

УДК 543.253:541.128.13

**ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ  
ЦИСТЕИНА НА ЭЛЕКТРОДЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ  
САМООРГАНИЗУЮЩИМСЯ МОНОСЛОЕМ  
4-МЕРКАПТОПИРИДИНА С ФТАЛОЦИАНИНОМ ЖЕЛЕЗА(II)**

*Л.Г. Шайдарова, А.В. Гедмина, М.Л. Артамонова,  
И.А. Челнокова, Г.К. Будников*

**Аннотация**

Модифицированный электрод на основе фталоцианина железа(II), иммобилизованного на самоорганизующемся монослое 4-меркаптопиридина на золотой поверхности, проявляет каталитическую активность при электроокислении цистеина. По сравнению с электродом, не содержащим металлокомплекс, наблюдается уменьшение перенапряжения и многократное увеличение тока окисления аминокислоты. Найдены рабочие условия модифицирования электрода и получения максимального каталитического тока. Разработан способ вольтамперометрического определения и амперометрического детектирования цистеина на этом композитном электроде в стационарных условиях и в условиях проточно-инжекционного анализа. Линейная зависимость величины тока от концентрации цистеина наблюдается до  $5 \cdot 10^{-6}$  М в стационарных условиях и до  $1 \cdot 10^{-6}$  моль/л в проточных условиях.

**Ключевые слова:** химически модифицированные электроды, самоорганизующийся монослой 4-меркаптопиридина, фталоцианин железа(II), электрокатализ, вольтамперометрическое определение цистеина.

**Введение**

Металлофталоцианины (МРС) принадлежат к классу макроциклических комплексов переходных металлов и широко используются при изготовлении химически модифицированных электродов (ХМЭ) и разработке электрохимических сенсоров [1–4], фотоэлементов [5, 6], а также находят применение в молекулярной электронике [7].

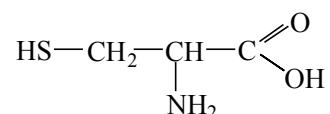
ХМЭ на основе МРС привлекают внимание исследователей, поскольку эти макроциклические комплексы металлов катализируют большой круг многостадийных электрохимических реакций [1–4, 8].

В последнее время при создании электрохимических сенсоров, функционирующих на основе принципов электрокатализа, используют следующие способы иммобилизации МРС: адсорбция, включение в угольную пасту [8], получение полимерной металлокомплексной пленки из водорастворимых и водонерастворимых МРС [9, 10], включение металлокомплекса в электронпроводящую полимерную пленку из полианилина в качестве допирующего агента [11], а также формирование самоорганизующихся монослоев металлофталоцианиновых комплексов [12, 13].

В литературе описаны два основных способа получения самоорганизующихся монослоев МРС. В первом случае связывание МРС с золотой поверхностью происходит через тиольные группы металлокомплекса с образованием стабильных пленок самоорганизующихся слоев [12–15]. Такой монослой высокоориентированных молекул формируется спонтанно при погружении электрода в раствор, содержащий тиол-замещенный макроцикл металлофталоцианина. К недостаткам данного способа модификации можно отнести то, что процедура синтеза тиол-производных металлофталоцианинов достаточно трудоемкая, требующая применения токсичных химических реагентов. Вторым способом заключается в аксиальном взаимодействии макромолекулы МРС с самоорганизующимся монослоем 4-меркаптопиридина на золотой поверхности [16–19]. Этот способ формирования самоорганизующихся монослоев отличается простотой исполнения, хорошей воспроизводимостью, позволяющая получать высокоориентированные ультратонкие пленки на поверхности металлического электрода (серебряного, золотого, платинового) [20, 21].

Удобным субстратом для изучения механизма электрокатализа на электродах, модифицированных МРС, является цистеин, так как при его электрохимическом превращении отсутствуют побочные реакции и активные свободные радикалы, которые могли бы вызвать необратимые изменения в органической части металлокомплекса-модификатора [22].

Цистеин – это серосодержащая аминокислота (2-амино-3-меркапто-пропионовая кислота) со следующей структурной формулой:

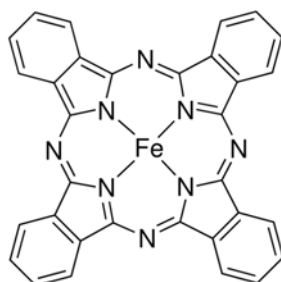


В настоящей работе исследованы каталитические свойства монослойного комплекса металлофталоцианина железа(II), иммобилизованного на самоорганизующемся монослоем 4-меркаптопиридина, нанесенного на золотую поверхность, при электроокислении цистеина в стационарных и проточных условиях.

