)порфирин хлорид Fe [$4(4-Py(N-CH_3))FeP$] были приобретены у компании Aldrich и использовались без дальнейшей очистки. Электролитические растворы готовили на деионизованной дважды перегнанной воде, а O_2 удаляли, пробулькивая через раствор сверхчистый газ N_2 . Гидроксид натрия NaOH (Merck) имел квалификацию “ч. д. а.” и использовался без дополнительной очистки. Диметилформамид “для спектроскопии” (Aldrich) использовался без дополнительной очистки. Восстановленный глутатион был приобретен у компании Merck. Все остальные реактивы имели квалификацию “ч. д. а.”.

Электрохимические измерения

Рабочий электрод (Pine Instruments) представлял собой диск из обычного пиролизического графита (геометрическая площадь поверхности 0.196 cm^2) в тефлоновом кожухе. Плотность тока на рабочем электроде приводится в расчете на его геометрическую поверхность. Для электродов из обычного пиролизического графита, покрытых углеродными нанотрубками, при расчете плотности тока принимали во внимание увеличение шероховатости из-за присутствия углеродных нанотрубок на 60%. Насыщенный каломельный электрод (НКЭ) и платиновая спираль (99.99%, Aldrich, площадь поверхности 14 cm^2) служили, соответственно, электродом сравнения и вспомогательным электродом. Применяли традиционную ячейку из стекла “Пирекс” с тремя отделениями, причем отдаление электрода сравнения соединялось с главным отдалением капилляром Лутгина. Циклические вольтамперограммы и вольтамперограммы с линейной разверткой потенциала снимали на вольтамперометрическом анализаторе BAS CV-100B. Все измерения были сделаны в 0.1 М растворе NaOH при температуре

$25 \pm 1^\circ\text{C}$; растворы очищали, пробулькивая через них сверхчистый газ N_2 в течение 30 мин.

Приготовление модифицированных электродов с фталоцианинами Fe и порфиринами Fe

Электроды из обычного пиролитического графита полировали перед каждым экспериментом на наждачной бумаге разной крупности (#800 и #1200) и оксидом алюминия (зерно 1 мкм), с последующей ультразвуковой обработкой в очищенной воде в течение 2 мин. Адсорбцию фталоцианинов Fe и порфиринов Fe проводили, нанося каплю 10^{-4} М раствора комплекса на поверхность электрода. Для приготовления растворов комплексов использовали диметилформамид, за исключением $4\beta(\text{SO}_3^-)\text{FePc}$ и $4(\text{PhSO}_3^-)\text{FeP}$, которые растворяли в воде. Для того, чтобы избежать выпадения осадков или образования микрокристаллов на пиролитическом графите, электрод обмывали соответствующим растворителем, а затем избыток органического растворителя удаляли этанолом, после чего обмывали дважды перегнанной водой.

Приготовление гибридных электродов с многостенными углеродными нанотрубками и фталоцианинами Fe или порфиринами Fe

Многостенные углеродные нанотрубки диспергировали в растворе фталоцианина или порфирина (1 мг мл^{-1}) под действием ультразвука в течение 30 мин. Эти дисперсии оставляли на 24 ч при комнатной температуре. После этого их фильтровали и осадки промывали диметилформамидом и этанолом для удаления избытка комплексов, которые не адсорбировались на поверхности нанотрубок. Твердый остаток сушили в печи при температуре 40°C в течение 24 ч. Затем получали новую суспензию из смесей многостенных углеродных нанотрубок с фталоцианинами Fe или порфиринами Fe (1 мг мл^{-1} в диметилформамиде), которую использовали для последующего модифицирования предварительно отполированной поверхности обычного пиролитического графита. Ту же методику использовали для модифицирования многостенными углеродными нанотрубками с $4\beta(\text{SO}_3^-)\text{FePc}$ или $4(\text{PhSO}_3^-)\text{mFeP}$, но пользовались дважды перегнанной водой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены типичные циклические вольтамперограммы для ряда комплексов FeN_4 , адсорбированных на многостенных углеродных нанотрубках. Наблюдаются два хорошо выраженных окислительно-восстановительных пика тока. Пик 1 отвечает обратимому окислительно-вос-

становительному переходу центрального атома металла в паре Fe(II)/(I) , который имеет место в иммобилизованном комплексе FeN_4 , а пик 2 – такому же процессу в паре Fe(III)/(II) . Эти процессы охарактеризованы в нашей предшествующей работе [8]. Оба окислительно-восстановительных процесса сдвигаются к более положительным потенциалам по мере усиления способности лиганда “извлекать” электрон. Используя один и тот же металл и меняя лиганд, мы можем менять окислительно-восстановительный потенциал в широких пределах, поскольку зависимость от этой способности групп, находящихся на лиганде, к “извлечению” электрона позволяет сдвигать окислительно-восстановительный процесс. Например, эти группы, находящиеся на лиганде и “вытягивающие” электрон, сдвигают окислительно-восстановительный потенциал к более положительным значениям. Поэтому появляется возможность тестировать окислительно-восстановительные потенциалы в качестве дескрипторов окисления глутатиона и многих других реакций [8, 11, 16, 21–25, 27–38].

