

УДК 547.8+544.6

КИНЕТИКА ИНДУЦИРОВАННОГО ОСАЖДЕНИЯ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ТЕТРАКИС(4-АМИНОФЕНИЛ)ПОРФИРИНА¹

© 2020 г. С. М. Кузьмин^{a, b, *}, С. А. Чуловская^a, В. И. Парфенюк^{a, c}

^aИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова РАН
ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 Россия

^bИвановский государственный энергетический университет
ул. Рабфаковская, 34, Иваново, 153003 Россия

^cИвановский государственный химико-технологический университет
просп. Шереметевский, 7, Иваново, 153000 Россия

*e-mail: smk@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 19.02.2019 г.

После доработки 22.04.2019 г.

Принята к публикации 19.08.2019 г.

В настоящей работе подтверждено формирование поверхностных пленок 5,10,15,20-тетраakis(4-аминофенил)порфирина ($H_2T(4-NH_2Ph)P$) в диметилсульфоксиде в области потенциалов электровосстановления кислорода. Изучена кинетика изменения фарадеевских токов и характеристик межфазной границы при потенциалах рабочего электрода +0.5 В (электроокисление порфирина), –0.9 В (электровосстановление кислорода) и –1.25 В (совместное восстановление порфирина и кислорода). Показано, что при потенциале +0.5 В происходит пассивация поверхности рабочего электрода и быстрое снижение фарадеевских токов. При потенциалах –0.9 и –1.25 В пассивация поверхности рабочего электрода менее выражена. При анализе спектров электродного импеданса продемонстрировано, что в отличие от электроокислительных условий (+0.5 В) в электровосстановительных условиях (–0.9 и –1.25 В) на поверхности электрода формируется пленка, перенос заряда через которую можно охарактеризовать, моделируя импеданс межфазной границы. Кинетика изменения характеристик межфазной границы позволяет судить о стадийности формирования пленки и структурных перестройках формирующегося слоя.

Ключевые слова: 5,10,15,20-тетраakis(4-аминофенил)порфирин, полипорфириновая пленка, циклическая вольтамперометрия, спектроскопия электродного импеданса, кинетика

DOI: 10.31857/S0424857020040106

ВВЕДЕНИЕ

Современный этап развития химии макрогетероциклических соединений характеризуется успехами в области синтеза порфиринов [1, 2], возрастающим интересом к изучению их физических и химических свойств [3], а также к вопросам практического применения материалов на их основе [4, 5]. Специфические особенности соединений порфиринового ряда, такие как высокая термическая и химическая стабильность макроцикла, возможность сформировать устойчивые комплексы с различными металлами, осуществимость изменения окислительного состояния центрального атома металла, превосходные хромофорные свойства π -сопряженной системы макроцикла, разнообразное супрамолекулярное поведение, высокая биосовместимость и др., делают этот класс соединений привлекательным для решения многих

прикладных задач. В частности, высокая биосовместимость порфиринов позволяет рассматривать тетрафенилпорфирины как перспективные препараты для фотодинамической терапии рака [6, 7] и как возможный антиоксидантный агент [8–13]. Развитие методов формирования полифункциональных пленочных материалов на основе порфиринов [14] актуально для создания катализаторов [15], сенсоров [16], преобразователей электромагнитного излучения [17], электронных устройств [18] и др. Метод электрохимического осаждения отличается простотой аппаратного оформления и позволяет получать хорошо воспроизводимые пленки контролируемой толщины. При этом, в случае аминофенилпорфиринов формирование пленки возможно как в результате полимеризации, вызванной электрохимическим окислением прекурсора [19–28], так и в результате взаимодействия порфирина с синтезируемым электрохимически супероксид анион-радикалом ($O_2^{\cdot-}$) [29–31].

¹ Публикуется по материалам XIX Всероссийского совещания с международным участием “Электрохимия органических соединений” ЭХОС-2018, Новочеркасск, 2018.

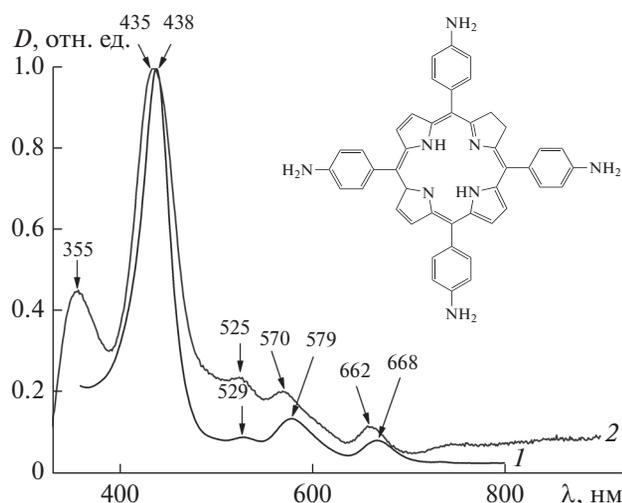


Рис. 1. Структура $H_2T(4-NH_2Ph)P$ и нормированные спектры поглощения раствора порфирина в ДМСО, длина оптического пути 1 см (кривая 1); поли- $H_2T(4-NH_2Ph)P$ -пленка (кривая 2), осажденная в потенциостатических условиях (-0.9 В относительно Hg/Hg_2Cl_2).

Безметалльный $H_2T(4-NH_2Ph)P$ (рис. 1) можно рассматривать в качестве простейшего представителя гомологического ряда аминифенилпорфиринов. Поэтому детальное исследование процесса электрополимеризации данного порфирина представляется важным как для развития метода инициированного O_2^- электроосаждения пленок, так и для анализа влияния структуры прекурсора на процесс формирования пленок и их свойства.

