

КОМПОЗИТНЫЕ ПОЛИПОРФИРИНОВЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ 5,10,15,20-ТЕТРАКИС(3-АМИНОФЕНИЛ)ПОРФИНА ДЛЯ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

М.В. Тесакова, Л.К. Викал, С.М. Кузьмин, В.И. Парфенюк

Мария Васильевна Тесакова (ORCID 0000-0003-0740-5011)*, Владимир Иванович Парфенюк (ORCID 0000-0003-3747-5416)

Лаборатория «Новые материалы на основе макроциклических соединений», Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045
Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: mvt@isc-ras.ru *, vip@isc-ras.ru

Лера Кирилловна Викал

Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

Сергей Михайлович Кузьмин (ORCID 0000-0002-5197-5479)

Лаборатория «Новые материалы на основе макроциклических соединений», Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045
E-mail: smk@isc-ras.ru

В работе представлены результаты исследований по электрохимическому осаждению полипорфириновых пленок на основе двух различных металлопорфиринов: порфирина железа и порфирина марганца, а также композитной пленки на основе этих двух металлокомплексов. Металлопорфирины осаждали по отдельности, а затем одновременно на стеклоуглеродном электроде. На циклической вольтамперограмме (ЦВА) процесса осаждения композита проявляются как особенности хода ЦВА, характерные для индивидуальных порфиринов, так и новые изменения формы ЦВА и появление нового пика на катодной ветви. Исследовано влияние параметров электроосаждения на эффективность формирования пленки в случае осаждения гомополимеров и на состав композита в случае соосаждения двух металлокомплексов. Для $Mn(III)ClT(3-NH_2Ph)P$ и $Fe(III)ClT(3-NH_2Ph)P$ изменение скорости развертки потенциала от 20 до 100 мВ/с приводит к существенному росту толщины пленки. Для композитной пленки возрастание скорости развертки потенциала приводит к существенному уменьшению толщины пленки и изменению состава композита. Как показали спектральные исследования, сильное взаимодействие между $Mn(III)ClT(3-NH_2Ph)P$ и $Fe(III)ClT(3-NH_2Ph)P$ в растворе ДХМ отсутствует. Полосы на спектре смеси порфиринов не смещены относительно полос в спектре индивидуальных соединений, что позволяет предположить аддитивность спектральных вкладов при исследовании смеси этих двух порфиринов и полипорфириновой пленки на их основе. Полученные полипорфирины исследовали на каталитическую активность в реакции электровосстановления кислорода. Наибольшая каталитическая активность наблюдалась для композита на основе двух металлокомплексов по сравнению с пленками индивидуальных порфиринов, что позволяет говорить о присутствии синергетического эффекта.

Ключевые слова: полипорфирины, электрополимеризация, электровосстановление кислорода, электрокатализ, соосаждение

Для цитирования:

Тесакова М.В., Викал Л.К., Кузьмин С.М., Парфенюк В.И. Композитные полипорфириновые пленки на основе металлокомплексов 5,10,15,20-тетраakis(3-аминофенил)порфина для электрокаталитического восстановления кислорода. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 5. С. 58–67

For citation:

Tesakova M.V., Vikol L.K., Kuzmin S.M., Parfenyuk V.I. Composite polyporphyrin films based on 5,10,15,20-tetrakis(3-aminophenyl)porphyrin metal complexes for electrocatalytic oxygen reduction. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 5. P. 58–67

**COMPOSITE POLYPORPHYRIN FILMS BASED
ON 5,10,15,20-TETRAKIS(3-AMINOPHENYL)PORPHYRIN METAL COMPLEXES
FOR ELECTROCATALYTIC OXYGEN REDUCTION**

M.V. Tesakova, L.K. Vikol, S.M. Kuzmin, V.I. Parfenyuk

Mariya V. Tesakova (ORCID 0000-0003-0740-5011)*, Vladimir I. Parfenyuk (ORCID 0000-0003-3747-5416)
Laboratory of New Materials Based on Macrocyclic Compounds, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the RAS, Academicheskaya st., 1, Ivanovo, 153045, Russia
Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevsky ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia
E-mail: mvt@isc-ras.ru *, vip@isc-ras.ru

Lera K. Vikol

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevsky ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

Sergey M. Kuzmin (ORCID 0000-0002-5197-5479)

Laboratory of New Materials Based on Macrocyclic Compounds, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the RAS, Academicheskaya st., 1, Ivanovo, 153045, Russia
E-mail: smk@isc-ras.ru

In this work the results of studies on the electrochemical deposition of polyporphyrin films based on two different metal porphyrins: iron porphyrin and manganese porphyrin, as well as a composite film based on these two metal complexes are presents. The metalloporphyrins were deposited separately and then together on a glassy carbon electrode. The cyclic voltammogram (CV) of the composite deposition process shows both the features of the CV behavior characteristic of individual porphyrins and new changes in the CV shape and the appearance of a new peak on the cathode branch. The effect of electrodeposition parameters on the efficiency of film formation in the case of homopolymer deposition and on the composite composition in the case of co-deposition of two metal complexes was studied. For Mn(III)ClT(3-NH₂Ph)P and Fe(III)ClT(3-NH₂Ph)P, a change in the potential sweep rate from 20 to 100 mV/s leads to a significant increase in the film thickness. For a composite film, an increase in the potential sweep rate leads to a significant decrease in the film thickness and a change in the composition of the composite. There is no strong interaction between Mn(III)ClT(3-NH₂Ph)P and Fe(III)ClT(3-NH₂Ph)P in DCM solution as shown by spectral studies. The bands in the spectrum of the mixture of porphyrins are not shifted relative to the bands in the spectrum of individual compounds, which suggests the additivity of the spectral contributions when studying a mixture of these two porphyrins and a polyporphyrin film based on them. The obtained polyporphyrins were tested for catalytic activity in the reaction of oxygen electroreduction. The highest catalytic activity was observed for a composite based on two metal complexes compared with films of individual porphyrins, which suggests the presence of a synergistic effect.

Key words: polyporphyrins, electropolymerization, oxygen electroreduction, electrocatalysis, co-deposition

ВВЕДЕНИЕ

Большой интерес у исследователей давно вызывают синергетические эффекты биметаллических систем, которые оказывают решающее влияние на физико-химические свойства гибридных материалов, и в частности каталитических систем [1-3]. Обычно такие исследования ограничивались нанесением наночастиц благородных металлов или мультиметаллических кластеров на твердую подложку [4-5]. В качестве твердой основы для приготовления гетерогенизированных катализаторов

применяются различные материалы с разными физическими и химическими свойствами [6-8]. Среди этих материалов часто используются материалы на основе углерода в качестве основы для получения гибридных высокоактивных катализаторов [9-15].

Металлопорфирины, как эффективные катализаторы в различных реакциях, могут быть подходящими кандидатами для иммобилизации на твердые носители для создания гетерогенизированных катализаторов [16-25]. Каталитическая эффективность иммобилизованных порфиринов сильно зависит от активного металлического центра, который

обеспечивает активность, стабильность и селективность катализаторов на основе порфиринов [26-28].