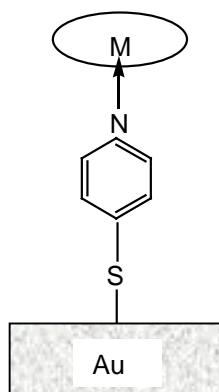
### 1. Экспериментальная часть

Циклические вольтамперограммы регистрировали с помощью вольтамперометрического анализатора Экотест-ВА (ООО «ЭКОНИК-ЭКСПЕРТ», Россия) с трехэлектродной ячейкой. В качестве индикаторного электрода применяли электрод из стеклоглерода (СУ) с рабочей поверхностью  $0.03 \text{ см}^2$ , покрытый электроосажденным золотом (Au-СУ), ХМЭ на основе Au-СУ с самоорганизующимся монослоем 4-меркаптопиридина (МРуг-Au-СУ) и ХМЭ на основе Au-СУ с монослоем 4-меркаптопиридина и иммобилизованным монослоем фталоцианина железа(II) (FePc-МРуг-Au-СУ). Электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод, вспомогательным – платиновая проволока. Регистрацию циклических вольтамперограмм проводили при  $\nu$  20 мВ/с. Для установления природы предельного тока и некоторых кинетических параметров окисления изучали зависимость величины регистрируемого тока от скорости наложения потенциала ( $\nu$ ) в диапазоне от 10 до 100 мВ/с.

Золото осаждали на поверхность стеклоуглерода из водного раствора  $\text{HAuCl}_4$  за счет электростатического взаимодействия. Затем электрод Au-CU промывали дистиллированной водой и помещали на 2 мин в раствор, содержащий 30%-ный  $\text{H}_2\text{O}_2$  и концентрированную кислоту  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 3 (V/V)), после чего еще раз тщательно промывали дистиллированной водой. Подготовленную поверхность электрода Au-CU ополаскивали этиловым спиртом и погружали в спиртовый раствор, содержащий  $1 \cdot 10^{-3}$  М МРуг, на 1 ч при комнатной температуре. Затем полученный электрод МРуг-Au-CU выдерживали в течение 4 ч при комнатной температуре в растворе тетрагидрофурана (ТГФ), содержащем  $1 \cdot 10^{-3}$  М фталоцианина железа (FePc) (марки «ч.» фирмы Aldrich) со следующей структурной формулой:



По истечению этого времени электрод FePc-МРуг-Au-CU ополаскивали раствором ТГФ и высушивали. Формирование монослоев металлофталоцианиновых комплексов происходит за счет аксиального взаимодействия металлокомплекса с молекулами 4-меркаптопиридина, самоориентированного на золотой поверхности. Схематически полученный электрод FePc-МРуг-Au-CU можно изобразить следующим образом:



Последней стадией получения правильно-ориентированного самоорганизующегося монослоя FePc на поверхности электрода МРуг-Au-CU является потенциодинамический электролиз, в результате которого удаляются адсорбированные на поверхности ХМЭ или дезориентированные неупорядоченные метастабильные молекулы МРс [23, 24]. Для этого ХМЭ переносили в электрохимическую ячейку и проводили циклирование потенциала в области от  $-0.2$  В до  $+0.7$  В в буферном растворе с pH 4.01 до получения воспроизводимой вольтамперограммы.

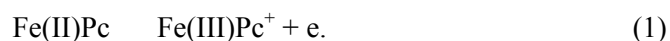
Поверхностную концентрацию медиатора ( $\Gamma$ ) на поверхности СУ определяли по площади пика при  $E + 0.20$  В на катодной ветви циклической вольтамперограммы, полученной на электроде FePc-MPug-Au-SU.

Стандартный раствор цистеина с концентрацией  $5 \cdot 10^{-3}$  М готовили растворением его точной навески. Серии растворов меньших концентраций получали разбавлением исходных растворов непосредственно перед измерениями. Для обеспечения электрической проводимости в качестве фонового электролита использовали буферный раствор с pH 4.01. Значение pH контролировали на pH-метре типа pH-150.

Измерения в условиях проточно-инжекционного анализа (ПИА) проводили на установке, включающей перистальтический насос, инжектор, проточную электрохимическую ячейку и регистрирующее устройство [25]. Подачу и слив растворов осуществляли по проточным коммуникациям, изготовленным из силиконовых трубок с внутренним диаметром 2.0 мм. Инжекцию осуществляли микрошприцем через уплотнительную мембрану.