В настоящей работе процесс электрохимического осаждения полипорфириновой пленки изучен методом спектроскопии электродного импеданса в потенциостатических условиях при потенциалах, соответствующих электрохимическому окислению порфирина, электрохимическому восстановлению растворенного кислорода и совместному восстановлению порфирина и кислорода. Показано, что при потенциалах электроокисления порфирина происходит пассивации поверхности электрода, в то время как в электровосстановительных условиях на поверхности электрода формируется пленка (рис. 1, кривая 2), перенос заряда через которую можно охарактеризовать, моделируя импеданс межфазной границы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

$H_2T(4-NH_2Ph)P$ синтезирован методом восстановления тетранитрофенилпорфирина, который с высоким выходом получен конденсацией бензальдегидов с пирролом [32, 33]. Хроматографически очищенный $H_2T(4-NH_2Ph)P$ исследован методами спектрометрии (Avantes AvaSpec-2048-2,

Bruker Vertex 80), тонкослойной хроматографии, ЯМР спектроскопии (Bruker AVANCE-500).

5,10,15,20-тетракис(4-аминофенил)порфирин ($H_2T(4-NH_2Ph)P$):

$R_f = 0.36$; (1 : 2 гексан : ацетон); 1H NMR (500 MHz; DMSO- d_6 ; Me $_4$ Si): δ_H , ppm -2.75 (2H, s), 5.58 (8H, s), 7.01 , (8H, d, $J = 7.5$ Hz), 7.86 , (8H, d, $J = 7.5$ Hz), 8.88 ppm (8H, s); UV-VIS λ_{max} , nm (log ϵ): $437(5.25)$, $528(4.24)$, $578(4.41)$, $667(4.21)$.

Комплекс физико-химических исследований демонстрирует соответствие характеристик синтезированного аминифенилпорфирина (рис. 1) литературным данным [33].

В работе использовали 1×10^{-3} М растворы $H_2T(4-NH_2Ph)P$ в диметилсульфоксиде (ДМСО) (>99.5%, Aldrich), содержащие 0.02 М тетрабутил-аммония перхлората (ТВАР) в качестве фонового электролита. Растворы готовили весовым методом ("Sartorius" ME215S, Германия). Электрохимические исследования проводили в бездиафрагменной трехэлектродной электрохимической ячейке. В качестве рабочего электрода использовали отполированный торец платинового стержня диаметром 2.5 мм, запрессованного во фторопластовую втулку. В качестве электрода сравнения использовали каломельный электрод Hg/Hg_2Cl_2 , Cl^- (1 М LiCl) с капилляром Луггина, в качестве вспомогательного – диск $\varnothing 20$ мм из платинированной платины. Перед каждым измерением активную поверхность рабочего электрода механически полировали до зеркального блеска, обезжировали спиртом, выдерживали в хромовой смеси, тщательно промывали дистиллированной водой, затем ополаскивали исследуемым раствором и погружали в ячейку. Рабочий раствор насыщали кислородом в течение 30 мин. Режим естественной конвекции устанавливался через 3 мин после извлечения трубки из раствора. Во время эксперимента газ пропускали над раствором. Спектроскопию электродного импеданса осуществляли при помощи аппаратного комплекса, состоящего из измерителя импеданса Solartron 1260A и потенциостата Solartron 1287A (Великобритания). Амплитуда синусоидального измерительного напряжения составляла величину 10 мВ в диапазоне частот от 10^{-1} до 10^5 Гц. Результаты анализировали с использованием программ ZView2 и CView3.10.

При кинетических исследованиях методом электродного импеданса эксперимент включал в себя следующие этапы: 1) измерение характеристик импеданса при заданном потенциале рабочего электрода; 2) потенциостатическую поляризацию рабочего электрода в течение 600 с; 3) повторение этапов 1 и 2 заданное количество раз.

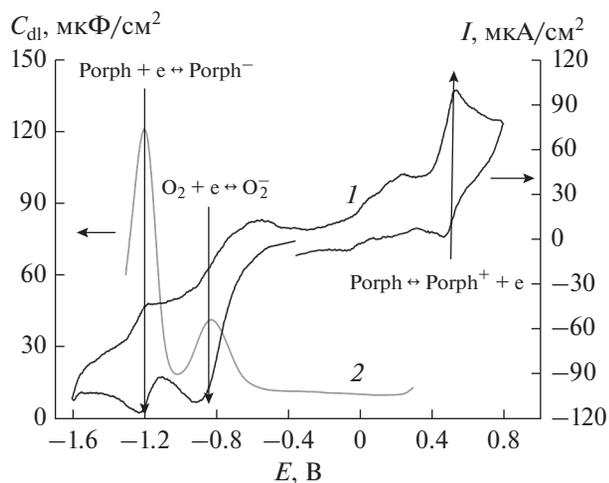


Рис. 2. Сопоставление потенциалов RedOx-откликов раствора $\text{H}_2\text{T}(4\text{-NH}_2\text{Ph})\text{P}$ в условиях естественной аэрации (кривая 1) и зависимости pseudocapacitance ДЭС (кривая 2) от потенциала рабочего электрода, рассчитанной на основании спектроскопии электроодного импеданса. Скорость сканирования потенциала при записи ЦВА составляла 20 мВ/с.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В присутствии кислорода в растворах порфирина наблюдаются RedOx-процессы в виде откликов тока на циклической вольтамперограмме (ЦВА-кривой) и изменения параметров эквивалентной схемы для импеданса межфазной границы. В частности, для раствора $\text{H}_2\text{T}(4\text{-NH}_2\text{Ph})\text{P}$ в ДМСО с естественной аэрацией наблюдается совпадение потенциалов RedOx-откликов на вольтамперограмме с потенциалами максимумов емкости двойного электрического слоя (ДЭС) (рис. 2), рассчитанной в рамках модели Рэндлса–Эршлера [34]. Это позволяет определить потенциалы, при которых исследование кинетики формирования полипорфириновой пленки в потенциостатическом режиме будет наиболее информативно.