На рис. 2 дана серия поляризационных кривых, снятых на вращающихся дисковых электродах из обычного пиролитического графита, покрытых многостенными углеродными нанотрубками с различными молекулярными катализаторами FeN_4 . Из рисунка ясно видно, что реакционная способность определяется природой каждого комплекса FeN_4 . Электрод из обычного пиролитического графита, покрытый многостенными углеродными нанотрубками без каких-либо комплексов Fe, демонстрирует очень низкую активность. Это означает, что на данном электроде нет активных центров для адсорбции и окисления глутатиона (или имеется лишь очень ограниченное их число). Из сравнения рис. 2а и 2б видно, что фталоцианины Fe показывают намного более высокую электроактивность, чем порфирины Fe. Это можно объяснить тем, что в порфиринах Fe система Fe(III)/(II) обычно оказывается намного более отрицательной, чем во фталоцианинах Fe. Важно указать, что Fe(II) – это активный центр, а Fe(III) не активен, благодаря процессу $\text{Fe(II)} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe(III)OH} + \text{e}^-$. Даже если бы Fe(III) был активен, вряд ли ион GS^- может конкурировать с OH^- ; поэтому существенно, что центры Fe(III) заняты электронами и не активны в окислении глутатиона. Таким образом, если формальный потенциал реакции $\text{Fe(II)} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe(III)OH} + \text{e}^-$ для данного комплекса FeN_4 находится близко к потенциалу окисления глутатиона или отрицательнее его, то при развертке потенциала к более положительным значениям для этого конкретного комплекса поверхность оказывается лишенной активных центров Fe(II) . Это напоминает ситуацию, в которой активные центры постепенно отравляются ионами OH^- ,

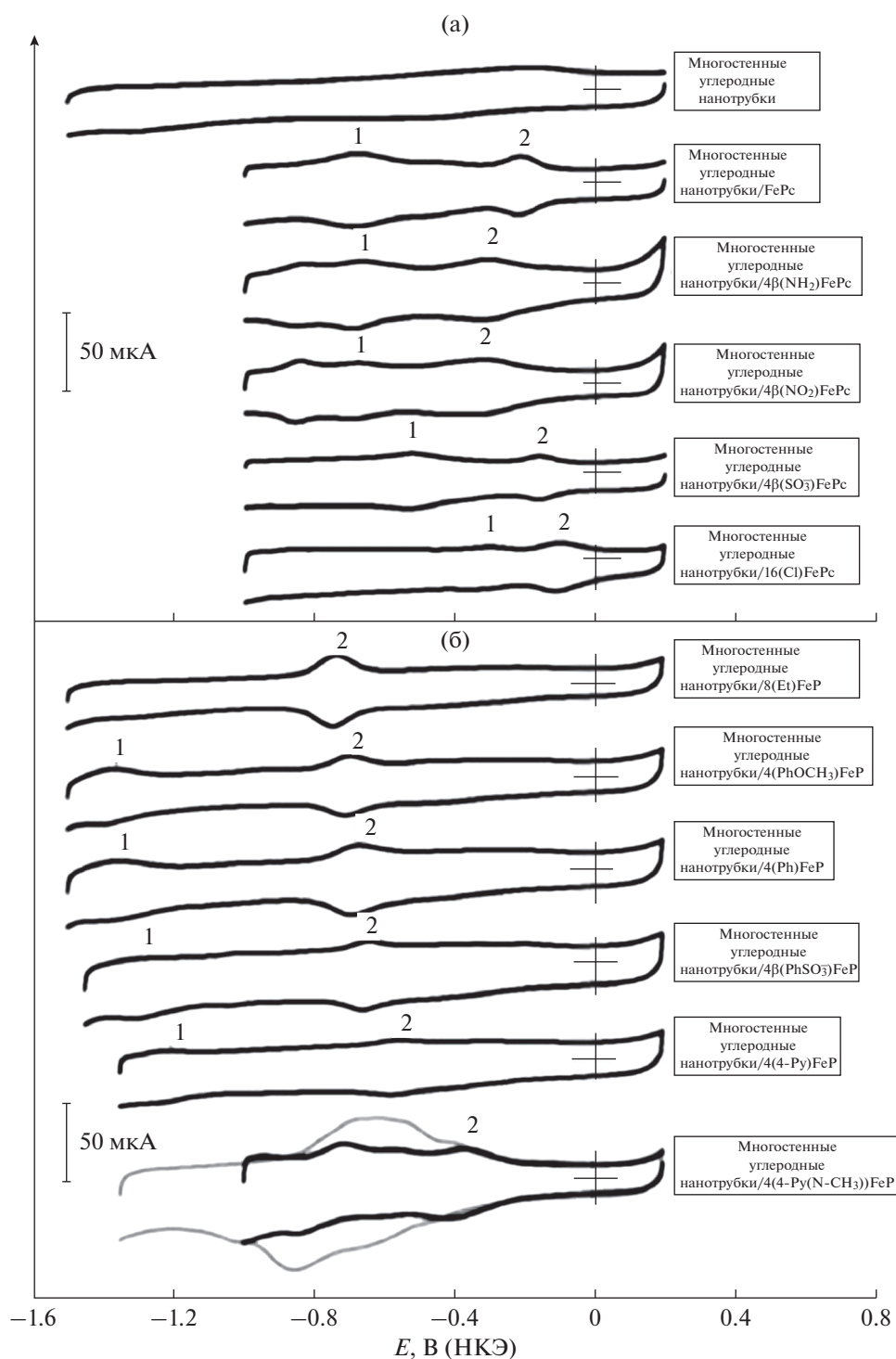


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы электродов из обычного пиролитического графита, модифицированных многостенными углеродными нанотрубками/фталоцианинами Fe (а) и многостенными углеродными нанотрубками/порфиринами Fe (б), в водном 0.1 М растворе NaOH при скорости развертки потенциала 0.1 В с^{-1} .