Недавно нами проведены исследования по получению и предварительной оценке каталитической активности металлокомплексов amino-замещенного тетрафенилпорфирина в реакции электровосстановления кислорода [29]. Мы сравнивали влияние активного металлического центра порфиринов на каталитическую активность гетерогенизированных катализаторов. Для повышения каталитической активности полипорфириновых пленок нами получен композит на основе двух металлокомплексов: Fe- и Mn-комплексов 5,10,15,20-тетраakis(3-аминофенил)порфина. Тонкие полипорфириновые пленки для каталитических исследований осаждались нами на стеклоуглеродных электродах методом электрополимеризации [30-32]. Исследовано влияние скорости развертки потенциала на эффективность формирования пленки в случае гомополимера и на состав композита в случае соосаждения двух металлокомплексов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы

Электроосаждение пленок проводили из $1 \cdot 10^{-3}$ М растворов Fe(III)ClT(3-NH₂Ph)P, Mn(III)ClT(3-NH₂Ph)P в дихлорметане (ДХМ > 99,9%, Aldrich). В качестве фонового электролита использовали 0,02 М тетрабутиламмония перхлорат (ТБАР > 99,0, Aldrich). Растворы порфиринов готовили весовым методом («Sartorius» ME215S).

Синтез порфиринов

Используемые в работе порфирины синтезированы по известным методикам [33-36]. Мономеры хлорид Mn(III) 5,10,15,20-тетраakis(3-аминофенил)порфина и хлорид Fe(III) 5,10,15,20-тетраakis(3-аминофенил)порфина синтезированы металлизацией 5,10,15,20-тетраakis(3-аминофенил)порфина с хлоридом марганца (II) или железа (III) в кипящем ДМФА. 5,10,15,20-тетраakis(3-аминофенил)порфирин был синтезирован восстановлением 5,10,15,20-тетраakis(3-нитрофенил)порфина дихлоридом олова в присутствии соляной кислоты. 5,10,15,20-тетраakis(3-нитрофенил)порфирин, в свою очередь, был получен конденсацией нитробензальдегида с пирролом.

Синтез 5,10,15,20-тетраakis(3-нитрофенил)порфина

К кипящему раствору 16,0 г монохлоруксусной кислоты в 300 мл ксилола прибавляли за 20 мин раствор 11,0 г (0,072 моль) 3-нитробензальдегида и 5,0 мл (0,072 моль) пиррола в 50 мл ксилола. Смесь

кипятили 1,5 ч, затем охлаждали, отфильтровывали черный осадок, а из фильтрата осаждали гидрхлорид порфирина прибавлением 25 мл концентрированной соляной кислоты при перемешивании. Зеленый осадок отфильтровывали, кипятили с 5%-ным раствором соды, отфильтровывали порфирин, промывали водой и высушивали на воздухе при 70 °С. Порфирин растворяли в хлороформе и хроматографировали на оксиде алюминия третьей степени активности по Брокману. Элюат упаривали и осаждали продукт метанолом. Выход 3,6 г (25%).

Rf = 0,25 (хлороформ);

ЭСП λ_{\max} , нм (lg ϵ): 655 (3,82); 592 (3,85); 550 (3,86); 516 (4,31); 424 (5,55) (хлороформ);

¹H ЯМР δ (м.д.): 9,45-9,53m (4H, 2-H-Ar); 8,89-9,02m (8H, 4,6-H-Ar); 8,83s (8H, β -H); 8,27-8,38m (4H, 5-H-Ar); -1,07- -0,93m (4H, NH) (TFA-CDCl₃) (смесь атропоизомеров вызванная протонированием);

ИК спектр, см⁻¹: 1527c ($\nu_{\text{as}}\text{NO}_2$); 1340c ($\nu_{\text{s}}\text{NO}_2$); 842cp (νCN);

MS (MALDI-TOF) *m/z*: 793,986 [M-H]⁺, вычислено: 793,732.

Синтез 5,10,15,20-тетраakis(3-аминофенил)порфина

Суспензию 5,0 г (7,4 ммоль) 5,10,15,20-тетраakis(3-нитрофенил)порфина **7** в 300 мл концентрированной соляной кислоты перемешивали 30 мин при 80 °С с 30,0 г (0,13 моль) дигидрата дихлорида олова, затем смесь охлаждали, фильтровали и разбавляли равным объемом воды. Осадок гидрхлорида 5,10,15,20-тетраakis(3-аминофенил)порфина отфильтровывали, промывали разбавленной соляной кислотой (1:1 по объему), раствором аммиака до перехода цвета осадка с зеленого на фиолетовый и горячей водой, а затем высушивали на воздухе при комнатной температуре. Для очистки порфирин перекристаллизовывали из смеси пиридин – гексан. Выход 4,4 г (88,0%);

Rf = 0,68 (пиридин-хлороформ, 4:1);

ЭСП λ_{\max} , нм (lg ϵ): 649 (3,59); 592 (3,72); 557 (3,85); 518 (4,18); 427 (5,19) (хлороформ);

ИК спектр, см⁻¹: 3441 ($\nu_{\text{as}}\text{NH}$); 3360 ($\nu_{\text{s}}\text{NH}$); 1602 (δNH);

MS (MALDI-TOF) *m/z*: 675,563 [M+H]⁺, вычислено: 675,588.

Синтез хлорид Mn(III) 5,10,15,20-тетраakis(3-аминофенил)порфина

Mn(III)ClT(3-NH₂Ph)P синтезирован металлизацией 5,10,15,20-тетраakis(3-аминофенил)порфина с хлоридом марганца (II) в кипящем ДМФА.

Раствор 200 мг (0,30 ммоль) 5,10,15,20-тетраakis(3-аминофенил)порфина и 0,4 г (2,02 ммоль) марганца (II) хлорида тетрагидрата в 25 мл ДМФА кипятили 1 ч. Смесь выливали в 150 мл воды и отфильтровывали осадок, промывали водой и высушивали при 70 °С на воздухе. Осадок растворяли в смеси 100 мл воды и 1,5 мл концентрированной соляной кислоты, фильтровали и нейтрализовали раствором аммиака. Осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Выход 210 мг (92,0%).

ЭСП λ_{\max} , нм (lg ϵ): 594 (3,88); 563 (4,06); 468 (4,84); 400 (4,64); 379 (4,65) (0,5мл HCl - вода до 50мл);

MS (MALDI-TOF) m/z : 727,388 [M-Cl]⁺ вычислено: 727,510;

ИК ν , см⁻¹: 3445 ($\nu_{\text{асNH}}$); 3336 ($\nu_{\text{сNH}}$); 1600 (δ_{NH}).

Синтез хлорид Fe(III) 5,10,15,20-тетраakis(3-аминофенил)порфина

Раствор, содержащий 200 мг (0,30 ммоль) 5,10,15,20-тетраakis(3-аминофенил)порфина и 0,3 г (1,5 ммоль) железа (II) хлорид тетрагидрата, в 15 мл ДМФА кипятили 1 ч. Смесь выливали в 100 мл воды, осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали при 70 °С на воздухе. Осадок растворяли в смеси 100 мл воды и 1,5 мл концентрированной соляной кислоты, фильтровали и нейтрализовали раствором аммиака (25%). Осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Выход 220 мг (94,0%).

UV-vis, λ_{\max} , нм (log ϵ): 528 (3,98); 393 (4,98) (вода – HCl, 100:1);

ИК (KBr) ν , см⁻¹: 3446 ($\nu_{\text{асNH}}$); 3372 ($\nu_{\text{сNH}}$); 1603 (δ_{NH});

MS (MALDI-TOF) m/z : 728,386 [M-Cl]⁺, (вычислено: [M-Cl]⁺ 728,411).