В случае $\text{H}_2\text{T}(4\text{-NH}_2\text{Ph})\text{P}$ в диапазоне потенциалов от -1.6 до $+0.8$ В области наиболее эффективного протекания RedOx-процессов следующие (относительно $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$):

1. Электроокисление порфирина $\text{Porph} \leftrightarrow \text{Porph}^+ + e$ (вблизи $+0.5$ В).
2. Электровосстановление кислорода $\text{O}_2 + e \leftrightarrow \text{O}_2^-$ (вблизи -0.9 В).
3. Электровосстановление порфирина $\text{Porph} + e \leftrightarrow \text{Porph}^-$ (вблизи -1.25 В).

Следует отметить, что при потенциале -1.25 В второй и третий процессы протекают совместно.

При наблюдении кинетики формирования пленки в потенциостатическом режиме, мониторинг тока электрохимического процесса измере-

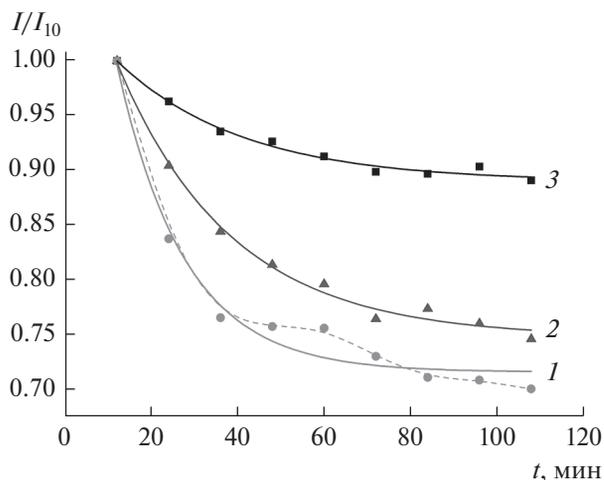


Рис. 3. Кинетика изменения относительного тока в потенциостатических условиях при потенциалах, В: $+0.5$ (1); -0.9 (2); -1.25 (3).

ний чередовался с импедансными измерениями. Информацию о среднем токе (при длительности процесса 10 мин) получали делением прошедшего через систему заряда к длительности потенциостатического режима. Полученные токи приводили к безразмерному виду, находя отношение среднего тока на данном отрезке времени к среднему току, протекающему через систему при данном потенциале на первом шаге потенциостатического исследования (I/I_{10}). Величина I_{10} составила 0.83, 1.49 и 2.02 мкА для потенциалов $+0.5$, -0.9 и -1.25 В соответственно. В условиях электрохимического окисления порфирина при потенциале $+0.5$ В наблюдается быстрое снижение тока процесса. Зависимости безразмерного тока от времени t (рис. 3) достаточно хорошо аппроксимируются функцией вида $y = y_0 + A \exp(-t/\tau)$, где y_0 – относительный ток при времени эксперимента, стремящемуся к бесконечности; A – амплитуда изменения относительного тока за время эксперимента; τ – характеристическое время изменения относительного тока.

Параметры аппроксимации для потенциалов $+0.5$, -0.9 , -1.25 В представлены в табл. 1. Для потенциала $+0.5$ В зависимость относительного тока от времени имеет ступенчатый характер: первый этап снижения тока заканчивается при временах около 30 мин, второй наблюдается в промежутке 60–80 мин. Этим объясняется более низкое значение коэффициента корреляции R при аппроксимации зависимости экспоненциальной функцией при этом потенциале.

Анализируя зависимости относительного тока от времени, следует отметить, что в случае диффузионно-контролируемого процесса спад тока пропорционален $t^{-0.5}$ [35]. Другой тип зависимо-

Таблица 1. Параметры аппроксимации кинетических зависимостей изменения относительного тока

Параметры аппроксимации	Потенциал		
	0.5 В	−0.9 В	−1.25 В
y_0	0.72	0.75	0.89
A	0.60	0.39	0.17
τ , мин	15.70	26.38	29.26
R	0.98	0.99	0.99
Q , мКл	5.40	9.50	12.90

сти позволяет предположить, что причиной изменения тока с течением времени являются не диффузионные процессы. Другим фактором, влияющим на ток электрохимического процесса, может быть изменение концентрации электроактивного компонента в процессе электролиза. Для процесса, проведенного при +0.5 В, единственным электроактивным компонентом является порфирин. За время потенциостатической поляризации рабочего электрода в окислительных условиях перенесено 5.4 мКл, что значительно меньше общего содержания электроактивного материала в ячейке $Q_{\text{tot}} = nFcV$, где n – число электронов переносимых в электрохимической стадии процесса, F – число Фарадея, c – концентрация порфирина в растворе, V – объем электрохимической ячейки. В предположении $n = 1$, Q_{tot} составляет около 96.5 мКл, что не позволяет связывать спад тока с изменением содержания электроактивного материала в ячейке. В случае электровосстановительных условий электроактивными компонентами являются кислород и порфирин. При этом концентрация кислорода в растворе во время осаждения пленки близка к постоянной вследствие пропускания газа над раствором.