## 2. Результаты и их обсуждение

Вольтамперограмма, полученная на электроде Au-SU на фоне буферного раствора с pH 4.01, представлена на рис. 1, *a*. На анодной ветви этой циклической вольтамперограммы, наблюдается небольшой максимум тока при  $E_p 0.55$  В, который связан с окислением наноразмерных оксо-частиц золота [26] (рис. 1, *a*). На вольтамперной кривой, полученной на электроде MPug-Au-SU на фоне буферного раствора с pH 4.01, четко выраженные катодные или анодные пики отсутствуют (рис. 1, *b*), что связано с формированием самоадсорбирующегося на золотой поверхности монослоя MPug и, как следствие, с экранированием электрохимически активных центров на поверхности частиц золота. На циклической вольтамперограмме, полученной на электроде FePc-MPug-Au-SU на фоне буферного раствора с pH 4.01, регистрируется одна четко выраженная пара катодно-анодных пиков. На анодной ветви этой вольтамперограммы наблюдаемый пик при  $E 0.50$  В (рис. 1, *в*), который относится к окислению металло-комплекса  $Fe^{(II)}Pc$  по схеме [27]:



На катодной ветви этой циклической вольтамперограммы при  $E 0.28$  В наблюдается обратный катодный пик, соответствующий восстановлению  $Fe^{(III)}Pc^+$  до  $Fe^{(II)}Pc$ . Полученный ХМЭ отличается высокой химической и электрохимической устойчивостью, о чем свидетельствует хорошая воспроизводимость циклических вольтамперограмм, полученных на фоне буферного раствора pH 4.01 в течение месяца.

**Расчет поверхностной концентрации осажденного медиатора.** Поверхностную концентрацию медиатора на поверхности ХМЭ оценивали как отношение количества молей редокс-центров монослоя FePc-MPug-Au-SU к геометрической площади поверхности электрода. Расчет величины  $\Gamma$  проводили по формуле  $\Gamma = Q / nFA$ , где  $Q$  – заряд (Кл),  $n$  – число электронов,  $F$  – число Фарадея (96500 Кл/моль),  $A$  – площадь поверхности рабочего электрода. В свою

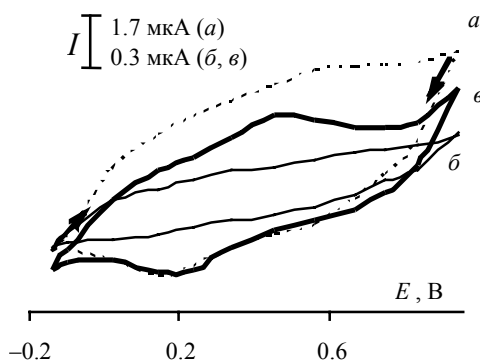


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы, полученные на электродах Au-CU (а), МРуг-Au-CU (б) и FePs-MРуг-Au-CU (в) на фоне буферного раствора с pH 4.01 при  $\nu$  20 мВ/с

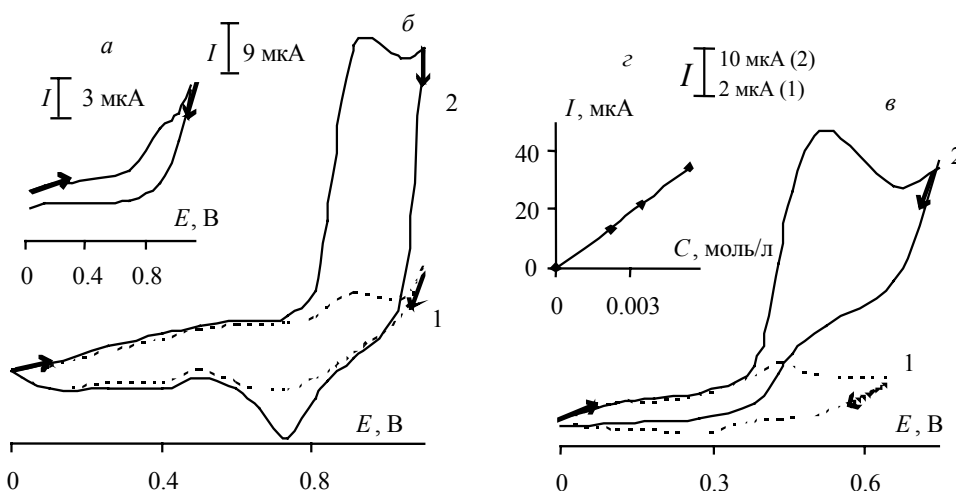


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы, полученные при окислении  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л цистеина на CU (а) и на электродах Au-CU (б) и FePs-MРуг-Au-CU (в) в отсутствие (1) и в присутствии цистеина (2) ( $c$   $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л) на фоне буферного раствора с pH 4.01 при  $\nu$  20 мВ/с, (з) зависимость тока пика окисления цистеина от его концентрации

очередь, величину  $Q$  рассчитывали по формуле  $Q = S/\nu$ , где  $S$  – площадь под катодным пиком при  $E + 0.28$  В, а  $\nu$  – скорость развертки потенциала.

