

УДК 544.355:5446:667.287.5

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДОРАСТВОРИМЫХ ФТАЛОЦИАНИНАТОВ НИКЕЛЯ(II) И МЕДИ(II) В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ГИДРОКСИД-ИОНОВ

© 2024 г. М. А. Кованова^{a, *}, П. Д. Дербенева^a, А. С. Постнов^a,
Т. В. Тихомирова^a, А. С. Вашурин^a, О. И. Койфман^a

^aИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

*e-mail: mariia.a.kovanova@gmail.com

Поступила в редакцию 14.02.2023 г.

После доработки 08.11.2023 г.

Принята к публикации 08.12.2023 г.

В настоящей работе методом циклической вольтамперометрии изучено электрохимическое и электрокаталитическое поведение золотых электродов, модифицированных тетра-4-сульфопталоцианинатами никеля(II) (NiPc) и меди(II) (CuPc), в водно-щелочном растворе. Дана сравнительная оценка электрокаталитической активности исследованных металлофталоцианинатов в реакции окисления гидроксид-ионов с образованием молекулярного кислорода, проведено сопоставление с данными литературы.

Ключевые слова: *d*-металлы, фталоцианин, металлокомплекс, сульфо-группы, модифицированный электрод, каталитическая активность, циклическая вольтамперометрия

DOI: 10.31857/S0424857024060036, EDN: PVDHSD

ELECTROCATALYTIC PROPERTIES OF WATER-SOLUBLE NICKEL(II) AND COPPER(II) PHTHALOCYANINATES IN THE OXIDATION REACTION OF HYDROXIDE IONS

© 2024 M. A. Kovanova^{a, *}, P. D. Derbeneva^a, A. S. Postnov^a, T. V. Tikhomirova^a,
A. S. Vashurin^a, and O. I. Koifman^a

^aIvanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia

*e-mail: mariia.a.kovanova@gmail.com

In this work, the electrochemical and electrocatalytic behavior of gold electrodes modified with nickel(II) (NiPc) and copper(II) (CuPc) tetra-4-sulfophthalocyaninates in an aqueous alkaline solution was studied using cyclic voltammetry. A comparative assessment of the electrocatalytic activity of the studied metal phthalocyaninates in the oxidation reaction of hydroxide ions with the formation of molecular oxygen is given, and a comparison is made with literature data.

Keywords: *d*-metals, phthalocyanine, metal complex, sulfo groups, modified electrode, catalytic activity, cyclic voltammetry

ВВЕДЕНИЕ

Разработка простых экспрессных и в то же время чувствительных и селективных способов определения широкого круга биологически активных соединений различной природы и происхождения — задача, которая была, есть и будет актуальной еще долгое время. В этой связи большой интерес представляют электрохимические

методы, использующие разнообразные химически модифицированные электроды (ХМЭ). В настоящее время в литературе представлен ряд различных модификаторов [1], что затрудняет выбор оптимальных, а также организацию их специализированного производства в промышленных масштабах. Особое место в группе таких веществ занимают координационные соединения

с тетрапиррольными лигандами, в частности фталоцианины (**Pcs**) и их металлокомплексы (**MPcs**) с *d*-элементами [2–7].

В литературе отмечается существенное влияние структурных факторов на свойства Pcs [8, 9]. Так, введение подходящих функциональных заместителей в периферические или непериферические положения данных соединений дает возможность управлять их растворимостью в водных и органических средах, что немаловажно при создании новых функциональных материалов [10].

Известно, что фталоцианинаты металлов переменной валентности проявляют в щелочных средах наибольшую термостойкость и стабильность, а также высокую каталитическую активность в ряде окислительно-восстановительных процессов (таких, как окисление сернистых соединений, разложение пероксида водорода и др.) [11–17]. В работе [16] на примере ряда периферически замещенных фталоцианинатов кобальта(II) с последовательно меняющимися сульфированными фрагментами было показано, что природа заместителя во фталоцианиновом макрокольце существенно не влияет на способность металлокомплексов к электроосаждению на золотых поверхностях.

Таким образом, данная работа представляет собой развитие ранее начатых нами исследований и посвящена установлению закономерности влияния природы центрального иона металла на электрохимические и электрокаталитические свойства тетрасульфозамещенных фталоцианинатов *d*-металлов, а именно, никеля(II) и меди(II) (рис. 1), осажденных на поверхности золотого электрода в водно-щелочном растворе.