Таким образом, анализ зависимостей относительного тока от времени позволяет предположить, что наиболее вероятной причиной снижения тока в условиях выполненного эксперимента является формирование пассивирующей пленки на поверхности электрода. Спектроскопия электродного импеданса подтверждает это предположение.

Диаграммы Найквиста имеют характерный вид (рис. 4) для протекания электрохимической реакции с диффузией электроактивных частиц к межфазной границе.

Для моделирования экспериментальных данных, полученных при потенциале +0.5 В, использовали эквивалентную схему Рэндлса–Эршлера (рис. 5а), где R_s – объемное сопротивление электролита, Q_{dl} – элемент постоянной фазы, описывающий емкостные свойства межфазной границы, R_p – сопротивление переносу заряда на меж-

фазной границе, W – диффузионный элемент Варбурга.

Изменение с течением времени диаграмм Найквиста и параметров модели характеризуют эволюцию состояния межфазной границы при формировании пленки.

Элемент Q представляют соотношением (1) [36]:

$$Q = \frac{1}{A(i\omega)^n}, \quad (1)$$

где A – предэкспоненциальный частотно независимый множитель; n – показатель степени, определяющий характер частотной зависимости ($-1 < n < 1$); i – мнимая единица; $\omega = 2\pi f$ – круговая частота. Элемент Q характеризует импеданс емкостного типа при величине n , близкой к 1, и импеданс диффузионного типа при n около 0.5. Элемент Варбурга с конечным объемом диффузии W представляют соотношением (2):

$$W = R_{\text{dif}} \text{th}(iB\omega)^p (iB\omega)^{-p}, \quad (2)$$

где R_{dif} – сопротивление диффузионного массопереноса, B – характеристическое время диффузионного переноса, p – безразмерный показатель степени, который может принимать значения от 0 до 1. В случае переноса электроактивных частиц между двумя параллельными однородными границами величина p близка к 0.5. Если $p \neq 0.5$, следует предположить более сложный процесс диффузионного переноса, например диффузию к неоднородной поверхности [37].

При потенциалах −1.25 и −0.9 В диаграммы Найквиста приобретают вид элемента полуокружности большего диаметра, длина наклонной части годографа уменьшается (рис. 4б, 4в). Это указывает на большее влияние кинетических ограничений в области отрицательных потенциалов, чем в области положительных потенциалов. При потенциалах −1.25 и −0.9 В в высокочастотной области годографа (рис. 4г, вставка на рис. 4б, 4в) с течением времени формируется элемент полуокружности, характеризующий перенос заряда в поверхностной пленке. Эквивалентная схема (рис. 5б) для моделирования состояния межфазной границы при потенциалах рабочего электрода −0.9 и −1.25 В включает в себя элементы Q_f и R_f , характеризующие перенос заряда через формирующуюся пленку. Индуцированное O_2^- электрохимическое осаждение пленки предполагает осложнение диффузионного переноса супероксида в объем раствора протеканием химической реакции на поверхности электрода. Согласно [29–31], супероксид анион-радикал взаимодействует с порфирином, что приводит к образованию радикальной формы порфирина и запускает радикальный механизм полимеризации. Поэтому