Так, площадь под катодным пиком при  $E + 0.28$  В на циклической вольтамперограмме, полученной на электроде FePs-MРуг-Au-CU, равна  $4.98 \cdot 10^1$  мкА·мВ или ( $4.98 \cdot 10^{-8}$  А·В). Рассчитанное значение  $\Gamma$  равно  $5.2 \cdot 10^{-11}$  моль/см<sup>2</sup>, что говорит об образовании монослойного покрытия FePs с плоской ориентацией металлокомплекса [17].

**Электроокисление цистеина на электроде FePs-MРуг-Au-CU.** Цистеин, как и многие органические соединения, окисляется на углеродных электродах с перенапряжением (рис. 2, а), например на CU на фоне буферного раствора с pH 4.01 с образованием необратимой волны при  $E_{1/2} \sim 0.85$  В (табл. 1). Волна плохо воспроизводится вследствие адсорбции продуктов окисления субстрата на графитовой поверхности, что делает неудобным использование этого электрода для определения цистеина методом прямой вольтамперометрии.

Табл. 1

Вольтамперные характеристики, полученные при электроокислении цистеина на ХМЭ ( $c = 5 \cdot 10^{-3}$  М)

Электрод	$E_{\text{мод}}$	$I_{\text{мод}}$	$E_{\text{кат}}$	$I_{\text{кат}}$	$I_{\text{кат}}/I_{\text{мод}}$
$I_s = 4.0$ мкА, $E_s = 0.85$ В					
Au-CU	0.55	1.0	0.55	–	–
	0.90	5.6	0.90	32	5.7
FePc-MPyg-Au-CU	0.50	0.2	0.50	37	185

$I_s$  и  $E_s$  – ток и потенциал полувольты окисления цистеина на СУ.

Сопоставлено электрохимическое поведение цистеина на немодифицированном (рис. 2, *a*) и модифицированных электродах Au-CU и FePc-MPyg-Au-CU (рис. 2, *b*, *в*, табл. 1). На рис. 2, *b* представлены циклические вольтамперограммы, полученные на электроде Au-CU в отсутствие (кривая 1) и в присутствии цистеина (кривая 2).

При электроокислении цистеина на электроде Au-CU наблюдается пик при  $E_p$  0.90 В, многократно превышающий значение тока окисления модификатора на электроде Au-CU и окисления цистеина на немодифицированном СУ (табл. 1). Увеличение тока при  $E_p$  0.90 В в присутствии цистеина связано с его электрокаталитическим окислением. В качестве каталитически активных частиц, вероятно, выступают оксо-частицы золота(III).

Форма циклической вольтамперограммы окисления цистеина на электроде FePc-MPyg-Au-CU отличается от формы вольтамперной кривой, полученной на электроде Au-CU (рис. 2, *в*). При окислении цистеина на этом ХМЭ на анодной ветви циклической вольтамперограммы (рис. 2, *в*, кривая 2) наблюдается значительное увеличение тока в пике при  $E + 0.50$  В. Многократный прирост тока, линейная зависимость величины тока пика от концентрации субстрата (рис. 2, *з*) позволяют отнести электрохимический процесс окисления к каталитическому. Каталитический эффект выражается в значительном приросте тока (отношении величины каталитического тока ( $I_{\text{кат}}$ ) и тока окисления модификатора ( $I_{\text{мод}}$ )) –  $I_{\text{кат}}/I_{\text{мод}}$ , равном 185.0, и уменьшении потенциала каталитического окисления цистеина на этом ХМЭ ( $E_{\text{кат}}$ ) по сравнению с потенциалом его окисления на СУ ( $E_s$ ), при этом  $\Delta E = (E_{\text{кат}} - E_s) = 350$  мВ (табл. 2).

Изучено влияние скорости наложения потенциала на величину каталитического тока и потенциала окисления цистеина на фоне буферного раствора с рН 4.01. Ток в пике линейно увеличивается с увеличением значения  $\sqrt{v}$  (рис. 3, *a*), что свидетельствует о диффузионной природе тока. Полученная форма зависимости  $I/\sqrt{v}$  от  $v$  (рис. 3, *б*) характерна для ЕС-процессов [28]. Как видно из рис. 3, *в*, с повышением значения  $v$  потенциал электроокисления цистеина смещается в анодную область, что указывает на кинетическое лимитирование реакции субстрата с редокс-центрами электрокаталитически активных частиц. Можно предположить, что суммарный процесс окисления имеет смешанную природу и контролируется двумя процессами: массопереносом и кинетикой переноса заряда.