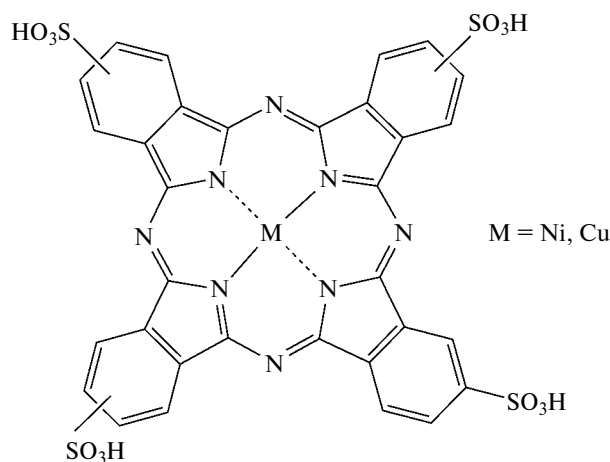


Рис. 1. Структурные формулы тетра-4-сульффталоцианинатов никеля(II) и меди(II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Металлокомплексы тетрасульффталоцианина синтезировали и очищали по известным методикам [18, 19]. Чистоту и индивидуальность соединений контролировали по данным ЭСП (спектрофотометр UNICO 2800) и ^1H ЯМР (Bruker Avance 500). Тетрабутиламмония перхлорат (**ТВАР**, “ос.ч.” 99%, Sigma-Aldrich) — коммерчески доступный реактив, осушали расплавлением в вакууме непосредственно перед использованием для удаления следов остаточной воды.

Электрохимические исследования выполнены методом циклической вольтамперометрии (**ЦВА**) в водном растворе едкого натра квалификации “х.ч.”. В качестве рабочего электрода использовали золотой дисковый электрод с площадью рабочей поверхности 2.58 мм^2 . Циклические вольтамперограммы (**ЦВА-кривые**) регистрировали при включении электрохимической ячейки по трехэлектродной схеме при использовании потенциостата “Экотест ВА” (Россия). Регистрацию ЦВА-кривых осуществляли в $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaOH}$ буферном растворе при pH 12 с использованием 0.1 М ТВАР в качестве фонового электролита при скорости линейной развертки потенциала 100 мВ/с. Электродом сравнения служила система Ag/AgCl в 3.5 М KCl. Все потенциалы в работе приведены относительно этого электрода сравнения. В качестве вспомогательного электрода использовали Pt-проволоку диаметром 1 мм и длиной 20 мм. Измерения осуществлялись в термостатируемой ($25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$) электрохимической ячейке в атмосфере инертного газа (аргон, ГОСТ 10157-79, 99.999%). Между измерениями или непосредственно перед регистрацией ЦВА раствор активно перемешивался посредством магнитной мешалки в атмосфере постоянного тока инертного газа.

Модификация золотого электрода проводилась в соответствии с методикой, предложенной в работе [17]. Для этого записывались 100 последовательных циклических вольтамперометрических сканов в растворах MPcs в интервале потенциального окна от -1.2 до $+0.6$ В. Объем рабочих растворов был равен 5 мл, а концентрация субстрата составляла 5×10^{-3} М. Проверка каталитической активности ХМЭ проводилась в буферных растворах, содержащих 0.01 М NaOH и не содержащих MPcs.

Для исследования морфологии поверхности электродов использовали сканирующий электронный микроскоп (**СЭМ**) VEGA 3 SBH TESCAN (Чехия). Исследование морфологии

образцов проводились с использованием детектора вторичных электронов при ускоряющем напряжении 5 кВ в режиме высокого вакуума.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены усредненные циклические вольт-амперные кривые немодифицированного золотого электрода, а также электродов, модифицированных NiPc и CuPc в буферном растворе с pH 12. Наличие хорошо выраженной волны окисления при +0.5 В можно объяснить окислением поверхности золота, а и пик восстановления в области +0.2 В — восстановлением образующихся при этом оксидов золота и регенерацией исходной поверхности электрода. Уменьшение сигнала восстановления при переходе от исходного к модифицированному электроду свидетельствует об адсорбции металлокомплекса на поверхности токопроводящего материала [20]. Другим подтверждением модификации торцевой поверхности рабочего электрода являются данные СЭМ, демонстрирующие явные различия в морфологии поверхности золота до и после его модификации (рис. 3). Сравнение изображений на микрофотографиях показывает, что на снимке поверхности электрода, модифицированного NiPc, проявляются контрастные участки с обра-



Рис. 2. ЦВА-кривые, записанные на немодифицированном золотом электроде (кривая 1) и на электродах, модифицированных CuPc (2) и NiPc (3) в $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaOH}$ буферном растворе при pH 12 (25°C, фоновый электролит — 0.1 М ТВАР), содержащем 0.01 М NaOH (25°C) при скорости линейной развертки потенциала 100 мВ/с.