Электрохимический эксперимент

Исследования выполнены на потенциостате SP-150 (Bio-Logic Science Instruments, France). Осаждение полипорфириновых пленок проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке. В качестве рабочего электрода использовали стеклянную пластину с ITO покрытием (оксид олова, легированный индием) или полированный торец стеклоуглеродного стержня (СУ), запрессованного во фторопластовую втулку. Вспомогательным электродом служила платиновая проволока. Потенциал рабочего электрода задавали относительно насыщенного каломельного электрода Hg/Hg₂Cl₂,Cl⁻ (1 M LiCl), который подводили к рабочему электроду через капилляр Лuggина. При осаждении полипорфиринов перед началом эксперимента через раствор пропускали аргон в течение 40 мин, во время измерений аргон подавался в ячейку над раствором. Исследование электрокаталитических свойств пленок, осажденных на стеклоуглероде, проводили в процессе электровосстановления кислорода в 0,1 M KOH с использованием хлорсеребряного Ag/Ag⁺ (нас. KCl) электрода сравнения. Перед проведением эксперимента по оценке каталитической активности полипорфириновых пленок насыщение рабочего раствора кислородом осуществляли пропуском газа через барботажную трубку в течение 40 мин.

Электронные спектры поглощения (UV-vis спектры)

Электронные спектры поглощения в области 350-900 нм растворов порфиринов и полипорфириновых пленок на ITO-электроде регистрировали на спектрометре Cary 50 (Varian, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электрополимеризацию полипорфириновых пленок проводили в потенциодинамическом режиме с использованием двух скоростей развертки потенциала: 20 и 100 мВ/с. Рассмотрено влияние скорости развертки потенциала осаждения на характеристики полученных полипорфириновых материалов. Процесс осаждения и свойства пленок на основе индивидуальных порфиринов: поли-Fe(III)Cl-5,10,15,20-тетраakis(3-аминофенил)порфина и поли-Mn(III)Cl-5,10,15,20-тетраakis(3-аминофенил)порфина рассмотрен подробно в наших предыдущих работах [37-39]. Образование пленок поли-Mn(III)Cl(3-NH₂Ph)P и поли-Fe(III)Cl(3-NH₂Ph)P происходит преимущественно через амино-группы фенильных колец с включением в состав полипорфирина μ -оксодимерных структур.

Электроосаждение композита на основе двух металлокомплексов: поли-Mn(III)Cl-5,10,15,20-тетраakis(3-аминофенил)порфина и поли-Fe(III)Cl-5,10,15,20-тетраakis(3-аминофенил)порфина – проводили аналогично осаждению пленок на основе индивидуальных порфиринов. Для получения полипорфириновой пленки на основе композита использовали раствор в дихлорметане двух указанных порфиринов эквимолярной концентрации $5 \cdot 10^{-4}$ M.

При осаждении пленок на основе двух металлокомплексов наблюдается существенное изменение ЦВА-кривой от цикла к циклу (рис. 1). Пики

проявляются только на первых трех циклах изменения потенциала. На вольтамперограмме проявляются как особенности хода ЦВА, характерные для индивидуальных порфиринов (рис. 2), так и новые изменения формы ЦВА в интервале потенциалов от 1,25 до 1,75 В и появление нового пика на катодной ветви ЦВА в области 0,2 В (рис. 2).

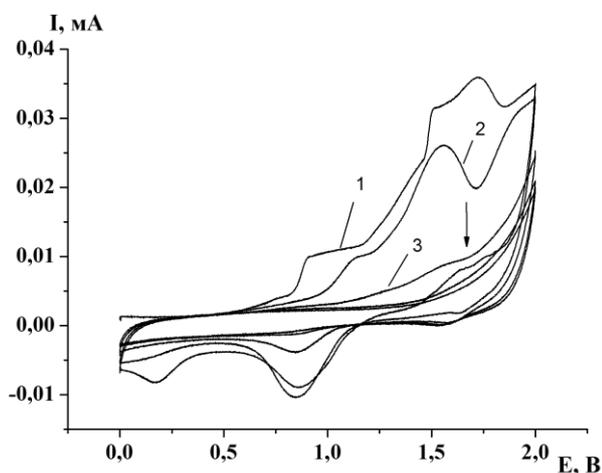


Рис. 1. ЦВА электроосаждения композита на основе поли-Mn(III)Cl-5,10,15,20-тетракис(3-аминофенил)порфина и поли-Fe(III)Cl-5,10,15,20-тетракис(3-аминофенил)порфина из раствора в дихлорметане (1, 2, 3 – номер цикла)

Fig. 1. CV of electrodeposition of a composite based on poly-Mn(III)Cl-5,10,15,20-tetrakis(3-aminophenyl)porphyrin and poly-Fe(III)Cl-5,10,15,20-tetrakis(3-aminophenyl)porphyrin from dichloromethane solution

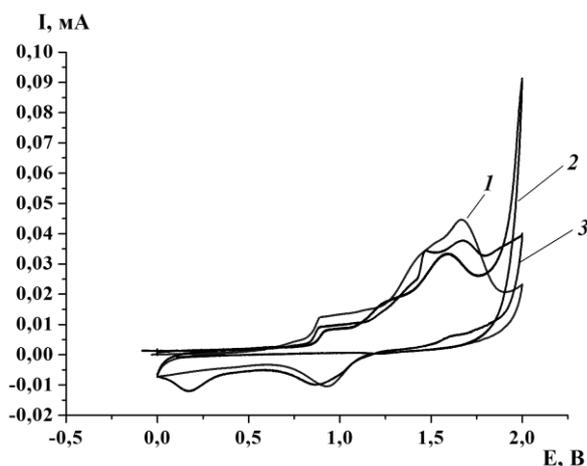


Рис. 2. ЦВА электроосаждения пленок (1-й цикл): 1 - поли-Fe(III)Cl-5,10,15,20-тетракис(3-аминофенил)порфина, 2 - поли-Mn(III)Cl-5,10,15,20-тетракис(3-аминофенил)порфина, 3 - композита на основе поли-Mn(III)Cl-5,10,15,20-тетракис(3-аминофенил)порфина и поли-Fe(III)Cl-5,10,15,20-тетракис(3-аминофенил)порфина из раствора в дихлорметане

Fig. 2. CV of film electrodeposition (1st cycle): 1 is poly-Fe(III)Cl-5,10,15,20-tetrakis(3-aminophenyl)porphyrin, 2 is poly-Mn(III)Cl-5,10,15,20-tetrakis(3-aminophenyl)porphyrin, 3 is composite based on poly-Mn(III)Cl-5,10,15,20-tetrakis(3-aminophenyl)porphyrin and poly-Fe(III)Cl-5,10,15,20-tetrakis(3-aminophenyl)porphyrin from dichloromethane solution