когда Fe(II) теряет электрон и переходит в Fe(III). Этот анализ подтверждается экспериментально установленным фактом, что катализатор “многостенные углеродные нанотрубки/8(Et)FeP” демонстрирует более отрицательный окислитель-

но-восстановительный потенциал Fe(III)/(II) и самую низкую активность среди всех гибридных катализаторов (см. поляризационные кривые на рис. 2 и Тафелевские кривые на рис. 3). Для дальнейшего исследования мы сравнили активности

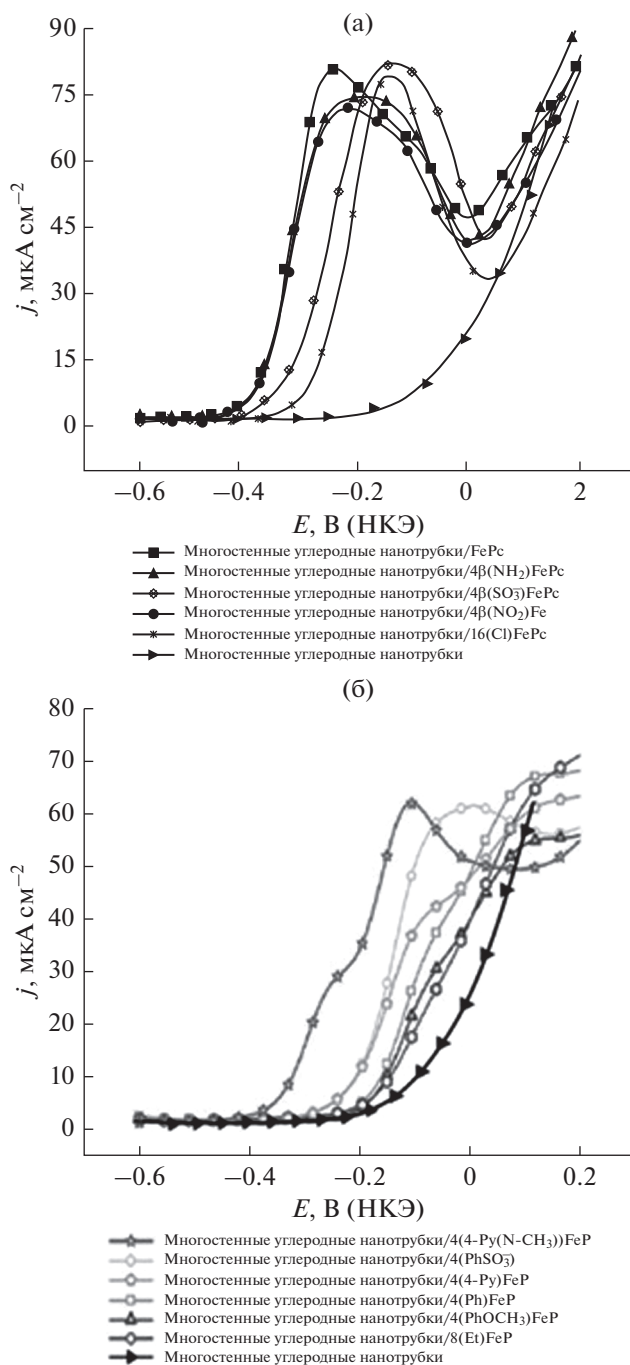


Рис. 2. Поляризационные кривые окисления 5 мМ глутатиона в водном 0.1 М растворе NaOH на гибридных электродах из обычного пиролитического графита, модифицированных многостенными углеродными нанотрубками/фталоцианинами Fe (а) и многостенными углеродными нанотрубками/порфиринами Fe (б), при скорости развертки потенциала 0.002 В с⁻¹.

всех катализаторов при постоянном потенциале относительно окислительно-восстановительной системы Fe(II)/(I) с помощью вулканоподобных графиков (рис. 4). Мы используем для такого срав-

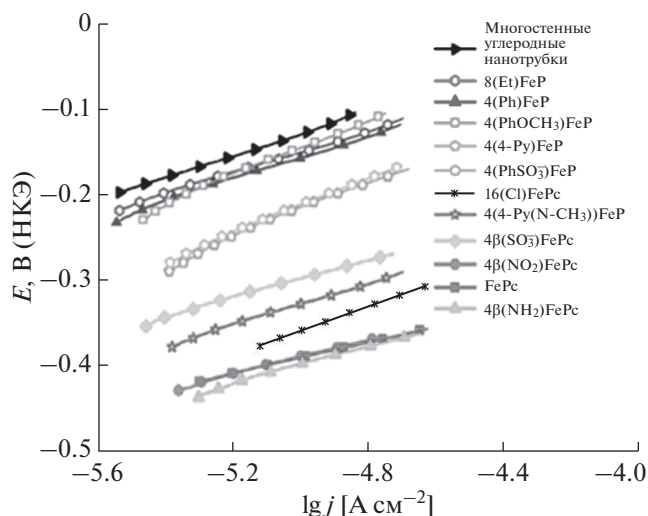
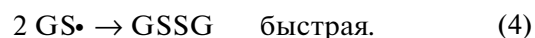
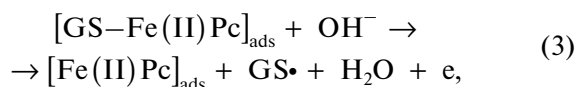
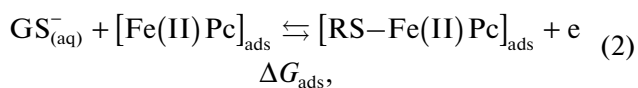


Рис. 3. Тафелевские кривые окисления глутатиона на электродах из обычного пиролитического графита с адсорбированными многостенными углеродными нанотрубками/фталоцианинами Fe и многостенными углеродными нанотрубками /порфиринами Fe (по данным рис. 2).