зованием трехмерных включений (рис. 4). При модификации золотого электрода CuPc подобной картины не наблюдалось.

Интерпретация катодного пика восстановления кислорода при потенциале -0.2 В и сигнала окисления гидроксид-ионов в области потенциалов от +0.7 до +1.2 В относительно электрода сравнения основывается на сопоставлении результатов, полученных в ходе настоящей работы, с имеющимися в литературе данными по

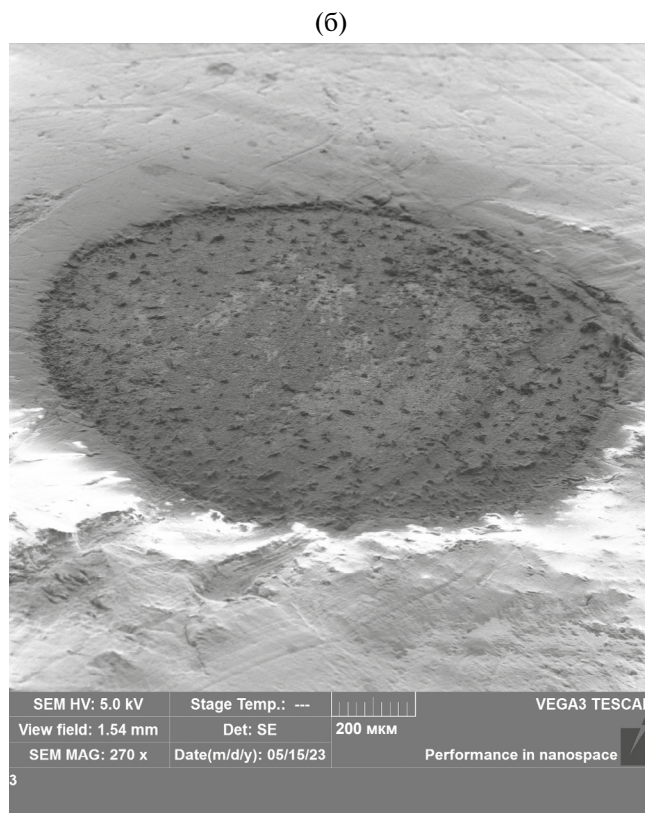
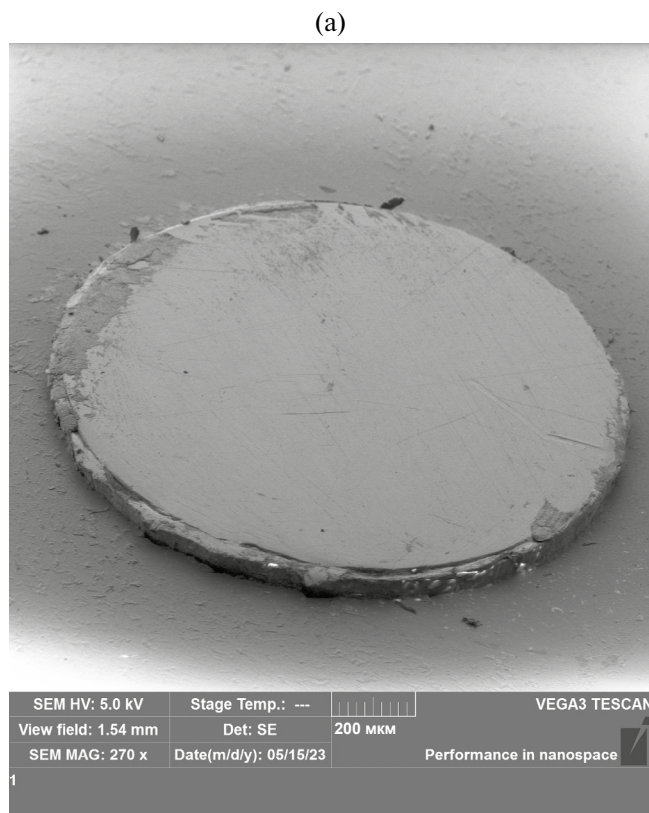


Рис. 3. СЭМ-изображения поверхностей немодифицированного (а) и модифицированного NiPc (б) золотых электродов.