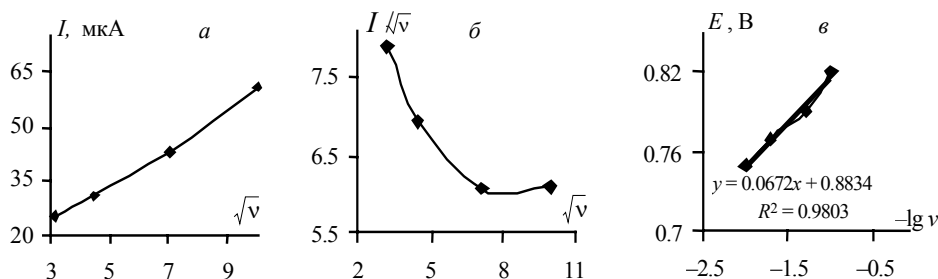
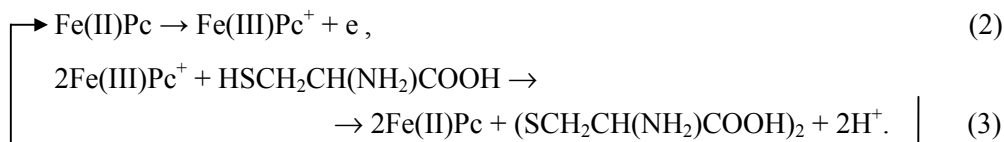


Рис. 3. Зависимость тока пика от квадратного корня из скорости наложения потенциала (а), зависимость отношения тока пика к квадратному корню из скорости наложения потенциала от скорости наложения потенциала (б), зависимость потенциала пика от логарифма скорости наложения потенциала (в) при окислении цистеина на электроде FePc-MPyг-Au-CY

Найдены кинетические параметры электродного процесса окисления цистеина на электроде FePc-MPyг-Au-CY: наклон Тафеля ( $b$ ) и коэффициент электронного переноса ( $\alpha$ ). Значения  $b$  и  $\alpha$  для необратимых процессов с диффузионным контролем находили по формуле, предложенной Лавероном [28]:  $E_p = b/2 (\log v) + \text{const}$ , где  $v$  – скорость развертки потенциала. Полученное из графической зависимости  $E_p$  от  $\log v$  (рис. 3, в) значение  $b$  равно 134 мВ. Величину коэффициента переноса электрона находят из той же зависимости (рис. 3, в) по формуле (для анодных процессов):  $b = 2.3 RT / (1 - \alpha)nF$ , где  $R$  – универсальная газовая постоянная (8.31 Дж/моль·К),  $T$  – температура (293 К),  $n$  – число электронов,  $F$  – число Фарадея (96500 Кл/моль). Значение  $\alpha$ , найденное по этой формуле, равно 0.50. Найденное значение  $\alpha$  использовали для нахождения константы скорости электронного переноса ( $k_s$ ) по формуле, предложенной Савеном [28]:  $\log k_s = \alpha \log (1 - \alpha) + (1 - \alpha) \log \alpha - \log RT / nFv - \alpha(1 - \alpha)nF\Delta E_p / 2.3 RT$ , где  $\Delta E_p$  – разность катодного и анодного пиков,  $v$  – скорость развертки потенциала (20 мВ/с). Значение  $k_s$  для данного процесса равно  $0.51 \cdot 10^2 \text{ с}^{-1}$ .

На основании полученных результатов можно предположить следующую схему окисления цистеина на ХМЭ с монослоем FePc:



Каталитическая активность MPc проявляется в кислых электролитах. Наибольшего значения каталитический эффект достигает при pH 4.0 (рис. 4). Уменьшение каталитического эффекта с дальнейшим ростом значения pH связано с разрушением пленки из-за десорбции слоя 4-меркаптопиридина с золотой поверхности в соответствии с уравнением [23]:



где  $\text{M}^+$  – ион щелочного металла фонового электролита.

На основании полученных результатов разработан способ вольтамперометрического определения цистеина на электроде FePc-MPyг-Au-CY.

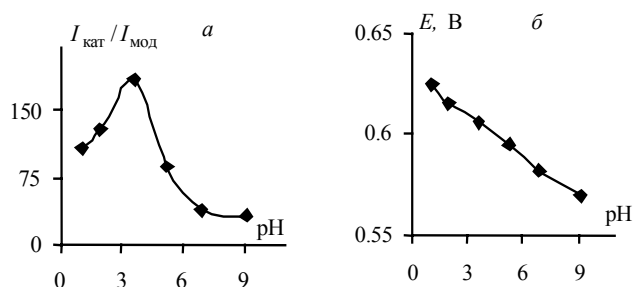


Рис. 4. Зависимость каталитического эффекта (а) и потенциала пика (б) при окислении цистеина на электроде FePc-MPyg-Au-CU от pH фонового электролита

Табл. 2

Метрологические характеристики определения цистеина на ХМЭ в стационарных и проточных\* условиях

Условия регистрации	Содержание цистеина, мкМ, (нмоль)*		$S_r$
	Введено	Найдено, ( $x \pm \Delta x$ )	
Стационарные условия	5.00	$5.1 \pm 0.2$	0.04
	10.00	$10.2 \pm 0.3$	0.03
	100	$99 \pm 3$	0.03
Проточные условия	8.0	$7.7 \pm 0.2$	0.02
	80.0	$79 \pm 1$	0.01
	160.0	$159 \pm 1$	0.01

