

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Katedra analytické chemie

**PORFYRAZINOVÝ FILM PRO POUŽITÍ
V ELEKTROCHEMICKÉM SENZORU**

Diplomová práce
studijního programu Analytická chemie

Praha 2010

Jana Merhoutová

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracovala samostatně, pod vedením školitelů RNDr. Karla Nesměráka, Ph.D., a Ing. Pavla Jandy, CSc., a že jsem všechny použité prameny řádně citovala.

Jsem si vědoma toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze, je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze, 5. května 2010

Poděkování

Ráda bych poděkovala svým školitelům RNDr. Karlu Nesměrákovi, Ph.D., a Ing. Pavlu Jandovi, CSc., za jejich odborné vedení, trpělivost, vstřícnost a ochotu.

Dále bych chtěla poděkovat řediteli a vedoucímu R&D oddělení společnosti Interpharma Praha, a.s., Ing. Ivanu Hlaváčkovi, CSc., za umožnění studia při zaměstnání, všem svým spolupracovníkům z výzkumu a vývoje za jejich podporu a trpělivost a navíc pak Ing. Antonínu Šturcovi, Ing. Jiřímu Malinakovi a Mgr. Zuzaně Brusové, Ph.D., za jejich odborné připomínky.

Nemenší poděkování pak patří celé mojí rodině, včetně mého přítele Martina Berana a jeho rodiny, kteří mi všichni byli oporou nejen během měření a sepisování diplomové práce a bez nichž bych vytižení, spojené se studiem při zaměstnání, jen těžko zvládala.

OBSAH

	Seznam použitých zkratk a symbolů	6
1	Úvod	8
1.1	Cíl práce.....	8
1.2	Chemické senzory.....	9
1.3	Tetrapyrolové makrocykly	11
1.3.1	Porfyriny a porfyriziny	11
1.3.2	Ftalocyaniny	12
1.3.3	Ftalocyaninové sloučeniny a analoga ftalocyaninů.....	13
1.3.4	Struktura a polymorfismus	14
1.4	Vlastnosti ftalocyaninů a jejich analog.....	17
1.4.1	Rozpustnost a stabilita.....	17
1.4.2	Acidobazické vlastnosti.....	18
1.4.3	Optické vlastnosti	19
1.4.4	Elektrochemické vlastnosti Co(II) komplexů.....	23
1.5	Analytické aplikace	25
1.5.1	Polovodičové detektory plynů.....	25
1.5.2	Elektrochemické senzory.....	27
1.5.3	Neanalytické využití porfyrizínů	31
1.6	Stanovení vodíku	32
1.6.1	Příprava tetramethyl-3,4-tetrapyridinoporfyrizinu	34
2	Experimentální část	35
2.1	Studovaná látka	35
2.2	Použité chemikálie.....	35
2.3	Použité metody	35
2.3.1	Cyklická voltametrie.....	35

2.3.2	Měření potenciálu	36
2.4	Experimentální provedení	36
2.5	Sběr a hodnocení dat.....	38
3	Výsledky a diskuze.....	39
3.1	Příprava elektrody modifikované filmem Co(Tmtppa).....	39
3.1.1	Adsorpce.....	39
3.1.2	Elektrodepozice	41
3.2	Elektrochemie Co(Tmtppa).....	43
3.2.1	Vliv tloušťky vrstvy porfyrázinu.....	44
3.2.2	Stabilita elektrody s deponovaným filmem Co(Tmtppa).....	50
3.3	Elektrokatalytická aktivita Co(Tmtppa) k vodíku.....	63
3.3.1	Výběr vhodných podmínek pro stanovení vodíku.....	65
3.3.2	Stanovení vodíku	68
4	Závěr.....	71
5	Literatura	73