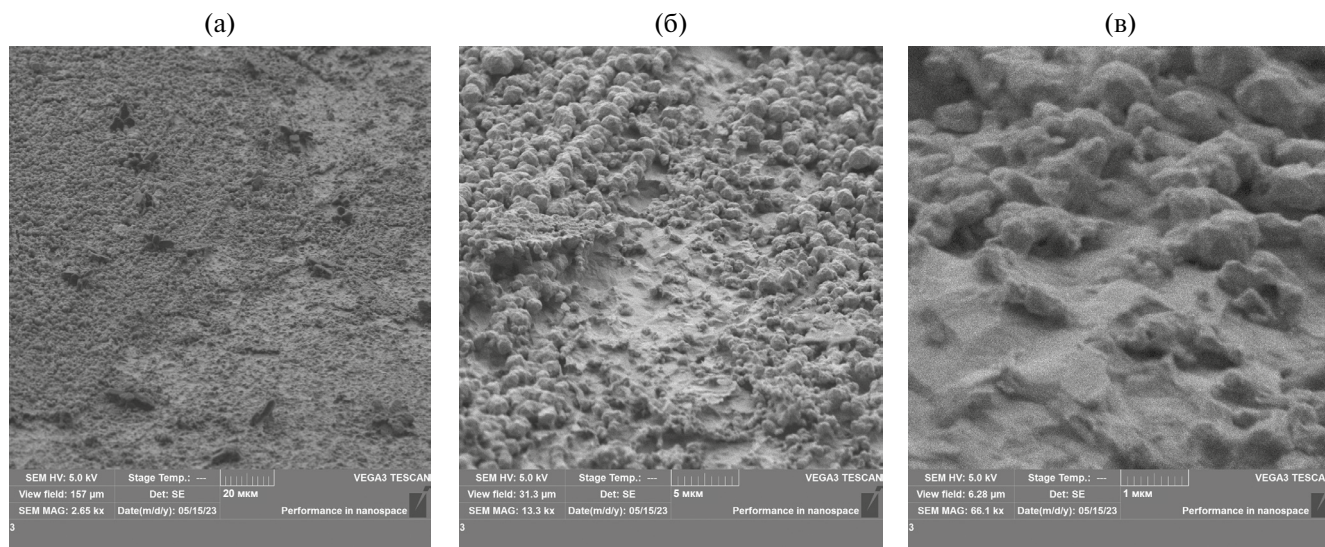
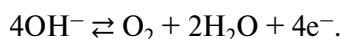


Рис. 4. СЭМ-изображения поверхности модифицированного NiPc золотого электрода, сделанные при различном увеличении: (а) 20 мкм; (б) 5 мкм; (в) 1 мкм.

аналогичным системам [17]. Учитывая постоянное насыщение буферного раствора аргоном (до и во время эксперимента), можно предположить, что образование кислорода происходит непосредственно в процессе электрохимического сканирования. Эту окислительно-восстановительную реакцию можно объяснить как электрокаталитическое окисление гидроксид-иона с образованием молекулярного кислорода [17]:



Как видно из рис. 2, на немодифицированном золотом электроде (1), а также на электроде, модифицированном CuPc (2), OH^- -ионы электрокаталитически не окисляются в представленном диапазоне потенциалов. Электрокатализ на элек-

троде, модифицированном NiPc, проявляется в многократном увеличении тока в данной области потенциалов (кривая 3 на рис. 2). При потенциале +1.2 В относительно электрода сравнения наблюдается увеличение тока, представляющее собой предел диапазона потенциалов.

Сопоставление полученных в настоящей работе результатов с имеющимися в литературе данными [17] по плотностям токов окисления OH^- -ионов на золотых электродах, модифицированных тетрасульфопфталоцианинатами *d*-металлов по близкой методике и в подобных по составу растворах (с учетом различия скоростей сканирования), позволило составить ряд изменения каталитической активности ХМЭ в отношении окисления гидроксид-иона:



Из литературы [21, 22] известно, что для большинства растворимых замещенных фталоцианинатов *d*-металлов все предполагаемые механизмы каталитического действия связаны с обратимым присоединением лигандов к центральному атому металла. Мнения разных авторов расходятся лишь относительно последовательности присоединения субстрата и окислителя и механизмов активации лимитирующей стадии. Несмотря на то что металлокомплексы фталоцианинов с ионами меди, никеля, железа, кобальта и некоторыми другими чрезвычайно устойчивы за счет образования ковалентных связей $\text{M}-\text{N}$ [23], природа центрального иона металла оказывает существенное влияние на электрокаталитические свойства модифицированного электрода.