**Методика определения цистеина на электроде FePc-MPyg-Au-CU.** В мерную колбу на 10 мл вносят фиксированный объем стандартного раствора цистеина, добавляют 5 мл буферного раствора с pH 4.01 и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор переносят в ячейку, погружают в него ХМЭ, вспомогательный и хлоридсеребряный электроды и регистрируют циклическую вольтамперограмму в интервале от 0.0 до 0.8 В. Величину анодного тока измеряют при  $E_n$  0.50 В. Величина тока пика пропорциональна содержанию цистеина в интервале концентраций от  $5 \cdot 10^{-3}$  до  $5 \cdot 10^{-6}$  М. Эта зависимость описывается следующим уравнением:

$$I_n = (0.20 \pm 0.04) + (7.4 \pm 0.2) \cdot 10^3 c; \quad (I_n, \text{ мкА}; c, \text{ М}); \quad r = 1.0000. \quad (5)$$

Правильность методики оценена методом «введено – найдено» (табл. 2). Относительное стандартное отклонение ( $S_r$ ) не превышает 0.05 во всем диапазоне концентраций.

Установлена возможность использования электрода FePc-MPyg-Au-CU для амперометрического детектирования цистеина в условиях ПИА. Изучена зависимость величины тока от накладываемого потенциала. Максимум этой зависимости (при использовании в качестве потока-носителя буферного раствора с pH 4.01) наблюдается при  $E$  0.60 В (рис. 5, а). Интенсивность аналитического сигнала в условиях ПИА зависит от объема инжектируемой пробы ( $V$ ), предельная величина ПИА-сигнала наблюдается при  $V$  0.70 мл (рис. 5, б). Зависимость интенсивности ПИА-сигнала от скорости потока ( $u$ ) проходит через максимум при  $u$  18 мл·мин<sup>-1</sup> (рис. 5, в).



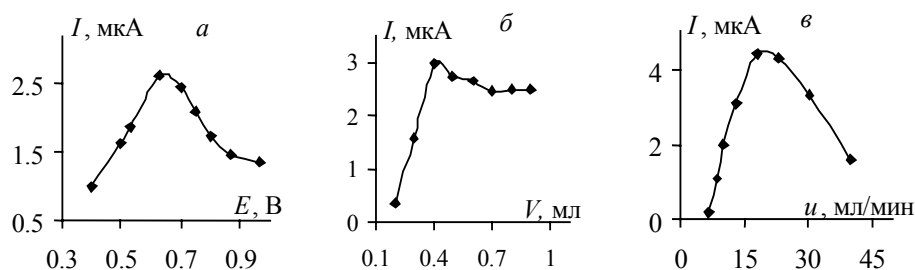


Рис. 5. Зависимость ПИА-сигнала окисления цистеина ( $c \cdot 10^{-3}$  моль/л) на ХМЭ от накладываемого потенциала (а), объема инжектируемой пробы (б) и скорости потока (в)

На основе полученных зависимостей были выбраны рабочие условия регистрации ПИА-сигнала на ХМЭ. Величина ПИА-сигнала пропорциональна содержанию цистеина в интервале концентраций от  $0.8 \cdot 10^{-3}$  до  $0.5$  мкмоль. Эта зависимость описывается уравнением (6):

$$I_n = (0.50 \pm 0.02) + (8.1 \pm 0.5) \cdot 10^2 \cdot c; \quad (I_n, \text{ мкА}; c, \text{ мкмоль}); \quad r = 0.9998. \quad (6)$$

Использование ПИА приводит к понижению нижней границы определяемых содержаний ( $c_n$ ) до  $1 \cdot 10^{-6}$  моль/л. Кроме того, в условиях проточной системы достигнута лучшая воспроизводимость результатов определения цистеина ( $S_r < 0.02$ ) по сравнению со стационарными условиями (табл. 2).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 12-03-97031-р\_поволжье\_a).

### Summary

*L.G. Shaidarova, A.V. Gedmina, M.L. Artamonova, I.A. Chelnokova, H.C. Budnikov.* Voltammetric Determination of Cysteine on an Electrode Modified by a Self-Assembled Monolayer of 4-Mercaptopyridine with Iron(II) Phthalocyanine.

It is established that a modified electrode based on iron(II) phthalocyanine axially coordinated to 4-mercaptopyridine self-assembled monolayer on a gold surface shows electrocatalytic activity during cysteine oxidation. In comparison with an electrode containing no metal complex, a decrease in the overpotential of cysteine oxidation and a multiple increase in its current are observed. The conditions of electrode modification and registration of maximum catalytic current are found. A method for voltammetric determination and amperometric detection of cysteine on this composite electrode in stationary and flow-injection conditions is developed. The linear dependence of current on cysteine concentration is observed up to  $5 \cdot 10^{-6}$  M in stationary conditions and up to  $1 \cdot 10^{-6}$  mol/l in flowing conditions.