нения окислительно-восстановительный процесс в паре Fe(II)/(I), потому что в гомогенной фазе ряд тиолов восстанавливает Fe(II) до Fe(I), что подтверждено снятыми *in situ* УФ-спектрами, а также ЭПР-спектроскопией [19, 39, 40].

Предлагаемый механизм переноса электрона

Тафелевские наклоны кривых окисления глутатиона, катализируемого комплексами FeN₄, адсорбированными на электродах из обычного пиролитического графита с многостенными углеродными нанотрубками, практически одинаковы. Эти кинетические параметры не зависят от типа комплекса FeN₄, так что можно предложить один и тот же механизм окисления глутатиона для катализа различными макроциклами Fe. Ниже GSН означает протонированную молекулу глутатиона (GS). Существенно, что предлагаемый механизм подобен описанному ранее для окисления глутатиона, катализируемого комплексами FeN₄, непосредственно адсорбированными на электродах из обычного пиролитического графита [8]:



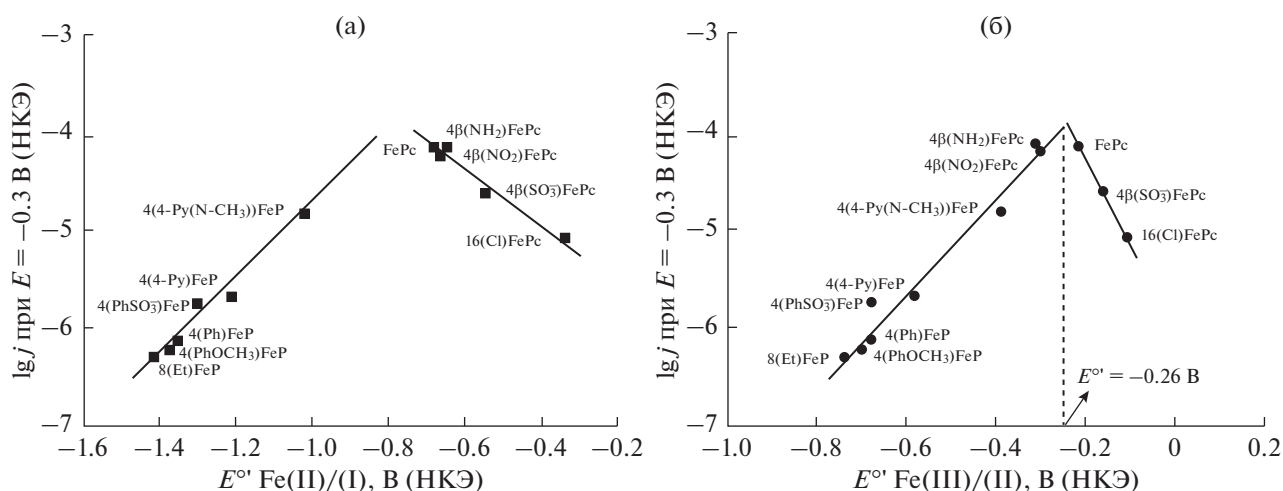


Рис. 4. Вулканоподобные графики зависимости $\lg j$ [при $E = -0.3$ В (НКЭ)] от E° Fe(II)/(I) и E° Fe(III)/(II) для электродов из обычного пиролитического графита с адсорбированными многостенными углеродными нанотрубками/фталоцианинами Fe и многостенными углеродными нанотрубками /порфиринами Fe в реакции окисления 5 мМ глутатиона в водном 0.1 М растворе NaOH.

В нашем случае значение pH выше, чем значение pK_a глутатиона ($pK_a = 8.66$ [7]), так что равновесие (1) практически сдвинуто вправо. Полная концентрация диссоциированного глутатиона $[GS^-]_{aq}$ [см. уравнение (1)] равна полной концентрации глутатиона в электролите. Окончательный продукт процесса – это дисульфид глутатиона, а активный центр – это центральный атом металла Fe(II) в комплексе [8]. Скорость этой реакции можно найти, как показано в нашей предшествующей статье об окислении цистеамина [27]. Можно принять, что поверхностная концентрация промежуточного аддукта $[Fe(II)-GS]_{ads}$ имеет стационарный характер. Согласно схеме реакции, можно принять первый порядок по OH^- и первый порядок по доле занятых центров $\theta_{[RS-Fe(II)]}$:

$$j = nFk_r(E, \Delta G_{ads})[OH^-]\theta_{[RS-Fe(II)]}. \quad (5)$$

Подробности вывода этого уравнения можно найти в нашей предшествующей работе [32]. Доля Fe-центров, находящихся в активном состоянии Fe(II), дается уравнением Нернста, применяемым для веществ, ограниченно находящихся на поверхности, если принять идеальное поведение. Величина $u_{[Fe(II)]}$ – это зависящая от потенциала доля каталитических мест, находящихся в активном состоянии Fe(II):

$$\theta_{[Fe(II)]} = \frac{\exp\left(F\left(E - E_{II}^\circ\right)\right)}{1 + \exp\left(F\left(E - E_{II}^\circ\right)\right) + \exp\left(F\left(E - E_{III}^\circ\right)\right)}. \quad (6)$$