Различия в каталитической активности фталоцианинатов *d*-металлов в реакции окисления OH^- -ионов можно объяснить, основываясь на электронном строении центрального иона. Ожидается, что в работе [17] именно фталоцианинаты кобальта являются наиболее активными (в изученном авторами ряду) из-за большего частично некомпенсированного заряда на центральном катионе. Несмотря на то что у иона меди(II) по сравнению с ионом никеля(II) на разрыхляющих e_g -орбиталях на один электрон больше, устойчивость комплексов Cu^{2+} больше, чем комплексов Ni^{2+} . Данная аномалия является следствием стабилизирующего влияния эффекта Яна–Теллера, который приводит к упрочнению связи меди с макроциклическим лигандом, расположенным

в экваториальной плоскости. Соответственно лиганды, находящиеся в аксиальных позициях, либо будут связываться с металлом слабее, либо, как в случае OH^- -иона, не будут связываться вовсе.

Можно полагать, что сильное различие каталитических свойств МРс связано с различиями в энергии высших занятых молекулярных орбиталей (ВЗМО): энергия ВЗМО во фталоцианинах, содержащих ионы переходных металлов, уменьшается почти линейно с увеличением числа d -электронов в металле-комплексобразователе [24]. Отсутствие каталитической активности электрода, модифицированного CuPc, может быть обусловлена тем, что энергия ВЗМО для меди, вероятно, слишком мала для взаимодействия между ионом металла и кислородом [17].

Установленный ряд каталитической активности химически модифицированных электродов демонстрирует нелинейную зависимость по отношению к параметрам агрегации, т. е. наблюдается отсутствие строгого уменьшения каталитической активности макроцикла при увеличении ассоциации комплекса в растворе [25, 26].

Зависимость тока пика окисления 0.01 М NaOH от скорости развертки потенциала (рис. 5а) позволяет характеризовать кинетику электрохимического процесса [27]. В общем случае эта зависимость выражается:

$$I_p = a v^b,$$

где I_p – ток пика (А), v – скорость развертки потенциала (В/с), a и b – коэффициенты.

Значение коэффициента b в данном случае определяет характер процесса как диффузионный ($b = 0.5$) или контролируемый поверхностной реакцией ($b = 1$) [17, 27–29]. Для нахождения величины коэффициента b можно использовать нахождение коэффициента наклона в билигарифмической зависимости $\lg I_p - \lg v$ [17, 27–29]. На рис. 5б представлены зависимости $\lg I_p - \lg v$ для NiPc. Установлено, что для данного металлокомплекса значение коэффициента b близко к 0.5, что указывает преимущественно на диффузионный контроль токов. Другим подтверждением служит линейность зависимости $I_p - v^{0.5}$, представленной на рис. 5в. Смещение потенциала