**Key words:** chemically modified electrodes, self-assembled monolayer of 4-mercaptopyridine, iron(II) phthalocyanine, electrocatalysis, voltammetric determination of cysteine.

### Литература

1. *Agboola B., Ozoemena K.I., Nyokong T.* Hydrogen peroxide oxidation of 2-chlorophenol and 2,4,5-trichlorophenol catalyzed by monomeric and aggregated cobalt tetrasulphophthalocyanine // *J. Mol. Catal. A-Chem.* – 2005. – V. 227, No 1–2. – P. 209–216.

2. *Agboola B.O., Mocheko A., Pillay J., Ozoemena K.I.* Nanostructured cobalt phthalocyanine single-walled carbon nanotube platform: electron transport and electrocatalytic activity on epinephrine // *J. Porphyr. Phthalocya.* – 2008. – V. 12, No 12. – P. 1289–1299.
3. *Oni J., Diab N., Reiter S., Schuhmann W.* Metallophthalocyanine-modified glassy carbon electroeffects of film formation conditions on electrocatalytic activity towards the oxidation of nitric oxide // *Sensor. Actuat. B-Chem.* – 2005. – V. 105, No 2. – P. 208–213.
4. *Maree S., Nyokong T.* Electrocatalytic behavior of substituted cobalt phthalocyanines towards the oxidation of cysteine // *J. Electroanal. Chem.* – 2000. – V. 492, No 2. – P. 120–127.
5. *Opitz A., Bernhard E., Wagner Y., Hinderhofer A., Schreiber F., Manara J., Pflaum J., Brütting W.* Mixed crystalline films of co-evaporated hydrogen- and fluorine-terminated phthalocyanines and their application in photovoltaic devices // *Org. Electron.* – 2009. – V. 10, No 7. – P. 1259–1267.
6. *Ohmori Y., Itoh E., Miyairi K.* Photovoltaic properties of phthalocyanine based p–n diode evaporated onto titanium dioxide // *Thin Solid Films.* – 2006. – V. 499, No 1–2. – P. 369–373.
7. *Gupta S.K., Koiry S.P., Chauhan A.K., Padma N., Aswal D.K., Yakhmi J.V.* Self-assembled and electrochemically deposited mono/multilayers for molecular electronics applications // *Appl. Surf. Sci.* – 2009. – V. 30, No 2. – P. 407–413.
8. *Шайдарова Л.Г., Будников Г.К.* Амперометрические сенсоры с каталитическими свойствами в органической вольтамперометрии // *Проблемы аналитической химии. Т. 14: Химические сенсоры / Под ред. Ю.Г. Власова* – М.: Наука, 2011. – С. 203–284.
9. *Varela H., Bruno R.L., Torresi R.M.* Ionic transport in conducting polymers/nickel tetrasulfonated phthalocyanine modified electrodes // *Polymer.* – 2003. – V. 44, No 18. – P. 5369–5379.
10. *Altamar L., Fernández L., Borrás C., Mostany J., Carrero H., Scharifker B.* Electroreduction of chloroacetic acids (mono-, di- and tri-) at polyNi(II)-tetrasulfonated phthalocyanine gold modified electrode // *Sensor. Actuat. B-Chem.* – 2010. – V. 146, No 1. – P. 103–110.
11. *Milczarek G.* Self-doped polyaniline films prepared by electropolymerization in the presence of sulfonated nickelphthalocyanine // *Thin Solid Films.* – 2009. – V. 517, No 21. – P. 6100–6104.
12. *Jeevagan A.J., John S.A.* Electrochemical determination of caffeine in the presence of paracetamol using a self-assembled monolayer of non-peripheral amine substituted copper(II) phthalocyanine // *Electrochim. Acta.* – 2012. – V. 77. – P. 137–142.
13. *Mashazi Ph.N., Ozoemena K.I., Nyokong T.* Tetracarboxylic acid cobalt phthalocyanine SAM on gold: Potential applications as amperometric sensor for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and fabrication of glucose biosensor // *Electrochim. Acta.* – 2006. – V. 52, No 1. – P. 177–186.
14. *Mashazi Ph.N., Ozoemena K.I., Maree D.M., Nyokong T.* Self-assembled monolayers (SAMs) of cobalt tetracarboxylic acidchloride phthalocyanine covalently attached onto a preformed mercaptoethanol SAM: A novel method // *Electrochim. Acta.* – 2006. – V. 51, No 17. – P. 3489–3494.
15. *Matemadombo F., Nyokong T.* Characterization of self-assembled monolayers of iron and cobalt octaalkylthiosubstituted phthalocyanines and their use in nitrite electrocatalytic oxidation // *Electrochim. Acta.* – 2007. – V. 52, No 24. – P. 6856–6864.
16. *Ozoemena K.I., Nyokong T.* Electrocatalytic oxidation and detection of hydrazine at gold electrode modified with iron phthalocyanine complex linked to mercaptopyrindine self-assembled monolayer // *Talanta.* – 2005. – V 67, No 1. – P. 162–168.