Здесь ΔG_{ads} – это свободная энергия стадии (2), k_{ads} и k_{des} – константы скорости адсорбции и десорбции для стадии (2), а k_r – это константа скорости стадии (3). Значение $u_{[Fe(II)]}$ равняется единице при $E_{Fe(II)/(I)}^\circ < E < E_{Fe(III)/(II)}^\circ$ и существенно обнуляется при 0.1 В ниже $E_{Fe(II)/(I)}^\circ$ и 0.1 В выше $E_{Fe(III)/(II)}^\circ$. Эта ситуация изображена графически в работе [32].

Ток на поляризационной кривой должен быстро убывать, когда потенциал E превышает $E_{Fe(III)/(II)}^\circ$, поскольку поверхностная концентрация активных мест Fe(II) быстро падает из-за их окисления до Fe(III), согласно уравнению (6). Это наблюдалось экспериментально для нескольких случаев, представленных на рис. 2, в особенности для порфиринов Fe. E_2° – это стандартный равновесный потенциал стадии (2). Примем, что уравнение (2), т.е. стадия переноса электрона, следует закону Батлера–Фольмера с фактором симметрии α_i , и что все процессы, протекающие с участием адсорбированного каталитического промежуточного продукта GS зависят от ΔG_{ads} , согласно уравнению Бренстеда–Поляни с коэффициентом Бренстеда β_i . Для простоты будем считать, что пересечение энергетического барьера симметрично. В таком случае фактор симметрии α_i и коэффициент Бренстеда β_i подобны. Для простоты можно принять, что эти коэффициенты равняются 0.5, так что их можно обозначить просто α и β .

В нашей предшествующей статье при исследовании каталитической активности ряда макроциклов MN4 в реакции восстановления O_2 найде-

на линейная корреляция между G_{ads} , энергией связи $\text{M}-\text{O}_2$, и $E_{\text{Fe(III)/(II)}}^{\circ}$ [33]. Поэтому можно принять линейную корреляцию между энергией связи промежуточного соединения GS и окислительно-восстановительным потенциалом пары Fe(III)/(II): $\Delta G_{\text{ads}} = -nFE_{\text{Fe(III)/(II)}}^{\circ} + C$. Это указывает на то, что более положительное значение $E_{\text{Fe(III)/(II)}}^{\circ}$ соответствует большей энергии связи промежуточного соединения GS. Аналогичное соотношение может существовать для системы Fe(II)/(I), потому что разность потенциалов между системами Fe(II)/(I) и Fe(III)/(II) в исследуемых комплексах почти постоянна. Вулканоподобный график на рис. 4б дает зависимость окислительно-восстановительного потенциала $E_{\text{Fe(III)/(II)}}^{\circ}$ от активностей типа $\lg i$ при постоянном потенциале. Токи в областях слабой и сильной адсорбции на вулканоподобном графике даются следующими уравнениями:

$$(j_w)_E = nFk_w \exp\left(\beta FE_{\text{Fe(III)/(II)}}^{\circ} / RT\right) \quad (7)$$

слабая адсорбция,

$$(j_s)_E = nFk_s \exp\left(-(1 - \beta)FE_{\text{Fe(III)/(II)}}^{\circ} / RT\right) \quad (8)$$

сильная адсорбция.

Эти уравнения предсказывают относительно симметричный вулканоподобный график, если β равняется 0.5, что в первом приближении согласуется с экспериментальным графиком, представленным на рис. 4. Отклонения от симметрии могут быть вызваны отклонением β от 0.5.

Важно отметить, что для комплексов FeN4 с очень отрицательными окислительно-восстановительными потенциалами системы Fe(III)/(II), сравнимыми с E , эта окислительно-восстановительная система Fe(III)/(II) также влияет на токи, понижая долю каталитически активных мест $u_{[\text{Fe(II)}]}$. При $E = E$ величину $u_{[\text{Fe(II)}]}$ можно оценить, используя уравнение (9).

Поскольку Fe(III) довольно сильно связывает ион OH^- , эти центры не активны в реакции окисления цистеина, что приводит к наблюдаемому ингибированию при более высоких потенциалах (см. рис. 2). Существенно, что активность проявляется, в первом приближении, в области идеальной поляризуемости $E_{\text{Fe(II)/(I)}}^{\circ} \leq E \leq E_{\text{Fe(III)/(II)}}^{\circ}$, что согласуется с экспериментальными результатами и хорошо проиллюстрировано графически в нашей предшествующей статье [37]. Тафелевские графики на рис. 3 дают больше информации об относительной активности различных комплексов. Наименее активен электрод без комплексов FeN4. Тафелевские наклоны здесь близки к 0.12 В/декада, что указывает на то, что стадия (2), первая одноэлектронная стадия, является ско-

рость-определяющей. Активности на рис. 4 почти в 10 раз выше, чем сообщалось для электродов из обычного пиролитического графита до непосредственной адсорбции на них комплексов FeN4 [8]. Но тенденция та же, поэтому кажется, что многостенные углеродные нанотрубки всего лишь увеличивают площадь поверхности электрода, но не влияют на активность, присущую этим комплексам.