Seznam použitých zkratek a symbolů

Au	zlato	
c	látková koncentrace	[mol.l ⁻¹]
Co(Tmtppa)	tetramethyltetrapyridinoporfyrizin kobaltu	
CoCl ₂	chlorid kobaltnatý	
CoPc	ftalocyanin kobaltu	
CoTAP	tetraaminoftalocyanin kobaltu	
CuPc	ftalocyanin mědi	
CV	cyklická voltametrie, příp. cyklický voltamogram	
DMF	dimethylformamid	
E	potenciál	[V]
E _{pa}	potenciál anodického píku	[V]
E _{pk}	potenciál katodického píku	[V]
H ₂	vodík	
H ₂ O	voda	
H ₂ Pc	volná báze ftalocyaninu	
H ₂ Pz	volná báze porfyrizinu	
HOMO	nejvyšší obsazený molekulový orbital	
HOPG	vysoce orientovaný pyrolytický uhlík	
I	proud	[A]
I _p	proud píku	[A]
I _{pa}	proud anodického píku	[A]
I _{pk}	proud katodického píku	[A]
IUPAC	Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii	
KOH	hydroxid draselný	
L-B	Langmuir-Blodgett	

LCAO-MO	teorie „lineárních kombinací atomových orbitalů za vzniku molekulových orbitalů“	
LUMO	nejnižší neobsazený molekulový orbital	
M	obecné označení kovu	
MPc	metaloftalocyanin(y)	
Mr	relativní molekulová hmotnost	
n	počet elektronů	
N ₂	dusík	
NH ₃	amoniak	
NiPc	ftalocyanin niklu	
NO ₂	oxid dusičitý	
Pc	ftalocyanin(y)	
PtPc	ftalocyanin platiny	
Pz	porfyrizin(y), tetraazaporfyrin(y)	
Q _{pa}	náboj anodického píku	[C]
Q _{pk}	náboj katodického píku	[C]
R ²	korelační koeficient	
RDE	rotační disková elektroda	
SCE	nasyčená kalomelová elektroda	
TAP	tetraaminoftalocyanin(y)	
TiOPc	ftalocyanin titanylu	
Tmtppa	tetramethyltetrapyridinoporfyrizin(y)	
Tppa	tetrapyridinoporfyrizin(y)	
TSPc	tetrasulfoftalocynin(y)	
UV	ultrafialová oblast spektra	
v	rychlost polarizace	[V.s ⁻¹]
VIS	viditelná oblast spektra	
ΔE	rozlišení katodického a anodického píku	
(CH ₃) ₂ OS ₄	dimethylsulfát	
2-ME	2-merkптоethanol	

1 ÚVOD

1.1 CÍL PRÁCE

Tato práce měla dva cíle:

1) Modifikovat povrch elektrody filmem mediátoru na bázi metaloporfyrinu a prozkoumat elektrochemické chování této elektrody.

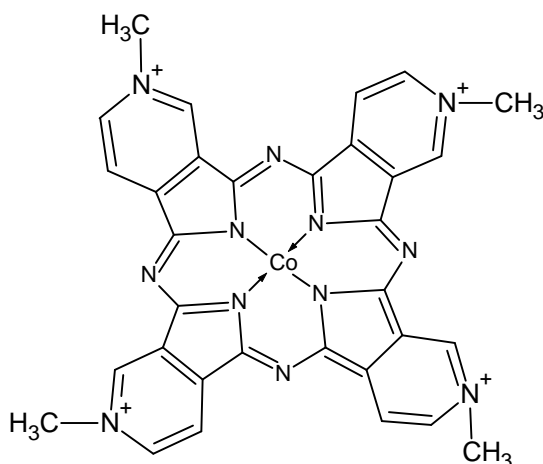
2) Ověření v literatuře dosud pouze teoreticky uvažované elektrochemické oxidace vodíku mediované ftalocyaninem imobilizovaným na elektrodě s ohledem na možné využití v elektrochemickém senzoru.

V práci byly použity následující elektrodové materiály:

- 1) Bazální rovina vysoce orientovaného pyrolytického grafitu (HOPG).
- 2) Zlatý film napařený na skle, tepelně anelovaný (Au111).

Imobilizace metaloporfyrinu byla provedena dvěma nezávislými technikami, adsorpcí a elektrodepozicí.

Mediátorem byl zvolen N,N',N'',N'''-tetramethyltetra-3,4-pyridinoporfyrin kobaltu, patřící ke skupině sloučenin, označované ftalocyaniny a jeho strukturní vzorec je uveden na obrázku 1.