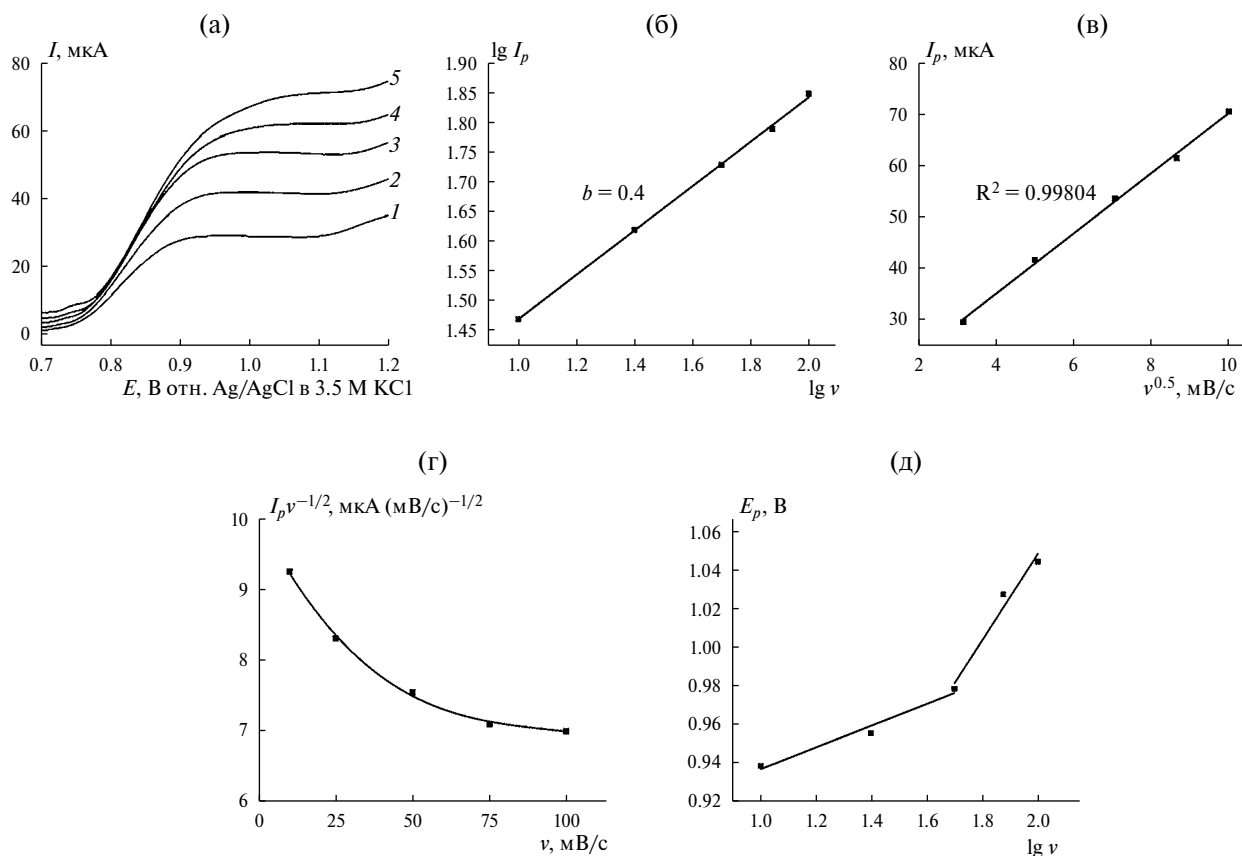


Рис. 5. (а) Анодные ветви вольтамперограммы окисления гидроксид-иона на золотом электроде, модифицированном NiPc в $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaOH}$ буферном растворе при pH 12 (25.0°C, фоновый электролит – 0.1 М ТВАР) при различных скоростях сканирования: 10 мВ/с (1), 25 мВ/с (2), 50 мВ/с (3), 75 мВ/с (4), 100 мВ/с (5). (б) Зависимость $\lg I_p - \lg v$ для анодных токов NiPc. (в) Зависимость $I_p - v^{0.5}$ для анодных токов NiPc. (г) Соотношение между $I_p v^{-1/2}$ и v . (д) Соотношение между E_p и $\lg v$.

окисления в положительную область при увеличении скорости сканирования потенциала (рис. 5а) также подтверждает кинетическое ограничение протекания реакции. Как видно из рис. 5г, величина отношения тока пика к квадратному корню скорости развертки потенциала заметно убывает при увеличении скорости сканирования, что характерно для каталитического механизма [17, 30]. Другой диагностический критерий для подтверждения данного механизма предложен на рис. 5д: изменение потенциала пика (E_p) со скоростью сканирования дает две линейные области, предполагающие участие химических реакций в сочетании с электрохимическими стадиями [17, 30].