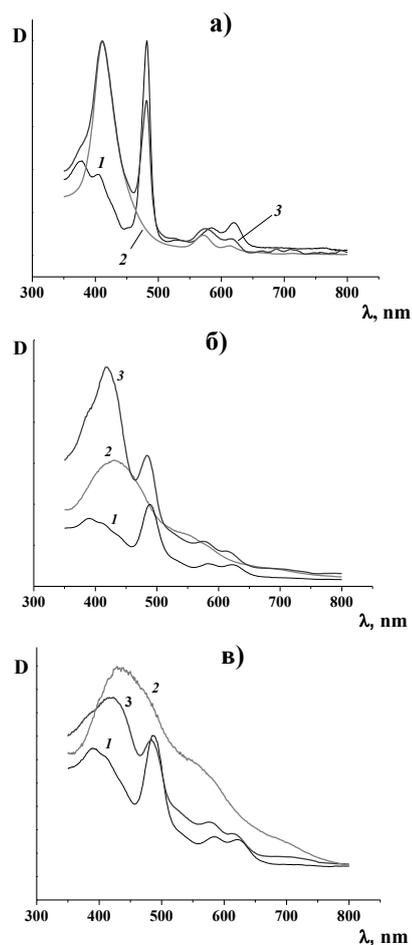


Рис. 3. а) ЭСП растворов в ДХМ; б) - пленок, полученных при скорости развертки потенциала 20 мВ/с; в) пленок, полученных при скорости развертки потенциала 100 мВ/с на основе: Mn(III)ClT(3-NH₂Ph)P (1), Fe(III)ClT(3-NH₂Ph)P (2), эквимолярной смеси Mn(III)ClT(3-NH₂Ph)P + Fe(III)ClT(3-NH₂Ph)P (3). Спектры пленок представлены в одинаковом масштабе

Fig. 3. UV-vis spectra: of solutions in DCM (a); of films obtained at a potential sweep rate of 20 mV/s (b); of films obtained at a potential scan rate of 100 mV/s (c) based on: Mn(III)ClT(3-NH₂Ph)P (1), Fe(III)ClT(3-NH₂Ph)P (2) and an equimolar mixture of Mn(III)ClT(3-NH₂Ph)P + Fe(III)ClT(3-NH₂Ph)P (3). The spectra of the films are presented on the same scale

Для пленок, полученных при разных скоростях развертки потенциала, записаны электронные спектры поглощения. Как показали спектральные исследования (рис. 3 а), сильное взаимодействие между Mn(III)ClT(3-NH₂Ph)P и Fe(III)ClT(3-NH₂Ph)P в растворе ДХМ отсутствует. Полосы на спектре смеси порфиринов не смещены относительно полос в спектре индивидуальных соединений, что позволяет предположить аддитивность спектральных вкладов при исследовании смеси этих двух порфиринов и полипорфириновой пленки на их основе. Наиболее интенсивными полосами на спектрах растворов для Fe(III)ClT(3-NH₂Ph)P является

B2-компонента полосы Core, для Mn(III)CIT(3-NH₂Ph)P — $\pi \rightarrow d$ – полоса переноса заряда.

Спектры пленок (рис. 3 б, в) представлены в одинаковом масштабе, поэтому интенсивности полос Core и $\pi \rightarrow d$ характеризуют толщину пленки и эффективность ее формирования. Для Mn(III)CIT(3-NH₂Ph)P и Fe(III)CIT(3-NH₂Ph)P изменение скорости развертки потенциала от 20 до 100 мВ/с приводит к увеличению интенсивности и сохранению положения полос, что говорит о существенном росте толщины пленки. Для композитной пленки возрастание скорости развертки потенциала приводит к существенному уменьшению интенсивности полосы переноса заряда, а, следовательно, к снижению толщины пленки. Изменение

отношения $I_{\pi \rightarrow d} / I_{B2}$ для композитной пленки свидетельствует об изменении состава композита при увеличении скорости развертки потенциала (табл. 1).

Для пленок наблюдается существенный батохромный сдвиг полосы переноса заряда для Mn(III)CIT(3-NH₂Ph)P (на 7 нм) и B2-компоненты полосы Core для обоих порфиринов (около 21 нм для поли-Fe(III)CIT(3-NH₂Ph)P и около 6 нм для поли-Mn(III)CIT(3-NH₂Ph)P относительно спектров мономеров) (табл. 1). Наблюдаемый эффект может быть объяснен координирующей способностью молекул растворителя и существенным изменением координационного окружения металлоцентра при формировании пленки.

Таблица 1

Спектральные характеристики растворов и пленок Mn(III)CIT(3-NH₂Ph)P и Fe(III)CIT(3-NH₂Ph)P
Table 1. Spectral characteristics of Mn(III)CIT(3-NH₂Ph)P and Fe(III)CIT(3-NH₂Ph)P solutions and films

Объект	Отнесение полос* и их положение ($\lambda_{\max, \text{нм}}$)						$I_{\pi \rightarrow d} / I_{B2}$
	B1	B2	$\pi \rightarrow d$	Q1	Q2	dep	
Растворы в ДХМ							
Fe(III)CIT(3-NH ₂ Ph)P		411		571	615		
Mn(III)CIT(3-NH ₂ Ph)P	378	405	482	484	620		2,64
Fe(III)CIT(3-NH ₂ Ph)P + Mn(III)CIT(3-NH ₂ Ph)P	376	411	482	576	617		0,73
Пленка, полученная из ДХМ при скорости развертки потенциала 20 мВ/с							
Fe(III)CIT(3-NH ₂ Ph)P		431		543		693	
Mn(III)CIT(3-NH ₂ Ph)P	390	411	489	583	622		1,29
Fe(III)CIT(3-NH ₂ Ph)P + Mn(III)CIT(3-NH ₂ Ph)P	388	418	484	575	613	704	0,60
Пленка, полученная из ДХМ при скорости развертки потенциала 100 мВ/с							
Fe(III)CIT(3-NH ₂ Ph)P		431		545		694	
Mn(III)CIT(3-NH ₂ Ph)P	390	410	487	584	622		1,18
Fe(III)CIT(3-NH ₂ Ph)P + Mn(III)CIT(3-NH ₂ Ph)P	388	418	484	576	614	707	0,77

*B1, B2 – компоненты полосы Core; $\pi \rightarrow d$ – полоса переноса заряда Mn(III)CIT(3-NH₂Ph)P; Q1, Q2 – Q-полосы; dep – полоса депротонированной формы металлопорфирина

*B1, B2 are Soret band components; $\pi \rightarrow d$ is the Mn(III)CIT(3-NH₂Ph)P charge transfer band; Q1, Q2 are Q-bands; dep is the band of the deprotonated form of metalloporphyrin

Полученные полипорфириновые пленки были исследованы на наличие каталитических свойств в реакции электрокаталитического восстановления кислорода. Для изучения каталитической активности пленки были получены на электроде из стеклоуглерода со скоростью развертки потенциала 20 мВ/с. Исследование каталитических свойств проводили в насыщенной кислородом щелочной среде.

На рис. 4 представлены вольтамперограммы процесса восстановления кислорода на стеклоуглеродном электроде, поверхность которого покрыта полученными полипорфириновыми пленками (кр. 2, 3, 4). При использовании электродов с пленками потенциал начала процесса электровосстановления кислорода смещается в область положительных

значений по сравнению с процессом на чистом СУ. При использовании пленок гомополимеров смещение потенциала происходит на 40 мВ, при использовании пленки на основе композита – на 110 мВ (рис. 4). Потенциал полуволны пика тока электровосстановления кислорода также смещается в область положительных значений, плотность тока в пике возрастает (рис. 4, табл. 2). Изменения на вольтамперограмме свидетельствуют о протекании каталитического процесса на поверхности полученных пленок. Сопоставление параметров электровосстановления кислорода на различных пленках (табл. 2) позволят построить ряд каталитической активности полипорфиринов: поли-FeCIT(3-NH₂Ph)P < поли-MnCIT(3-NH₂Ph)P < поли-FeCIT(3-NH₂Ph)P+MnCIT(3-NH₂Ph)P. Полученный

ряд активности позволяет утверждать, что среди исследованных порфиринов композит на основе двух металлокомплексов проявляет наибольшую каталитическую активность в реакции электровосстановления кислорода.