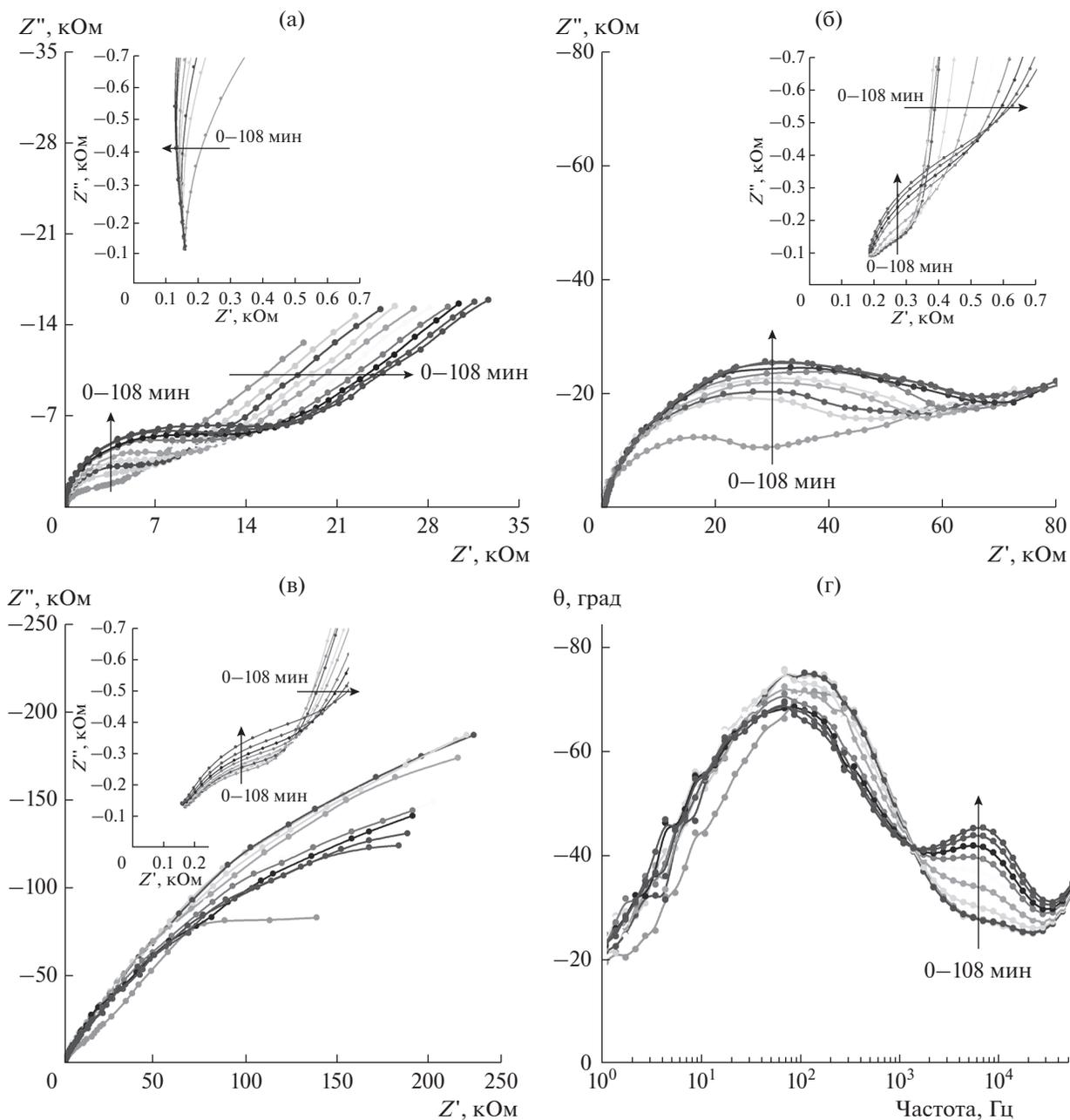


Рис. 4. Изменение диаграмм Найквиста для потенциалов +0.5 В (а); -0.9 В (б); -1.25 В (в) и диаграмм Боде для потенциала -0.9 В (г) при осаждении пленки. На вставках высокочастотная часть диаграмм Найквиста при соответствующих потенциалах.

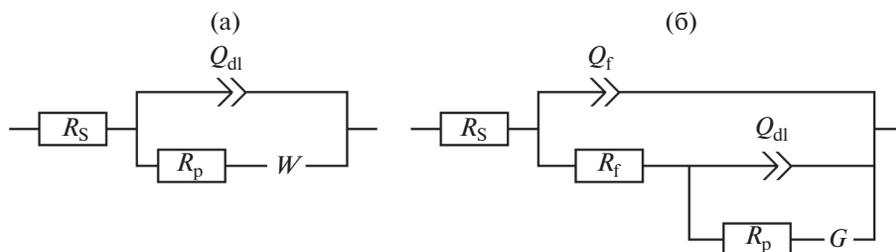


Рис. 5. Эквивалентные электрохимические схемы в случае: протекания электрохимической реакции на электроде (а); электрохимического осаждения поли- $N_2T(4-NH_2Ph)P$ -пленок (б). Расшифровка обозначений в тексте.