17. *Ozoemena K.I., Nyokong T.* Comparative electrochemistry and electrocatalytic activities of cobalt, iron and manganese phthalocyanine complexes axially co-ordinated to mercaptopyrindine self-assembled monolayer at gold electrodes // *Electrochim. Acta.* – 2006. – V. 51, No 13. – P. 2669–2677.
18. *Ozoemena K.I., Nyokong T.* Surface electrochemistry of iron phthalocyanine axially ligated to 4-mercaptopyridine self-assembled monolayers at gold electrode: Applications to electrocatalytic oxidation and detection of thiocyanate // *J. Electroanal. Chem.* – 2005. – V. 579, No 2. – P. 283–289.
19. *Ozoemena K.I.* Self-assembled monolayers of cobalt and iron phthalocyanine complexes on gold electrodes: comparative surface electrochemistry and electrocatalytic interaction with thiols and thiocyanate // *Electroanalysis.* – 2003. – V.14, No 22. – P.1762–1770.
20. *Yan G., Wang Y., He X., Wang K., Su J., Chen Z., Qing Z.* A highly sensitive electrochemical assay for silver ion detection based on un-labeled C-rich ssDNA probe and controlled assembly of MWCNTs // *Talanta.* – 2012. – V. 94. – P. 178–183.
21. *Manolova M., Ivanova V., Kolb D.M., Boyen H.-G., Ziemann P., Büttner M., Romanyuk A., Oelhafen P.* Metal deposition onto thiol-covered gold: platinum on a 4-mercaptopyridine SAM // *Surface Sci.* – 2005. – V. 590, No 2–3. – P. 146–153.
22. *Тарасевич М.П., Радюшкина К.А.* Катализ и электрокатализ металлопорфиринами. – М.: Наука, 1982. – 168 с.
23. *Finklea H.O.* Electrochemistry of organized monolayers of thiols and related molecules on electrodes // *Electroanal. Chemistry: A Series of Advances* / Eds. A.J. Bard, I. Rubinstein. – N. Y.: Marcel Dekker, 1996. – V. 19. – P. 109–335.
24. *Finklea H.O.* Self-assembled monolayers on electrodes // *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentations* / Ed. R.A. Meyers. – Chichester, UK: Wiley, 2000. – V. 11. – P. 10090–10116.
25. *Шайдарова Л.Г., Зиганишина С.А., Тихонова Л.Н., Будников Г.К.* Электрокаталитическое окисление и проточно-инжекционное определение серосодержащих аминокислот на графитовых электродах, модифицированных пленкой из гексацианоферрата рутения // *Журн. аналит. химии.* – 2003. – Т. 58, № 12. – С. 1277–1284.
26. *Шайдарова Л.Г., Гедмина А.В., Челнокова И.А., Будников Г.К.* Электрокаталитическое окисление и проточно-инжекционное определение цистеина на стеклоуглеродном электроде, модифицированном бинарной системой золото-иридий // *Журн. прикл. химии.* – 2008. – Т. 81, № 6. – С. 949–954.
27. *Milaeva E.R., Speier G., Lever A.B.P.* The redox chemistry of metallophthalocyanines in solution // *Leznoff C.C., Lever A.B.P. (eds.) Phthalocyanines: properties and applications.* – N. Y.: Wiley-VCH, 1993. – V. 3. – P. 3–69.
28. *Laveron E.* General expression of the linear potential sweep voltamperogram in the case of diffusionless electrochemical systems // *J. Electroanal. Chem.* – 1979. – V. 101, No 1. – P. 19–28.

Поступила в редакцию  
23.10.12

---

**Шайдарова Лариса Геннадиевна** – доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: [Larisa.Shaidarova@ksu.ru](mailto:Larisa.Shaidarova@ksu.ru)

**Гедмина Анна Владимировна** – кандидат химических наук, научный сотрудник кафедры аналитической химии Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: [Anna.Gedmina@ksu.ru](mailto:Anna.Gedmina@ksu.ru)

**Артамонова Марта Леонидовна** – аспирант кафедры аналитической химии Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: *marta-art@mail.ru*

**Челнокова Ирина Александровна** – кандидат химических наук, научный сотрудник кафедры аналитической химии Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: *Irina.Chelnokova@mail.ru*

**Будников Герман Константинович** – доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: *Herman.Budnikov@ksu.ru*