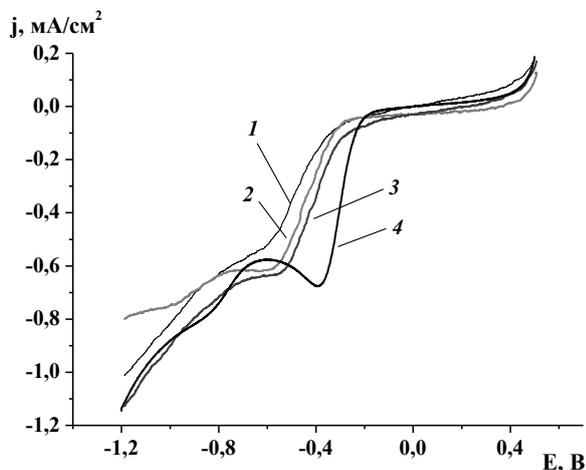


Рис. 4. Вольтамперограммы электровосстановления кислорода в насыщенном кислородом 0,1 М КОН на СУ (1) и на порфириновых катализаторах: Fe(III)CIT(3-NH₂Ph)P (2), Mn(III)CIT(3-NH₂Ph)P (3), Mn(III)CIT(3-NH₂Ph)P + Fe(III)CIT(3-NH₂Ph)P (4)

Fig. 4. Voltammograms of oxygen electroreduction in oxygen-saturated 0.1 M KOH on glassy carbon (1) and on porphyrin catalysts: Fe(III)CIT(3-NH₂Ph)P (2), Mn(III)CIT(3-NH₂Ph)P (3), Mn(III)CIT(3-NH₂Ph)P + Fe(III)CIT(3-NH₂Ph)P (4)

ВЫВОДЫ

Рассмотрено влияние скорости развертки потенциала на процесс формирования пленки на основе индивидуальных порфиринов и на состав композита в случае соосаждения двух металлокомплексов. Для Mn(III)CIT(3-NH₂Ph)P и Fe(III)CIT(3-NH₂Ph)P изменение скорости развертки потенциала от 20 до 100 мВ/с приводит к существенному росту толщины пленки. Для композитной пленки возрастание скорости развертки потенциала приводит к существенному уменьшению толщины пленки и изменению состава композита. Результаты исследования каталитической активности позволяют оценить, что наиболее высокую каталитическую активность проявляет композит на основе двух металлокомплексов по сравнению с

ЛИТЕРАТУРА

1. **Vu H., Goncalves F., Philippe R., Lamouroux E., Corrias M., Kihn Y., Plee D., Kalck P., Serp P.** Bimetallic catalysis on carbon nanotubes for the selective hydrogenation of cinnamaldehyde. *J. Catal.* 2006. V. 240. N 1. P. 18-22. DOI: 10.1016/j.jcat.2006.03.003.

пленками гомополимеров. Данный факт свидетельствует о присутствии синергетического эффекта. Создание композитных катализаторов электрохимическим методом может быть эффективным способом получения высокоэффективных неплатиновых катализаторов, которые могут обеспечить удовлетворительный результат при практическом использовании.

Таблица 2

Параметры процесса электровосстановления кислорода в 0,1 М водном растворе КОН на чистом СУ и на электродах, покрытых электроосажденными полипорфириновыми пленками (E_{init} – потенциал начала процесса электровосстановления кислорода; E_{1/2} – потенциал полуволны; j_p – плотность тока в пике

Table 2. Parameters of the oxygen electroreduction process in a 0.1 M aqueous solution of KOH on pure glassy carbon and on electrodes coated with electrodeposited polyporphyrin films (E_{init} is the potential of the process oxygen electroreduction beginning; E_{1/2} is the half-wave potential; j_p is the current density in the peak

Электродная поверхность	E _{init} , В	E _{1/2} , В	j _p , МА/см ²
Стеклоуглерод	-0,34	-0,46	-0,53
поли-FeCIT(3-NH ₂ Ph)P	-0,30	-0,44	-0,61
поли-MnCIT(3-NH ₂ Ph)P	-0,30	-0,40	-0,63
поли- FeCIT(3-NH ₂ Ph)P+ MnCIT(3-NH ₂ Ph)P	-0,23	-0,30	-0,68

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность проф., д.х.н. А.С. Семейкину (ИГХТУ) за предоставление объектов исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России по государственному заданию № 01201260482.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors are grateful to Prof., Dr. Sc. A.S. Semeikin (ISUCT) for providing the objects of study.

The work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation under the state order No. 01201260482.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

REFERENCES

1. **Vu H., Goncalves F., Philippe R., Lamouroux E., Corrias M., Kihn Y., Plee D., Kalck P., Serp P.** Bimetallic catalysis on carbon nanotubes for the selective hydrogenation of cinnamaldehyde. *J. Catal.* 2006. V. 240. N 1. P. 18-22. DOI: 10.1016/j.jcat.2006.03.003.