Таким образом, проведенные ранее, а также настоящие исследования электрокаталитической активности тетрапиррольных макрогетероциклических соединений позволяют сделать заключение о существенном влиянии центрального иона на процесс окисления гидроксид-иона. Новые сведения о влиянии строения фталоцианинов и их комплексов на электрокаталитическую активность способствуют созданию теоретических представлений для прогнозирования редокс- и каталитических свойств новых синтетических соединений фталоцианиновой структуры.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 22-73-10158).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Будников, Г.К., Лабуда, Я. Химически модифицированные электроды как амперометрические сенсоры в электроанализе. *Успехи химии*. 1992. Т. 61. № 8. С. 1491. [Budnikov, G.K. and Labuda, J., Chemically modified electrodes as amperometric sensors in electroanalysis, *Russ. Chem. Rev.*, 1992, vol. 61, no. 8, p. 816.] <https://doi.org/10.1070/RC1992v061n08ABEH001000>
2. Choi, J., Wagner, P., Gambhir, S., Jalili, R., MacFarlane, D.R., Wallace, G.G., and Officer, D.L., Steric modification of a cobalt phthalocyanine/graphene catalyst to give enhanced and stable electrochemical CO₂ reduction to CO, *ACS Energy Letters*, 2019, vol. 4, no. 3, p. 666. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b02355>
3. Demir, E., Silah, H., and Uslu, B., Phthalocyanine modified electrodes in electrochemical analysis, *Critical Rev. in Analyt. Chem.*, 2022, vol. 52, no. 2, p. 425. <https://doi.org/10.1080/10408347.2020.1806702>
4. Koyun, O., Gorduk, S., Gencten, M., and Sahin, Y., A novel copper (II) phthalocyanine-modified multiwalled carbon nanotube-based electrode for sensitive electrochemical detection of bisphenol A, *New J. Chemistry*, 2019, vol. 43, no. 1, p. 85. <https://doi.org/10.1039/C8NJ03721C>
5. Akyüz, D. and Koca, A., An electrochemical sensor for the detection of pesticides based on the hybrid of manganese phthalocyanine and polyaniline, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, vol. 283, p. 848. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.11.155>
6. Bounegru, A. V. and Apetrei, C., Development of a novel electrochemical biosensor based on carbon nanofibers—cobalt phthalocyanine—laccase for the detection of p-coumaric acid in phytoproducts, *Int. J. Molecular Sci.*, 2021, vol. 22, no. 17, p. 9302.
7. Dorovskikh, S.I., Klyamer, D.D., Fedorenko, A.D., Morozova, N.B., and Basova, T.V., Electrochemical Sensor Based on Iron (II) Phthalocyanine and Gold Nanoparticles for Nitrite Detection in Meat Products, *Sensors*, 2022, vol. 22, no. 15, p. 5780. <https://doi.org/10.3390/s22155780>
8. Kondratenko, N.V., Nemykin, V.N., Lukyanets, E.A., Kostromina, N.A., Volkovan, S.V., and Yagupolskii, L.M., The synthesis and properties of some polyfluoroalkoxy substituted phthalocyanines, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 1997, vol. 1, no. 4, p. 341. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1409\(199710\)1:4<341::AID-JPP37>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1409(199710)1:4<341::AID-JPP37>3.0.CO;2-K)
9. Furuyama, T., Satoh, K., Kushiya, T., and Kobayashi, N., Design, Synthesis, and Properties of Phthalocyanine Complexes with Main-Group Elements Showing Main Absorption and Fluorescence beyond 1000 nm, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, vol. 136, no. 2, p. 765. <https://doi.org/10.1021/ja411016f>
10. Койфман, О.И., Агеева, Т.А. Общие подходы к синтезу тетрапиррольных макрогетероциклических соединений — перспективных материалов для фотовольтаических устройств. *Высокомолекулярные соединения. Серия С*. 2014. Т. 56. № 1. С. 89. [Koifman, O.I. and Ageeva, T.A., Common approaches to the synthesis of tetrapyrrole macroheterocyclic compounds: promising materials for photovoltaic devices, *Polymer Science. Series C*, 2014, vol. 56, no. 1, p. 84.] <https://doi.org/10.1134/S1811238214010056>
11. Вашурин, А.С., Кузьмин, И.А., Литова, Н.А., Петров, О.А., Пуховская, С.Г., Голубчиков, О.А. Каталитические свойства кобальтовых комплексов производных тетрапиразинопорфирина и фталоцианина. *Журн. физ. химии*. 2014. Т. 88. № 12. С. 1904. [Vashurin, A.S., Kuzmin, I.A., Litova, N.A., Petrov, O.A., Pukhovskaya, S.G., and Golubchikov, O.A., Catalytic properties of cobalt complexes with tetrapyrazino porphyrine and phthalocyanine