Наконец, важно отметить, что вулканоподобный график на рис. 4б, при использовании окислительно-восстановительного потенциала системы Fe(III)/(II) в качестве дескриптора, имеет максимум при $E^{\circ} = -0.26$ В (НКЭ), что близко к электродному потенциалу, используемому при сравнении различных активностей. Этот интересный результат, похоже, указывает на то, что максимум здесь нельзя объяснить только на основе классического принципа Сабатье, тем что заполнение поверхности адсорбированным промежуточным продуктом θ_{RS} гипотетически близко к 0.5, а следует учитывать заполнение поверхности активными местами $\theta_{\text{Fe(II)}}$ близкое к 0.5, что имеет место при формальном потенциале системы Fe(III)/(II). Так что снижение токов при переходе справа налево на вулканоподобном графике может быть связано с постепенным уменьшением $\theta_{\text{Fe(II)}}$, а не с постепенным заполнением активных мест RS_{ad} , либо с комбинацией обоих эффектов. Для того, чтобы прояснить этот вопрос, нужны дополнительные эксперименты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе протестирован окислительно-восстановительный потенциал центральных атомов металла в комплексах FeN4 в качестве дескриптора реакционной способности в реакции окисления глутатиона. Тенденции в этой реакционной способности прослежены для комплексов, осажденных на многостенные углеродные нанотрубки, поскольку ряд авторов утверждал, что углеродные нанотрубки повышают активность этих комплексов. Но это оказался всего лишь эффект увеличения площади поверхности, по крайней мере в отсутствие специфических функциональных групп на углеродных нанотрубках, которые могли бы служить осевыми лигандами, в общем случае модифицирующими каталитическую активность комплексов металлов. В нашем случае в присутствии многостенных углеродных нанотрубок наблюдалось повышение активности приблизительно в 10 раз, но этот эффект практически одинаков для всех комплексов FeN4, причем присутствие нанотрубок не меняет тенденций в реакционной способности. Вулканоподобный график на рис. 4 существенно сдвигается на порядок величины по сравнению со случаем, когда эти комплексы адсорбированы непосредственно на электродах из обычного пиролитического графита.