- Zhang Y.J., Maroto-Valiente A., Rodriguez-Ramos I., Xin Q., Guerrero-Ruiz A. Synthesis and characterization of carbon black supported Pt–Ru alloy as a model catalyst for fuel cells. *Catal. Today*. 2004. V. 93. P. 619-626. DOI: 10.1016/j.cattod.2004.06.017.
- Zhang B.W., Sheng T., Wang Y.X., Qu X.M., Zhang J.M., Zhang Z.C., Liao H.G., Zhu F.C., Dou S.X., Jiang Y.X., Sun S.G. Platinum–cobalt bimetallic nanoparticles with Pt skin for electro-oxidation of ethanol. *ACS Catal.* 2017. V. 7. P. 892-895. DOI: 10.1021/acscatal.6b03021.
- Diao W., Tengco J.M.M., Regalbuto J.R., Monnier J.R. Preparation and characterization of Pt–Ru bimetallic catalysts synthesized by electroless deposition methods. *ACS Catal.* 2015. V. 5. N 9. P. 5123-5134. DOI: 10.1021/acscatal.5b01011.
- Wang C., Chi M., Li D., Van Der Vliet D., Wang G., Lin Q., Mitchell J.F., More K.L., Markovic N.M., Stamenkovic V.R. Synthesis of homogeneous Pt-bimetallic nanoparticles as highly efficient electrocatalysts. *ACS Catal.* 2011. V. 1. N 10. P. 1355-1359. DOI: 10.1021/cs200328z.
- Deng W., Kang T., Liu H., Zhang J., Wang N., Lu N., Ma Y., Umar A., Guo Z. Potassium hydroxide activated and nitrogen doped graphene with enhanced supercapacitive behavior. *Sci. Adv. Mater.* 2018. V. 10. N 7. P. 937-949. DOI: 10.1166/sam.2018.3279.
- Zhang L., Yu W., Han C., Guo J., Zhang Q., Xie H., Sun Z., Shao Q., Guo X., Hao L., Zheng Y., Guo Z. Large scaled synthesis of heterostructured electrospun TiO₂/SnO₂ nanofibers with an enhanced photocatalytic activity. *J. Electrochem. Soc.* 2017. V. 164. N 9. P. H651-H656. DOI: 10.1149/2.1531709jes.
- Song B., Wang T., Sun H., Shao Q., Zhao J., Song K., Hao L., Wang L., Guo Z. Two-step hydrothermally synthesized carbon nanodots/WO₃ photocatalysts with enhanced photocatalytic performance. *Dalton Trans.* 2017. V. 46. P. 15769-15777. DOI: 10.1039/C7DT03003G.
- Novoselov K.S., Fal'ko V.I., Colombo L., Gellert P.R., Schwab M.G., Kim K. A roadmap for grapheme. *Nature*. 2012. V. 490. P. 192-200. DOI: 10.1038/nature11458.
- Zhu Y., Murali S., Cai W., LiX., Suk J.W., Potts J.R., Ruoff R.S. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Adv. Mater.* 2010. V. 22. P. 3906-3924. DOI: 10.1002/adma.201001068.
- Wang M., Torbensen K., Salvatore D., Ren Sh., Joulié D., Dumoulin F., Mendoza D., Lassalle-Kaiser B., İçi U., Berlinguette C.P., Robert M. CO₂ electrochemical catalytic reduction with a highly active cobalt phthalocyanine. *Nat. Commun.* 2019. V. 10. P. 3602. DOI: 10.1038/s41467-019-11542-w.
- Gonglach S., Paul S., Haas M., Pillwein F., Sreejith S.S., Barman S., De R., Müllegger S., Gerschel P., Apfel U.-P., Coskun H., Aljabour A., Stadler P., Schöffberger W., Roy S. Molecular cobalt corrole complex for the heterogeneous electrocatalytic reduction of carbon dioxide. *Nat. Commun.* 2019. V. 10. P. 3864. DOI: 10.1038/s41467-019-11868-5.
- Wang Y.R., Huang Q., He C.T., Chen Y., Liu J., Shen F.-C., Lan Y.-Q. Oriented electron transmission in polyoxometalate-metalloporphyrin organic framework for highly selective electroreduction of CO₂. *Nat. Commun.* 2018. V. 9. P. 4466. DOI: 10.1038/s41467-018-06938-z.
- Kobayashi N., Nishiyama Y. Catalytic electroreduction of molecular oxygen at glassy carbon electrodes with immobilized iron porphyrins containing zero, one, or four amino groups. *J. Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem.* 1984. V. 181. N 1-2. P. 107-117. DOI: 10.1016/0368-1874(84)83623-0.
- Zhang Y.J., Maroto-Valiente A., Rodriguez-Ramos I., Xin Q., Guerrero-Ruiz A. Synthesis and characterization of carbon black supported Pt–Ru alloy as a model catalyst for fuel cells. *Catal. Today*. 2004. V. 93. P. 619-626. DOI: 10.1016/j.cattod.2004.06.017.
- Zhang B.W., Sheng T., Wang Y.X., Qu X.M., Zhang J.M., Zhang Z.C., Liao H.G., Zhu F.C., Dou S.X., Jiang Y.X., Sun S.G. Platinum–cobalt bimetallic nanoparticles with Pt skin for electro-oxidation of ethanol. *ACS Catal.* 2017. V. 7. P. 892-895. DOI: 10.1021/acscatal.6b03021.
- Diao W., Tengco J.M.M., Regalbuto J.R., Monnier J.R. Preparation and characterization of Pt–Ru bimetallic catalysts synthesized by electroless deposition methods. *ACS Catal.* 2015. V. 5. N 9. P. 5123-5134. DOI: 10.1021/acscatal.5b01011.
- Wang C., Chi M., Li D., Van Der Vliet D., Wang G., Lin Q., Mitchell J.F., More K.L., Markovic N.M., Stamenkovic V.R. Synthesis of homogeneous Pt-bimetallic nanoparticles as highly efficient electrocatalysts. *ACS Catal.* 2011. V. 1. N 10. P. 1355-1359. DOI: 10.1021/cs200328z.
- Deng W., Kang T., Liu H., Zhang J., Wang N., Lu N., Ma Y., Umar A., Guo Z. Potassium hydroxide activated and nitrogen doped graphene with enhanced supercapacitive behavior. *Sci. Adv. Mater.* 2018. V. 10. N 7. P. 937-949. DOI: 10.1166/sam.2018.3279.
- Zhang L., Yu W., Han C., Guo J., Zhang Q., Xie H., Sun Z., Shao Q., Guo X., Hao L., Zheng Y., Guo Z. Large scaled synthesis of heterostructured electrospun TiO₂/SnO₂ nanofibers with an enhanced photocatalytic activity. *J. Electrochem. Soc.* 2017. V. 164. N 9. P. H651-H656. DOI: 10.1149/2.1531709jes.
- Song B., Wang T., Sun H., Shao Q., Zhao J., Song K., Hao L., Wang L., Guo Z. Two-step hydrothermally synthesized carbon nanodots/WO₃ photocatalysts with enhanced photocatalytic performance. *Dalton Trans.* 2017. V. 46. P. 15769-15777. DOI: 10.1039/C7DT03003G.
- Novoselov K.S., Fal'ko V.I., Colombo L., Gellert P.R., Schwab M.G., Kim K. A roadmap for grapheme. *Nature*. 2012. V. 490. P. 192-200. DOI: 10.1038/nature11458.
- Zhu Y., Murali S., Cai W., LiX., Suk J.W., Potts J.R., Ruoff R.S. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Adv. Mater.* 2010. V. 22. P. 3906-3924. DOI: 10.1002/adma.201001068.
- Wang M., Torbensen K., Salvatore D., Ren Sh., Joulié D., Dumoulin F., Mendoza D., Lassalle-Kaiser B., İçi U., Berlinguette C.P., Robert M. CO₂ electrochemical catalytic reduction with a highly active cobalt phthalocyanine. *Nat. Commun.* 2019. V. 10. P. 3602. DOI: 10.1038/s41467-019-11542-w.
- Gonglach S., Paul S., Haas M., Pillwein F., Sreejith S.S., Barman S., De R., Müllegger S., Gerschel P., Apfel U.-P., Coskun H., Aljabour A., Stadler P., Schöffberger W., Roy S. Molecular cobalt corrole complex for the heterogeneous electrocatalytic reduction of carbon dioxide. *Nat. Commun.* 2019. V. 10. P. 3864. DOI: 10.1038/s41467-019-11868-5.
- Wang Y.R., Huang Q., He C.T., Chen Y., Liu J., Shen F.-C., Lan Y.-Q. Oriented electron transmission in polyoxometalate-metalloporphyrin organic framework for highly selective electroreduction of CO₂. *Nat. Commun.* 2018. V. 9. P. 4466. DOI: 10.1038/s41467-018-06938-z.
- Kobayashi N., Nishiyama Y. Catalytic electroreduction of molecular oxygen at glassy carbon electrodes with immobilized iron porphyrins containing zero, one, or four amino groups. *J. Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem.* 1984. V. 181. N 1-2. P. 107-117. DOI: 10.1016/0368-1874(84)83623-0.