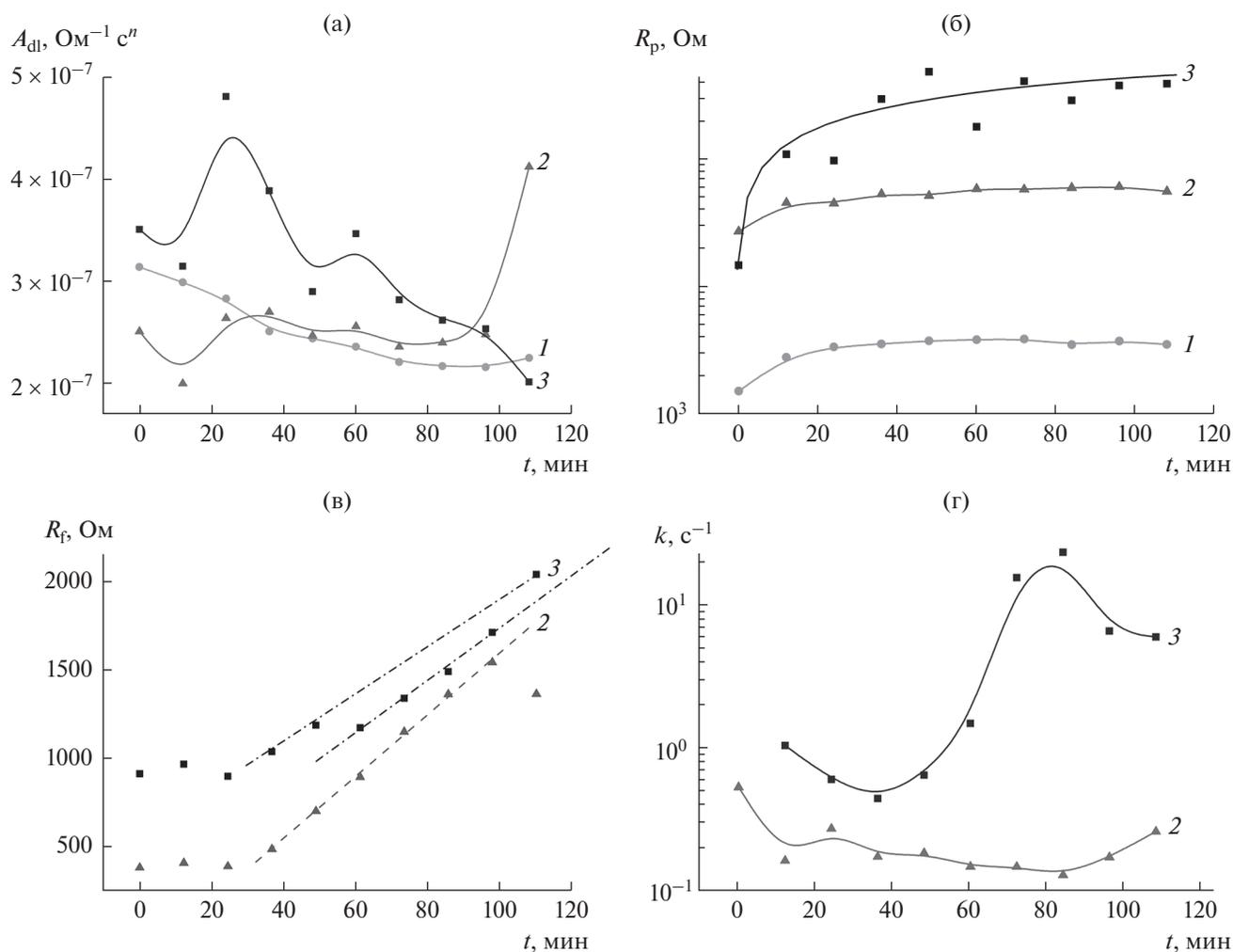


Рис. 6. Изменение характеристик межфазной границы в условиях потенциостатической поляризации рабочего электрода при потенциалах, В: +0.5 (1), -0.9 (2) и -1.25 В (3) относительно Hg/Hg₂Cl₂, Cl⁻-электрода сравнения: а – емкость ДЭС, б – сопротивление переноса заряда через межфазную границу, в – сопротивление поверхностной поли-Н₂T(4-NH₂Ph)P-пленки, г – константа скорости сопутствующей химической реакции.

массоперенос моделировали элементом Геришера G (рис. 5б) [38]:

$$G = \frac{1}{Y\sqrt{k + i\omega}}, \quad (3)$$

где Y – предэкспоненциальный частотно независимый множитель, k – константа скорости химической реакции.

Для потенциала -1.25 В полученные диаграммы Найквиста в области низких частот образуют две группы кривых (рис. 4г), что указывает на скачкообразное изменение параметров электрохимического процесса при этом потенциале.

Как показывают результаты моделирования, предлагаемые эквивалентные схемы устойчиво сходятся к одному и тому же набору расчетных параметров при варьировании начального при-

ближения и аппроксимируют экспериментальные данные (рис. 4) с приемлемыми статистическими показателями (χ^2 критерий около 10^{-3}). При этом во всех расчетах параметр n имеет величину близкую к 1 (см. сопроводительные материалы), что позволяет считать величину параметра A_{dl} приблизительно равной емкости ДЭС. При потенциале +0.5 В емкость ДЭС уменьшается с течением времени, а сопротивление переноса заряда на межфазной границе R_p возрастает (рис. 6а, 6б). В результате электрохимического процесса R_p возрастает в течение ~ 30 мин приблизительно в 2.5 раза, затем стабилизируется. Длительность периода возрастания R_p совпадает с длительностью первого этапа снижения фарадеевского тока (рис. 2). Емкость ДЭС снижается приблизительно в 1.5 раза в течение 70 мин. Такие

изменения параметров межфазной границы могут быть объяснены пассивацией поверхности рабочего электрода в результате электрохимического окисления поверхности электрода [39] и (или) блокированием поверхности тонкой полипорфириновой пленкой.

В электровосстановительных условиях (потенциалы -0.9 и -1.25 В) ток фарадеевского процесса заметно выше (рис. 2), несмотря на более высокое значение величины сопротивления переноса заряда на межфазной границе R_p (рассчитанной в рамках модельных представлений). Это объясняется меньшим вкладом диффузионных ограничений в протекание электродного процесса благодаря более высокому значению коэффициента диффузии молекул кислорода [9] и изменением поверхностной концентрации электроактивных частиц вблизи поверхности электрода вследствие протекания химического процесса. В начальный период формирования пленки ($\sim 0-25$ мин) наблюдается тенденция к возрастанию емкости межфазной границы (рис. 6а) и возрастанию сопротивления R_p (рис. 6б) при незначительном изменении сопротивления поверхностного слоя R_f (рис. 6в). Мы полагаем, что в этот промежуток времени происходит формирование островковой полипорфириновой пленки. При временах более 30 мин наблюдается тенденция к уменьшению емкости ДЭС, сопротивление поверхностной пленки R_f возрастает. Такие изменения могут быть связаны с образованием сплошной пленки и постепенным возрастанием ее толщины. Зависимости сопротивления R_f от времени имеют достаточно длительные линейные участки (рис. 6в). Изломы на линейных участках зависимости R_f от времени совпадают с моментами возрастания емкости ДЭС (рис. 6а), сопровождаются снижением поляризационного сопротивления R_p (рис. 6б), заметным изменением константы скорости сопутствующей химической реакции k (рис. 6г). В случае осаждения пленки при потенциале -1.25 В излом на зависимости R_f наблюдается при временах около 60 мин. Мы полагаем, что при этих временах происходит изменение состояния пленки, возможно, ее растрескивание.

Существенные различия параметров процесса формирования пленки при потенциалах -0.9 и -1.25 В позволяют предположить участие аниона порфирина в механизмах осаждения пленки [40, 41] и, по-видимому, образование аддуктов анионной формы порфирина с молекулярным кислородом [42] и продуктами химических реакций, протекающих при индуцированном супероксид анион-радикалом осаждении пленки [29–31].

БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаем благодарность Центру коллективного пользования “Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований” (ИХР РАН, Иваново) за предоставленное оборудование.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-03-00678).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Smith, K.M., Development of porphyrin syntheses, *New J. Chem.*, 2016, vol. 40, p. 5644.
2. Hiroto, S., Miyake, Y., and Shinokubo, H., Synthesis and Functionalization of Porphyrins through Organometallic Methodologies, *Chem. Rev.*, 2017, vol. 117, p. 2910.
3. Korolev, V.V., Lomova, T.N., Ramazanov, A.G., Korolev, D.V., and Mozhhukhina, E.G., Phthalocyanine-based Molecular Paramagnets. Effect of double-decker structure on magnetothermal properties of gadolinium complexes, *J. Organomet. Chem.*, 2016, vol. 819, p. 209.
4. Wang, K., Qi, D., Li, Y., Wang, T., Li, H., and Jiang, J., Tetrapyrrole macrocycle based conjugated two-dimensional mesoporous polymers and covalent organic frameworks: From synthesis to material applications, *Coord. Chem. Rev.*, 2019, vol. 378, p. 188.
5. Ломова, Т.Н. *Аксиально координированные металлопорфирины в науке и практике*, М.: Красанд, 2018. 704 с. [Lomova, T., *Axially coordinated metal porphyrins in science and applications* (in Russian), Moscow: Krasand, 2018. 704 p.]
6. Kou, J., Dou, D., and Yang, L., Porphyrin photosensitizers in photodynamic therapy and its applications, *Oncotarget*, 2017, vol. 8, p. 81591.
7. Gomes, A.T.P.C., Neves, M.G.P.M.S., and Cavaleiro, J.A.S., Cancer, Photodynamic Therapy and Porphyrin-Type Derivatives, *An. Acad. Bras. Ciênc.*, 2018, vol. 90, p. 993.
8. Kuzmin, S.M., Chulovskaya, S.A., and Parfenyuk, V.I., Mechanism and superoxide scavenging activity of hydroxy substituted tetraphenylporphyrins via coulometric approach, *J. Electroanal. Chem.*, 2016, vol. 772, p. 80.
9. Kuzmin, S.M., Chulovskaya, S.A., and Parfenyuk, V.I., Substituent position influence on the electrochemical properties and antioxidant activity of tetra(aminophenyl)porphyrins, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2014, vol. 18, p. 585.
10. Kuzmin, S.M., Chulovskaya, S.A., and Parfenyuk, V.I., The coulometric approach to the superoxide scaveng-