та [8], и это по всей вероятности лишь влияние площади поверхности, а существенные черты систем не меняются. Это наблюдение весьма интересно, поскольку окислительно-восстановительные потенциалы позволяют предсказывать реакционную способность этих комплексов, независимо от того, каким способом они “привязаны” к поверхности электрода. Такие предсказания могут быть полезны при проектировании электродов с большой площадью поверхности, несущих такие комплексы, для их применения в сенсорах и в электрокатализе.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны проектам Fondecyt № 1140199, 1181037, Nucleo Milenio RC № 120001 и за позицию пост-док для К. Г.-Ч.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Meister, A., Glutathione metabolism and its selective modification, *J. Biol. Chem.*, 1988, vol. 263, p. 17205.
- Meister, A. and Anderson, M.E., Glutathione, *Annu. Rev. Biochem.*, 1983, vol. 52, p. 711.
<https://doi.org/10.1146/annurev.bi.52.070183.003431>
- Ziegler, D.M., Role of reversible oxidation-reduction of enzyme thiols-disulfides in metabolic regulation, *Annu. Rev. Biochem.*, 1985, vol. 54, p. 305.
<https://doi.org/10.1146/annurev.bi.54.070185.001513>
- Sehlotho, N., Nyokong, T., Zagal, J.H., and Bedioui, F., Electrocatalysis of oxidation of 2-mercaptoethanol, l-cysteine and reduced glutathione by adsorbed and electrodeposited cobalt tetra phenoxyppyrrrole and tetra ethoxythiophene substituted phthalocyanines, *Electrochim. Acta*, 2006, vol. 51, p. 5125.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.03.049>
- Masella, R. and Mazza, G., *Glutathione and Sulfur Amino Acids in Human Health and Disease*, New York: Wiley, 2009.
<https://doi.org/10.1002/9780470475973>
- Chakravarthi, S., Jessop, C.E., and Bulleid, N.J., The role of glutathione in disulphide bond formation and endoplasmic-reticulum generated oxidative stress, *EMBO Rep.*, 2006, vol. 7, p. 271.
<https://doi.org/10.1038/sj.embor.7400645>
- Tummanapelli, A.K. and Vasudevan, S., An initio MD Simulation of the Brønsted Acidity of Glutathione in Aqueous Solutions: Predicting pKa shifts of the Cysteine Residue, *J. Phys. Chem B.*, 2015, vol. 119, p. 15353.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b10093>
- Gutierrez, C., Paez, M., and Zagal, J.H., Reactivity descriptors for iron porphyrins and iron phthalocyanines as catalysts for the electrooxidation of reduced glutathione, *J. Solid State Electrochem.*, 2016, vol. 20, p. 3199.
<https://doi.org/10.1007/s10008-016-3396-z>
- Zagal, J.H., Aguirre, M.J., and Parodi, C.G., Electrocatalytic activity of vitamin B12 adsorbed on graphite electrode for the oxidation of cysteine and glutathione and the reduction of cystine, *J. Electroanal. Chem.*, 1994, vol. 374, p. 215.
- Sekhosana, K.E., Antunes, E., Khene, S., D'Souza, S., and Nyokong, T., Fluorescence behavior of glutathione capped CdTe@ZnS quantum dots chemically coordinated to zinc octacarboxy phthalocyanines. *J. Lumin.*, 2013, vol. 136, p. 255.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2011.10.024>
- Porras Gutierrez, A., Rangel Argote, M., Griveau, S., Zagal, J.H., Gutierrez-Granados, S., Alatorre Ordaz, A., and Bedioui, F., Catalytic activity of electrode materials based on polypyrrole, multi-wall carbon nanotubes and Cobal phthalocyanine for the electrooxidation of glutathione and L-cysteine. *J. Chilean Chem. Soc.*, 2012, vol. 57, p. 1244.
<https://doi.org/10.4067/S0717-97072012000300010>
- Tang, H., Chen, J., Nie, J., Yao, S., and Kuang, Y., Electrochemical oxidation of glutathione at well-aligned carbon nanotube array electrode, *Electrochim. Acta*, 2006, vol. 51, p. 3046.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.08.038>
- Safavi, A., Maleki, N., Farjami, E., and Mahyari, F.A., Simultaneous electrochemical determination of glutathione and glutathione disulfide at a nanoscale copper hydroxide composite carbon ionic liquid electrode, *Anal. Chem.*, 2009, vol. 81, p. 7538.
<https://doi.org/10.1021/ac900501j>
- Pereira-Rodrigues, N., Cofré, R., Zagal, J.H., and Bedioui, F., Electrocatalytic activity of CoPc adsorbed on graphite electrode for the oxidation of glutathione (GSH) and the reduction of its disulfide (GSSG) at physiological pH, *Bioelectrochem.*, 2007, vol. 70, p. 147.
<https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2006.03.025>
- Sehlotho, N., Nyokong, T., Zagal, J.H., and Bedioui, F., Electrocatalysis of oxidation of 2-mercaptoethanol, L-cysteine and reduced glutathione by adsorbed and electro-deposited cobalt pyrrole-phenoxy and ethoxythiophene substituted phthalocyanines, *Electrochim. Acta*, 2006, vol. 51, p. 5125.
<https://doi.org/10.4067/S0717-97072012000300010>
- Griveau, S., Gulppi, M., Pavez, J., Zagal, J.H., and Bedioui, F., Cobalt phthalocyanine-based molecular materials for the Electroanalysis and Electroanalysis of 2-mercaptoethanol, 2-mercaptoethanesulfonic acid, reduced glutathione and L-cysteine. *Electroanalysis*, 2003, vol. 15, p. 779.
<https://doi.org/10.1002/elan.200390096>
- Aguirre, M.J., Isaacs, M., Armijo, F., Bocchi N., and Zagal, J.H., Catalytic Electrooxidation of 2-Mercaptoethanol on Perchlorinated Iron Phthalocyanine Adsorbed on Graphite Electrodes, *Electroanalysis*, 1998, vol. 10, p. 571.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4109\(199807\)10:8<571::AID-ELAN571>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4109(199807)10:8<571::AID-ELAN571>3.0.CO;2-7)
- Zagal, J.H. and Paez, C., Catalytic electrooxidation of 2-mercaptoethanol on a graphite electrode modified with metal phthalocyanines, *Electrochim. Acta*, 1989, vol. 34, p. 243.
- Lezna, R.O., Juanto, S., and Zagal, J.H., Spectrochemical Studies on Tetrasulfonated Metallophthalocyanines Adsorbed on the Basal Plane Electrode in the Presence of Cysteine, *J. Electroanal. Chem.*, 1998, vol. 452, p. 221.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.07.230>