15. **Belova A.I., Kwabi D.G., Yashina L.V., Shao-Horn Y., Itkis D.M.** Mechanism of oxygen reduction in aprotic Li–Air batteries: the role of carbon electrode surface structure. *J. Phys. Chem. C*. 2017. V. 121. P. 1569-1577. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b12221.
16. **Тесакова М.В., Носков А.В., Базанов М.И., Березина Н.М., Парфенюк В.И.** Кинетические параметры процесса электровосстановления кислорода на углеграфитовом электроде, активированном производными тетрафенилпорфина. *Журн. физ. химии*. 2012. Т. 86. №1. С. 13-17.
17. **Носков А.В., Тесакова М.В., Попов И.А., Парфенюк В.И.** Кинетика реакции электровосстановления кислорода на вращающемся электроде, активированном производными тетрафенилпорфина. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2011. Т. 54. Вып. 12. С. 51-54.
18. **Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Koifman O.I., Parfenyuk V.I.** Poly-porphyrin electrocatalytic films obtained via new superoxide-assisted electrochemical deposition method. *Electrochem. Commun.* 2017. V. 83. P. 28-32. DOI: 10.1016/j.elecom.2017.08.016.
19. **Jasinski R.** A new fuel cell cathode catalyst. *Nature*. 1964. V. 201. P. 1212-1213. DOI: 10.1038/2011212a0.
20. **Buttry D.A., Anson F.C.** New strategies for electrocatalysis at polymer-coated electrodes. Reduction of dioxygen by cobalt porphyrins immobilized in Nafion coatings on graphite electrodes. *J. Am. Chem. Soc.* 1984. V. 106. P. 59-64. DOI: 10.1021/ja00313a013.
21. **Березина Н.М., Minh D.N., Базанов М.И., Семейкин А.С., Максимова А.А.** Синтез и электрохимические свойства Fe (III)-этиопорфина II и его 5,15-бис(пирид-3-ил)-производного. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 2. С. 29-34. DOI: 10.6060/tcct.20186102.5652.
22. **Парфенюк В.И., Коифман О.И.** Макрогетероциклические соединения – ключевое звено в создании новых функциональных материалов и молекулярных устройств. *Макрогетероциклы*. 2020. Т. 13. № 4. С. 373-378. DOI: 10.6060/mhc200814k.
23. **Kasemthaveechok S., Fabre B., Loget G., Gramage-Doria R.** Remote ion-pair interactions in Fe-porphyrin-based molecular catalysts for the hydrogen evolution reaction. *Catal. Sci. Technol.* 2019. V. 9. P. 1301-1308. DOI: 10.1039/C8CY02164C.
24. **Wang L., Zhang Z., Li M., Li Q., Wang B., Wang S., Zhou H., Mao B.** Surface engineering of porphyrin coordination on a carbon nanotube for efficient hydrogen evolution. *Chem. Cat. Chem.* 2020. V. 12. P. 2469-2477. DOI: 10.1002/cctc.202000104.
25. **Davethu P.A., de Visse S.P.** CO₂ reduction on an iron-porphyrin center: a computational study. *J. Phys. Chem. A*. 2019. V. 123. N 30. P. 6527-6535. DOI: 10.1021/acs.jpca.9b05102.
26. **Zhou X., Ji H.** Manganese porphyrin immobilized on montmorillonite: a highly efficient and reusable catalyst for the aerobic epoxidation of olefins under ambient conditions. *J. Porphy. Phthal.* 2012. V. 16. N 9. P. 1032-1039. DOI: 10.1142/S1088424612500721.
27. **Ucoski G.M., Nunes F.S., Defreitas-Silva G., Idemori Y.M., Nakagaki S.** Metalloporphyrins immobilized on silica-coated Fe₃O₄ nanoparticles: Magnetically recoverable catalysts for the oxidation of organic substrates. *Appl. Catal. A: Gen.* 2013. V. 459. N 24. P. 121-130. DOI: 10.1016/j.apcata.2013.03.012.
28. **Sun C., Hu B., Liu Z.** Efficient and ecofriendly options for the chemoselective oxidation of alkenes using manganese porphyrin and dioxygen. *Chem. Eng. J.* 2013. V. 232. P. 96-103. DOI: 10.1016/j.cej.2013.07.067.
15. **Belova A.I., Kwabi D.G., Yashina L.V., Shao-Horn Y., Itkis D.M.** Mechanism of oxygen reduction in aprotic Li–Air batteries: the role of carbon electrode surface structure. *J. Phys. Chem. C*. 2017. V. 121. P. 1569-1577. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b12221.
16. **Tesakova M.V., Noskov A.V., Parfenyuk V.I., Bazanov M.I., Berezina N.M.** Kinetic parameters of the electroreduction of oxygen on a graphitized carbon electrode activated by tetrakis(4-methoxyphenyl)porphyrin and its cobalt complexes. *Russ. J. Phys. Ch. A*. 2012. V. 86. N 1. P. 9-13. DOI: 10.1134/S0036024411120326.
17. **Noskov A.V., Tesakova M.V., Popov I.A., Parfenyuk V.I.** Kinetics of oxygen electroreduction reaction on rotating electrode activated by derivatives of tetraphenylporphyrin. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2011. V. 54. N 12. P. 55-58 (in Russian).
18. **Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Koifman O.I., Parfenyuk V.I.** Poly-porphyrin electrocatalytic films obtained via new superoxide-assisted electrochemical deposition method. *Electrochem. Commun.* 2017. V. 83. P. 28-32. DOI: 10.1016/j.elecom.2017.08.016.
19. **Jasinski R.** A new fuel cell cathode catalyst. *Nature*. 1964. V. 201. P. 1212-1213. DOI: 10.1038/2011212a0.
20. **Buttry D.A., Anson F.C.** New strategies for electrocatalysis at polymer-coated electrodes. Reduction of dioxygen by cobalt porphyrins immobilized in Nafion coatings on graphite electrodes. *J. Am. Chem. Soc.* 1984. V. 106. P. 59-64. DOI: 10.1021/ja00313a013.
21. **Berezina N.M., Do Ngoc Minh, Bazanov M.I., Semeikin A.S., Maksimova A.A.** Synthesis and electrochemical characteristics of Fe (III)-etio porphyrin II and its 5,15-bis(pyrid-3-yl) derivative. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2018. V. 61. N 2. P. 29-34. DOI: 10.6060/tcct.20186102.5652.
22. **Parfenyuk V.I., Koifman O.I.** Macroheterocyclic compounds - a key building block in new functional materials and molecular devices. *Macroheterocycles*. 2020. V. 13. N 4. P. 373-378 (in Russian). DOI: 10.6060/mhc200814k.
23. **Kasemthaveechok S., Fabre B., Loget G., Gramage-Doria R.** Remote ion-pair interactions in Fe-porphyrin-based molecular catalysts for the hydrogen evolution reaction. *Catal. Sci. Technol.* 2019. V. 9. P. 1301-1308. DOI: 10.1039/C8CY02164C.
24. **Wang L., Zhang Z., Li M., Li Q., Wang B., Wang S., Zhou H., Mao B.** Surface engineering of porphyrin coordination on a carbon nanotube for efficient hydrogen evolution. *Chem. Cat. Chem.* 2020. V. 12. P. 2469-2477. DOI: 10.1002/cctc.202000104.
25. **Davethu P.A., de Visse S.P.** CO₂ reduction on an iron-porphyrin center: a computational study. *J. Phys. Chem. A*. 2019. V. 123. N 30. P. 6527-6535. DOI: 10.1021/acs.jpca.9b05102.
26. **Zhou X., Ji H.** Manganese porphyrin immobilized on montmorillonite: a highly efficient and reusable catalyst for the aerobic epoxidation of olefins under ambient conditions. *J. Porphy. Phthal.* 2012. V. 16. N 9. P. 1032-1039. DOI: 10.1142/S1088424612500721.
27. **Ucoski G.M., Nunes F.S., Defreitas-Silva G., Idemori Y.M., Nakagaki S.** Metalloporphyrins immobilized on silica-coated Fe₃O₄ nanoparticles: Magnetically recoverable catalysts for the oxidation of organic substrates. *Appl. Catal. A: Gen.* 2013. V. 459. N 24. P. 121-130. DOI: 10.1016/j.apcata.2013.03.012.
28. **Sun C., Hu B., Liu Z.** Efficient and ecofriendly options for the chemoselective oxidation of alkenes using manganese porphyrin and dioxygen. *Chem. Eng. J.* 2013. V. 232. P. 96-103. DOI: 10.1016/j.cej.2013.07.067.