- ing activity determination: The case of porphyrin derivatives influence on oxygen electroreduction, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2015, vol. 19, p. 1053.
11. Kuzmin, S.M., Chulovskaya, S.A., and Parfenyuk, V.I., Hydroxyalkoxy substituted tetraphenylporphyrins: Mechanism and superoxide scavenging activity, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2016, vol. 20, p. 1477.
 12. Kuzmin, S.M., Chulovskaya, S.A., and Parfenyuk, V.I., Estimation of antioxidant activity of tetrakis(p-aminophenyl)porphine regard to superoxide ions by voltammetry method, *Macroheterocycles*, 2013, vol. 6, p. 334.
 13. Kuz'min, S.M., Chulovskaya, S.A., Tesakova, M.V., Semeikin, A.S., and Parfenyuk, V.I., Substituted tetraphenylporphyrins as promising molecular systems with high antioxidant activity, *Macroheterocycles*, 2014, vol. 7, p. 218.
 14. Kuzmin, S.M., Chulovskaya, S.A., and Parfenyuk, V.I., Structures and properties of porphyrin-based film materials part I. The films obtained via vapor-assisted methods, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2018, vol. 253, p. 23.
 15. Zhang, W., Lai, W., and Cao, R., Energy-Related Small Molecule Activation Reactions: Oxygen Reduction and Hydrogen and Oxygen Evolution Reactions Catalyzed by Porphyrin- and Corrole-Based Systems, *Chem. Rev.*, 2017, vol. 117, p. 3717.
 16. Paolesse, R., Nardis, S., Monti, D., Stefanelli, M., and Di Natale, C., Porphyrinoids for Chemical Sensor Applications, *Chem. Rev.*, 2017, vol. 117, p. 2517.
 17. Attia, A.A., El-Barry, A.M.A., EL-Shazly, E.A.A., and El-Deen, L.M.D., Studies on structural and optical properties of thermally evaporated nanocrystalline thinfilms of meso-Tetraphenylporphyrin manganese(III) chloride, *J. Lumin.*, 2018, vol. 199, p. 391.
 18. Jurow, M., Schuckman, A.E., Batteas, J.D., and Drain, C.M., Porphyrins as Molecular Electronic Components of Functional Devices, *Coord. Chem. Rev.*, 2010, vol. 254, p. 2297.
 19. Bettelheim, A., White, B.A., Raybuck, S.A., and Murray, R.W., Electrochemical polymerization of amino-, pyrrole-, and hydroxy-substituted tetraphenylporphyrins, *Inorg. Chem.*, 1987, vol. 26, p. 1009.
 20. Bedioui, F., Devynck, J., and Bied-Charreton, C., Immobilization of metalloporphyrins in electropolymerized films: design and applications, *Acc. Chem. Res.*, 1995, vol. 28, p. 30.
 21. Pailleret, A. and Bedioui, F., *N4-Macrocyclic Metal Complexes*, J.H. Zagal, F. Bedioui, J.-P. Dodelet, Eds., New York, Springer Science+Business Media, 2006, p. 363-438.
 22. Li, G., Bhosale, S., Tao, S., Guo, R., Bhosale, S., Li, F., Zhang, Y., Wang, T., and Fuhrhop, J.-H., Very stable, highly electroactive polymers of zinc(II)-5,15-bisthienylphenyl porphyrin exhibiting charge-trapping effects, *Polymer*, 2005, vol. 46, p. 5299.
 23. Durantini, J., Otero, L., Funes, M., Durantini, E.N., Fungo, F., and Gervaldo, M., Electrochemical oxidation-induced polymerization of 5,10,15,20-tetrakis[3-(N-ethylcarbazoyl)]porphyrin. Formation and characterization of a novel electroactive porphyrin thin film, *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, p. 4126.
 24. Schaming, D. and Ruhlmann, L., *Electrochemistry of N4 Macrocyclic Metal Complexes, vol. 2: Biomimesis, Electroanalysis and Electrosynthesis of MN4 Metal Complexes*, Zagal, J.H. and Bedioui, F., Eds., Springer International Publishing, 2016, p. 395-432.
 25. Тесакова, М.В., Шейнин, В.Б., Парфенюк, В.И. Физико-химические свойства электропроводящей пленки на основе тетраakis(пара-аминофенил)порфина. *Журн. физ. химии*. 2014. Т. 88. С. 338. [Tesakova, M.V., Sheinin, V.B., and Parfenyuk, V.I., Physicochemical Properties of an Electroconductive Film Based on Tetrakis(para-aminophenyl)porphyrine, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2014, vol. 88, p. 325.]
 26. Tesakova, M.V., Semeikin, A.S., and Parfenyuk, V.I., Electroconductive films based on amino-substituted tetraphenylporphyrins and their metal copper complexes, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2016, vol. 20, p. 793.
 27. Kuzmin, S.M., Chulovskaya, S.A., Tesakova, M.V., Semeikin, A.S., and Parfenyuk, V.I., Solvent and electrode influence on electrochemical forming of poly-Fe(III)-aminophenylporphyrin films, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2017, vol. 21, p. 555.
 28. Кузьмин, С.М., Чуловская, С.А., Парфенюк В.И. Влияние анодного потенциала на процесс образования поли-порфириновой пленки в растворах тетраakis(пара-аминофенил)порфина в дихлорметане. *Электрохимия*. 2014. Т. 50. С. 480. [Kuzmin, S.M., Chulovskaya, S.A., and Parfenyuk, V.I., Effect of anodic potential on process of formation of polyporphyrin film in solutions of tetrakis(p-aminophenyl)porphin in dichloromethane, *Russ. J. Electrochem.*, 2014, vol. 50, p. 429.]
 29. Kuzmin, S.M., Chulovskaya, S.A., and Parfenyuk, V.I., Superoxide-assisted electrochemical deposition of Mn-aminophenyl porphyrins: Process characteristics and properties of the films, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 292, p. 256.
 30. Kuzmin, S.M., Chulovskaya, S.A., Koifman, O.I., and Parfenyuk, V.I., Poly-porphyrin electrocatalytic films obtained via new superoxide-assisted electrochemical deposition method, *Electrochem. Commun.*, 2017, vol. 83, p. 28.
 31. Kuzmin, S.M., Chulovskaya, S.A., and Parfenyuk, V.I., Electrochemically synthesized superoxide anion radical as an activator of electrodeposition of polyporphyrin films, *Mendeleev Comm.*, 2017, vol. 27, p. 470.
 32. Semeikin, A.S., Koifman, O.I., and Berezin, B.D., Synthesis of tetraphenylporphyrins with active groups in the phenyl rings. 1. Preparation of tetrakis(4-aminophenyl)porphin, *Chem. Heterocycl. Compd.*, 1982, vol. 18, p. 1046.
 33. Ormond, A.B. and Freeman, H.S., Effects of substituents on the photophysical properties of symmetrical porphyrins, *Dyes and Pigments*, 2013, vol. 96, p. 440.
 34. Sluyters-Rehbach, M., Impedances of electrochemical systems: Terminology, nomenclature and representation – Part I: Cells with metal electrodes and liquid solutions (IUPAC Recommendations 1994), *Pure Appl. Chem.*, 1994. vol. 66. p. 1831.

35. Bard, A.J. and Faulkner, L.R., *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2nd edition, John Wiley & Sons, 2001. 864 p.
36. Стойнов, З.Б., Графов, Б.М., Саввова-Стойнова, Б.С., Елкин, В.В. *Электрохимический импеданс*, М.: Наука, 1991. 336 с. [Stoinov, Z.B., Grafov, B.M., Savvova-Stoinova, B.S., *Electrochemical impedance* (in Russian), Moscow: Nayka, 1991. 336 p.].
37. Pajkossy, T. and Nyikos, L., Diffusion to fractal surfaces—II. Verification of theory, *Electrochim. Acta.*, 1989, vol. 34, p. 171.
38. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, Barsoukov, E. and Macdonald, J.R., Eds, John Wiley & Sons, 2018. 560 p.
39. Huang, Yi-F., Kooyman, P.J., and Koper, M.T.M., Intermediate stages of electrochemical oxidation of single-crystalline platinum revealed by in situ Raman spectroscopy, *Nat. Commun.*, 2016, vol. 7, p. 12440.
40. Kariuki, J.K. and McDermott, M.T., Formation of Multilayers on Glassy Carbon Electrodes via the Reduction of Diazonium Salts, *Langmuir*, 2001, vol. 17, p. 5947.
41. Chira, A., Bucur, B., and Radu G.-L., Electrodeposited Organic Layers Formed from Aryl Diazonium Salts for Inhibition of Copper Corrosion, *Materials*, 2017, vol. 10, p. 235.
42. Samanta, S., Das, K.P., Chatterjee, S., Sengupta, K., Mondal, B., and Dey, A., O₂ Reduction Reaction by Biologically Relevant Anionic Ligand Bound Iron Porphyrin Complexes, *Inorg. Chem.*, 2013, vol. 52, p. 12963.