20. Cárdenas-Jirón, G.I., and Zagal, J.H., Donor-Acceptor Intermolecular Hardness on Charge Transfer Reactions of Substituted Cobalt Phthalocyanines, *J. Electroanal. Chem.*, 2001, vol. 497, p. 55. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(00\)00434-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(00)00434-4)
21. Zagal, J.H. and Páez, C., Catalytic Electro-oxidation of 2-Mercaptoethanol on a Graphite Electrode Modified with Metal Phthalocyanines, *Electrochim. Acta*, 1989, vol. 34, p. 243. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(89\)87092-6](https://doi.org/10.1016/0013-4686(89)87092-6)
22. Cárdenas, G.I., Caro, C.A., Venegas-Yazigi, D., and Zagal, J.H., Theoretical Study of Charge Transfer Energy Profile of Cobalt Phthalocyanine and 2-Mercaptoethanol. Effect of the Graphite on the Global reactivity. *J. Molec. Structure (Theochem)*, 2002, vol. 580, p. 193. [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(01\)00613-3](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(01)00613-3)
23. Aguirre, M.J., Isaacs, M., Armijo, F., Basáez, L., and Zagal, J.H., Effect of the Substituents on the Ligand of Iron Phthalocyanines Adsorbed on a Graphite Electrode on their Activity for the Electrooxidation of 2-Mercaptoethanol, *Electroanalysis*, 2002, vol. 14, p. 356. [https://doi.org/10.1002/1521-4109\(200203\)14:5<356::AID-ELAN356>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/1521-4109(200203)14:5<356::AID-ELAN356>3.0.CO;2-U)
24. Gulppi, M.A., Recio, F.J., Tasca, F., Ochoa, G., Silva, J.F., Pavez, J., and Zagal, J.H., Optimizing the Reactivity of Surface Confined Cobalt N4-Macrocyclics for the Electrocatalytic Oxidation of L-Cysteine by Tuning the Co(II)/(I) Formal Potential of the Catalyst, *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 126, p. 37. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.07.230>
25. Silva, N., Castro-Castillo, C., Oyarzún, M.P., Ramírez, S., Gutierrez-Ceron, C., Marco, J.F., Silva, J.F., and Zagal, J.H., Modulation of the electrocatalytic activity of Fe phthalocyanine to carbon nanotubes: electrochemistry of l-cysteine and l-cystine, *Electrochim. Acta*, 2019, vol. 308, p. 295. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.04.005>
26. Akkurst, F. and Hamuryudan, E., Enhancement of solubility via esterification: Synthesis and characterization of octakis (ester)-substituted phthalocyanines, *Dyes Pigments*, 2008, vol. 79, p. 153. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2008.02.001>
27. Bedioui, F., Griveau, S., Nyokong, T., Appleby, A.J., Caro, C.A., Gulppi, M., Ochoa, G., and Zagal, J.H., Tuning the redox properties of metalloporphyrin and metallophthalocyanine based molecular electrodes for the highest electrocatalytic activity for the oxidation of thiols, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, vol. 9, p. 3383. <https://doi.org/10.1039/b618767f>
28. Villagra, E., Bedioui, F., Nyokong, T., Canales, J.C., Páez, M.A., Costamagna, J., and Zagal, J.H., Tuning the Redox Properties of Co-N4 Macrocyclic Complexes for the Catalytic Electrooxidation of Glucose, *Electrochim. Acta*, 2008, vol. 53, p. 4883. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.02.006>
29. Linares-Flores, C., Zagal, J.H., Pavez, J., Pino-Riffo, D., and Arratia-Pérez, R., Reinterpreting the Role of the Catalyst Formal Potential. The case of Thiocyanate Electrooxidation Catalyzed by CoN4-Macrocyclic Complexes, *J. Phys. Chem. C*, 2012, vol. 116, p. 7091. <https://doi.org/10.1021/jp300764n>
30. Zagal, J.H., Cañete, P., Recio, J., Tasca, F., and Linares-Flores, C., Tuning the Fe(II)/(I) formal potential of FeN4 catalysts adsorbed on graphite electrodes to the reversible potential of the reaction for maximum activity: Hydrazine oxidation, *Electrochem. Commun.*, 2013, vol. 30, p. 34. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2013.01.024>
31. Silva, N., Castro-Castillo, C., Oyarzún, M.P., Ramírez, S., Gutierrez-Ceron, C., Marco, J.F., Silva, and Zagal, J.H., Modulation of the electrocatalytic activity of Fe phthalocyanine to carbon nanotubes: Electrochemistry of l-cysteine and l-cystine, *Electrochim. Acta*, 2019, vol. 308, p. 295. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.04.005>
32. Silva, N., Calderón, S., Páez, M.A., Oyarzún, M.P., Koper, M.T.M., Zagal, J.H., Probing the Feⁿ⁺/Fe⁽ⁿ⁻¹⁾⁺ redox potential of Fe phthalocyanines as a reactivity descriptor in the electrochemical oxidation of Cysteamine, *J. Electroanal. Chem.*, 2018, vol. 15, p. 502. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.12.068>
33. Zagal, J.H. and Koper, M.K.T., Reactivity descriptors for the activity of MN4 molecular catalysts for the oxygen reduction reaction, *Angewandte Chemie*, 2016, vol. 55, p. 14510. <https://doi.org/10.1002/anie.201604311>
34. Linares, C., Geraldo, D., Paez, M., and Zagal, J.H., Non-linear correlations between the formal potential and Hammett parameters of substituted iron phthalocyanines and catalytic activity for the electrooxidation of hydrazine, *J. Sol. State Electrochem.*, 2003, vol. 7, p. 626.
35. Shumba, M. and Nyokong, T., Effects of covalent versus non-covalent interactions on the electrocatalytic behavior of tetracarboxyphenoxyphthalocyanine in the presence of multi-walled carbon nanotubes, *J. Coord. Chem.*, 2017, vol. 70, p. 1585. <https://doi.org/10.1080/00958972.2017.1303679>
36. O'Donoghue, C.S.J.N., Shumba, M., and Nyokong, T., Electrode Modification Through Click Chemistry using Ni and Co Alkyne Phthalocyanines for Electrocatalytic Detection of Hydrazine, *Electroanalysis*, 2017, vol. 29, p. 1731. <https://doi.org/10.1002/elan.201700084>
37. Makinde, Z.O., Louzada, M., Mashazi, P., Nyokong, T., and Khene, S., Electrocatalytic behaviour of surface confined pentanethio cobalt(II) binuclear phthalocyanines towards the oxidation of 4-chlorophenol, *Appl. Surface Sci.*, 2017, vol. 425, p. 702. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.271>
38. Ureta-Zañartu, M.S., Alarcon, A., Muñoz, G., and Gutierrez, C., Electrooxidation of methanol and ethylene glycol on gold and on gold modified with an electrodeposited polyNiTSPc film, *Electrochim. Acta*, 2007, vol. 52, p. 7857. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.06.055>
39. Kaczmarzyk, T., Jacokski, T., and Dzilinski, K., Spectroscopic Characteristic of Fe₁-phthalocyanine, *Nukleokina*, 2007, vol. 52, p. S99.
40. Bletsa, E. Solakidou, M., Louloudi, M., and Deligianakis, Oxidative catalytic evolution of redox and spin-states of a Fe-phthalocyanine studied by EPR, *Chem. Phys Letters*, 2016, vol. 64948.