29. **Tesakova M.V., Lutovac M., Parfenyuk V.I.** Electrodeposition of catalytically active polyporphyrin films of metal complexes of amino-substituted tetraphenylporphyrins. *J. Porphyr. Phthal.* 2018. V. 22. P. 1047-1053. DOI: 10.1142/S108842461850102X.
30. **Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I.** Superoxide-assisted electrochemical deposition of Mn-aminophenyl porphyrins: Process characteristics and properties of the films. *Electroch. Acta.* 2018. V. 292. P. 256-267. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.09.127.
31. **Tesakova M.V., Koifman O.I., Parfenyuk V.I.** Electropolymerization of poly-5,10,15,20-tetrakis(p-aminophenyl)porphyrin in different deposition modes and solvents. *J. Porphyr. Phthal.* 2018. V. 22. P. 632-639. DOI: 10.1142/S1088424618500864.
32. **Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I.** Highly conductive polyporphyrin films obtained by superoxide-assisted electropolymerization of para – aminophenyl porphyrin. *Mater. Chem. Phys.* 2020. V. 241. P. 122394. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.122394.
33. **Semeikin A.S., Koifman O.I., Berezin B.D.** Synthesis of tetraphenylporphyrins with active groups in the phenyl rings. 1. Preparation of tetrakis(4-aminophenyl)porphyrin. *Chem. Heterocycl. Compd.* 1982. V. 18. P. 1046-1047. DOI: 10.1007/BF00503191.
34. **Семейкин А.С., Койфман О.И., Березин Б.Д.** Синтез тетра(нитрофенил)порфинов и их восстановление до тетра(аминофенил)порфинов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 1985. Т. 28. Вып. 11. С. 47-51.
35. **Сальникова М.А., Любимова Т.В., Глазунов А.В., Сырбу С.А., Семейкин А.С.** Фенилзамещенные порфирины. 5. Ацилирование аминофенилпорфиринов. *Макрогетероциклы.* 2014. Т. 7. №3. С. 249-255. DOI: 10.6060/mhc140510s.
36. **Adler A.D., Longo F.R., Kampas F., Kim J.** On the preparation of metalloporphyrins. *J. Inorg. Nuc. Chem.* 1970. V. 32. N 7. P. 2443-2445. DOI: 10.1016/0022-1902(70)80535-8.
37. **Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Tesakova M.V., Semeikin A.S., Parfenyuk V.I.** Solvent and electrode influence on electrochemical forming of poly-Fe(III)-aminophenylporphyrin films. *J. Porphyr. Phthal.* 2017. V. 21. P. 555-567. DOI: 10.1142/S1088424617500559.
38. **Тесакова М.В., Балмасов А.В., Парфенюк В.И.** Физико-химические свойства полипорфириновых пленок на основе марганцевого комплекса амино-замещенного тетрафенилпорфина. *Перспектив. материалы.* 2019. № 5. С. 50-60.
39. **Парфенюк В.И., Тесакова М.В., Чуловская С.А., Кузьмин С.М.** Электроосаждение и характеристика полипорфириновых пленок на основе Mn-комплексов аминозамещенных тетрафенилпорфинов. *Макрогетероциклы.* 2019. Т. 12. № 2. С. 154-164. DOI: 10.6060/mhc190232p.
29. **Tesakova M.V., Lutovac M., Parfenyuk V.I.** Electrodeposition of catalytically active polyporphyrin films of metal complexes of amino-substituted tetraphenylporphyrins. *J. Porphyr. Phthal.* 2018. V. 22. P. 1047-1053. DOI: 10.1142/S108842461850102X.
30. **Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I.** Superoxide-assisted electrochemical deposition of Mn-aminophenyl porphyrins: Process characteristics and properties of the films. *Electroch. Acta.* 2018. V. 292. P. 256-267. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.09.127.
31. **Tesakova M.V., Koifman O.I., Parfenyuk V.I.** Electropolymerization of poly-5,10,15,20-tetrakis(p-aminophenyl)porphyrin in different deposition modes and solvents. *J. Porphyr. Phthal.* 2018. V. 22. P. 632-639. DOI: 10.1142/S1088424618500864.
32. **Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I.** Highly conductive polyporphyrin films obtained by superoxide-assisted electropolymerization of para – aminophenyl porphyrin. *Mater. Chem. Phys.* 2020. V. 241. P. 122394. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.122394.
33. **Semeikin A.S., Koifman O.I., Berezin B.D.** Synthesis of tetraphenylporphyrins with active groups in the phenyl rings. 1. Preparation of tetrakis(4-aminophenyl)porphyrin. *Chem. Heterocycl. Compd.* 1982. V. 18. P. 1046-1047. DOI: 10.1007/BF00503191.
34. **Semeikin A.S., Koifman O.I., Berezin B.D.** Synthesis of tetra(nitrophenyl)porphyrins and their reduction to tetra(aminophenyl)porphyrins. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 1985. V. 28. N 11. P. 47-51 (in Russian).
35. **Salnikova M.A., Lubimova T.V., Glazunov A.V., Syrbu S.A., Semeikin A.S.** Phenyl substituted porphyrins. Part 5. Acylation of aminophenylporphyrins. *Macroheterocycles.* 2014. V. 7. N 3. P. 249-255 (in Russian). DOI: 10.6060/mhc140510s.
36. **Adler A.D., Longo F.R., Kampas F., Kim J.** On the preparation of metalloporphyrins. *J. Inorg. Nuc. Chem.* 1970. V. 32. N 7. P. 2443-2445. DOI: 10.1016/0022-1902(70)80535-8.
37. **Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Tesakova M.V., Semeikin A.S., Parfenyuk V.I.** Solvent and electrode influence on electrochemical forming of poly-Fe(III)-aminophenylporphyrin films. *J. Porphyr. Phthal.* 2017. V. 21. P. 555-567. DOI: 10.1142/S1088424617500559.
38. **Tesakova M.V., Balmasov A.V., Parfenyuk V.I.** Physical and chemical properties of polyporphyrin films based on the Mn complexes of amino-substituted tetraphenylporphyrin. *Inorg. Mater. App. Res.* 2019. V. 10. N 5. P. 1164-1170. DOI: 10.1134/S2075113319050319.
39. **Parfenyuk V.I., Tesakova M.V., Chulovskaya S.A., Kuzmin S.M.** Electrodeposition and characterization of polyporphyrin films based on Mn complexes of amino substituted tetraphenylporphyrins. *Macroheterocycles.* 2019. V. 12. N 2. P. 154-164 (in Russian). DOI: 10.6060/mhc190232p.

Поступила в редакцию 22.11.2021

Принята к опубликованию 30.03.2022

Received 22.11.2021

Accepted 30.03.2022