- derivatives, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2014, vol. 88, no. 12, p. 2064.]
<https://doi.org/10.1134/S0036024414120395>
12. Vashurin, A., Maizlish, V., Pukhovskaya, S., Voronina, A., Kuzmin, I., Futerman, N., Golubchikov, O., and Koifman, O., Novel aqueous soluble cobalt (II) phthalocyanines of tetracarboxyl-substituted: Synthesis and catalytic activity on oxidation of sodium diethyldithiocarbamate, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2015, vol. 19, no. 4, p. 573.
<https://doi.org/10.1142/S1088424614501028>
 13. Петров, А.В., Базанов, М.И., Юрина, Е.С. Электрохимические и электрокаталитические свойства металлополимерных и макрогетероциклических комплексов с кобальтом. *Электрохим. энергетика*. 2010. Т. 10. № 3. С. 141. [Petrov, A.V., Bazanov, M.I., and Yurina, E.S., Electrochemical and electrocatalytic properties of metal-polymer and macroheterocyclic complexes with cobalt, *Elektrohimicheskaja energetika* (in Russian), 2010, vol. 10, no. 3, p. 141.]
 14. Ndebele, N., Sen, P., and Nyokong, T., Electrocatalytic activity of Schiff base containing copper phthalocyanines towards the detection of catechol: Effect of heteroatoms and asymmetry, *Polyhedron*, 2021, vol. 210, p. 115518.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115518>
 15. Vashurin, A., Kuzmin, I., Razumov, M., Golubchikov, O., and Koifman, O., Catalytically Active Systems of Cobalt Complexes with Water-Soluble Phthalocyanines, *Macroheterocycles*, 2018, vol. 11, no. 1, p. 11.
<https://doi.org/10.6060/mhc180168v>
 16. Kovanova, M.A., Derbeneva, P.D., Postnov, A.S., Tikhomirova, T.V., and Vashurin, A.S., Electrochemical Deposition of Aggregated Cobalt Sulfophthalocyanines at Gold Surfaces in Alkaline Solutions, *Macroheterocycles*, 2022, vol. 15, no. 1, p. 34.
<https://doi.org/10.6060/mhc224233k>
 17. De Wael, K. and Adriaens, A., Comparison between the electrocatalytic properties of different metal ion phthalocyanines and porphyrins towards the oxidation of hydroxide, *Talanta*, 2008, vol. 74, p. 1562.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.09.034>
 18. Kulinich, V.P., Shaposhnikov, G.P., and Badaukaite, R.A., Sulfonaphthyloxysubstituted phthalonitriles and phthalocyanines on their basis, *Macroheterocycles*, 2010, vol. 3, p. 23.
<https://doi.org/10.6060/mhc2010.1.23>
 19. Kulinich, V.P., Shaposhnikov, G.P., Gorelov, V.N., and Chernyaeva, E.A., Synthesis and properties of metal phthalocyanines based on disulfophthalic acid, *Russ. J. Gen. Chem.*, 2006, vol. 76, p. 1331.
<https://doi.org/10.1134/S1070363206080317>
 20. Peeters, K., De Wael, K., Bogaert, D., and Adriaens, A., The electrochemical detection of 4-chlorophenol at gold electrodes modified with different phthalocyanines, *Sens. Actuators B Chem.*, 2008, vol. 128, no. 2, p. 494.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.07.039>
 21. Ciardelli, F., Tsuchida, E., and Wöhrle, D., *Macromolecule-Metal Complexes*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Eds.: Ciardelli, F., Tsuchida, E., Wöhrle, D., 1996, p. 318.
 22. Zagal, J.H., Griveau, S., Silva, J.F., Nyokong, T., and Bedioui, F., Metallophthalocyanine-based molecular materials as catalysts for electrochemical reactions, *Coord. Chem. Rev.*, 2010, vol. 254, no. 23–24, p. 2755.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.05.001>
 23. Leznoff, C.C., *Phthalocyanines, properties and application*. New York: VCH, Eds.: Leznoff, C. C., Lever, A.B.P., 1996, vol. 4, 536 p.
 24. Lever, A.B.P., Pickens, S.R., Minor, P.C., Licocchia, S., Ramaswamy, B.S., and Magnell, K., Charge-transfer spectra of metallophthalocyanines: correlation with electrode potentials, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, vol. 103, no. 23, p. 6800.
 25. Voronina, A.A., Filippova, A.A., Znoiko, S.A., Vashurin, A.S., and Maizlish, V.E., Effect of the solvation properties of the solvent on the formation of associated structures of water-soluble Co(II) phthalocyanines, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2015, vol. 60, no. 11, p. 1407.
 26. Vashurin, A.S., Non-covalent associates of metal phthalocyanines: the role of axial ligand and catalytic activity, *Russ. Chem. Bull.*, 2016, vol. 65, no. 9, p. 2220.
 27. De Wael K., Westbroek P., and Temmerman E., Study of the deposition of a cobalt(II)tetrasulfophthalocyanine layer at gold surfaces in alkaline solution, *J. Electroanal. Chem.*, 2004, vol. 567, no. 2, p. 167.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2003.12.021>
 28. Kumar, A., Gonçalves, J.M., Furtado, V.L., Araki, K., Angnes, L., Bouvet, M., Bertotti, M., and Meunier-prest, R., Mass transport in nanoporous gold and correlation with surface pores for EC1 mechanism: case of ascorbic acid, *ChemElectroChem*, 2021, vol. 8, no. 11, p. 2129.
<https://doi.org/10.1002/celec.202100440>
 29. Pamuk, D., Taşdemir, İ.H., Ece, A., Canel, E., and Kılıç, E., Redox pathways of aliskiren based on experimental and computational approach and its voltammetric determination, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2013, vol. 24, no. 8, p. 1276.
<https://doi.org/10.5935/0103-5053.20130162>
 30. Caro, C.A., Bedioui, F., and Zagal, J.H., Electrocatalytic oxidation of nitrite on a vitreous carbon electrode modified with cobalt phthalocyanine, *Electrochim. Acta*, 2002, vol. 47, no. 9, p. 1489.
[https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00875-1](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00875-1)