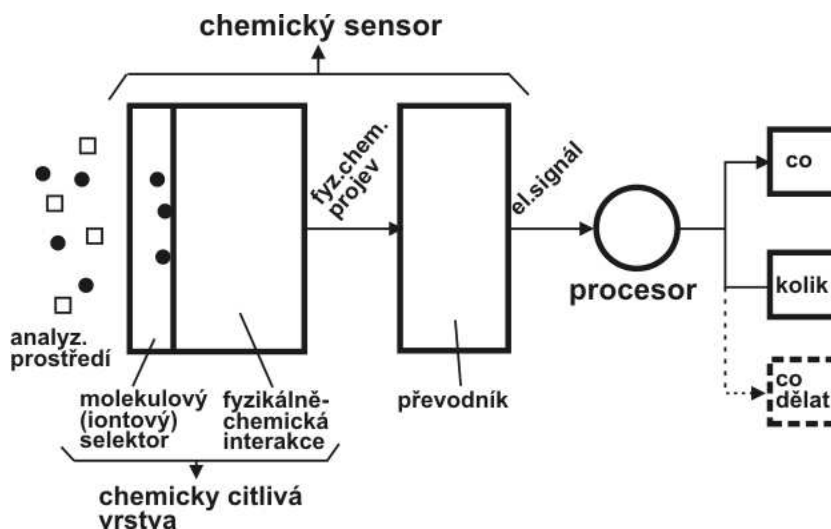
Obr. 1: N,N',N'',N'''-tetramethyltetra-3,4-pyridinoporfyrin kobaltu

1.2 CHEMICKÉ SENZORY

S rostoucí potřebou chemických analytických informací roste i počet chemických analýz. Bývá uváděno, že světová produkce činí více než 10^9 analýz denně. Potřeba chemických informací vychází z požadavku porozumění chemickému procesu a přiblížení jeho modelu co nejvíce skutečnosti. To v konečném důsledku znamená i dokonalejší kontrolu nad celým chemickým systémem. Chemické informace představují primární zdroj dat pro charakterizaci různých stavů takového systému. Rychle dostupné a spolehlivé informace týkající se stavu chemického systému jsou nepostradatelné ve většině špičkových technologií, protože většina složitých chemických procesů je řízena časově závislými parametry. Pro kontinuální měření parametrů chemických reakcí se používají senzory. S tím je ovšem spojena i rostoucí potřeba chemických senzorů dodávajících reprodukovatelné a přesné výsledky, které nalézají uplatnění v různých oblastech chemického průmyslu, v monitorování životního prostředí, při kontrole kvality potravin, léčiv a v lékařské diagnostice¹.

Podle definice IUPAC je chemický senzor zařízení, které převádí chemickou informaci – počínaje stanovením koncentrace určité složky ve vzorku až po analýzu celkového složení, na analyticky vhodný signál². Obecné schéma chemického senzoru je uvedeno na obrázku 2.

Chemický senzor je tvořen chemicky citlivou vrstvou a fyzikálním převodníkem. Chemicky citlivá vrstva převádí chemickou informaci na formu, která může být měřena, zatímco převodník vytváří analytický signál^{2,3}. Přítomnost analytu generuje přechodnou, nebo trvalou fyzikálně-chemickou změnu (např. změnu zabarvení, náboje, vodivosti) v chemicky citlivé vrstvě senzoru. Tato změna je pak zpracována fyzikálním převodníkem signálu a jeho výstupem je informace v elektrické formě (napětí, proud či elektrický odpor). Elektrický signál je po zesílení převeden na analogové napětí a analogově-číslíkovým převodníkem na číslíková data³.



Obr. 2: Schéma chemického senzoru (podle⁴)

Podle převodního principu lze chemické senzory rozdělit na optické, hmotnostní, termometrické a elektrochemické^{2,3,5}. Elektrochemické senzory tvoří nejpočetnější a nejstarší skupinu chemických senzorů a podle měřené veličiny se rozdělují na *potenciometrické*, založené na měření napětí, *ampérometrické*, založené na měření proudu a *konduktometrické*, založené na měření vodivosti^{2,3,5,6,7}.

Štulík⁸ popisuje další možné dělení chemických senzorů na dvě skupiny. První skupinu tvoří senzory sledující celkové vlastnosti systému, kam se řadí většina optických měření, hmotnostní spektrometrie, měření impedance a termometrická měření. Druhá skupina, která reaguje na specifické vlastnosti systému, je založená na heterogenních interakcích mezi senzorem a sledovanou látkou a závisí na přísunu látky k povrchu senzoru. Řadí se do ní elektrochemické metody.

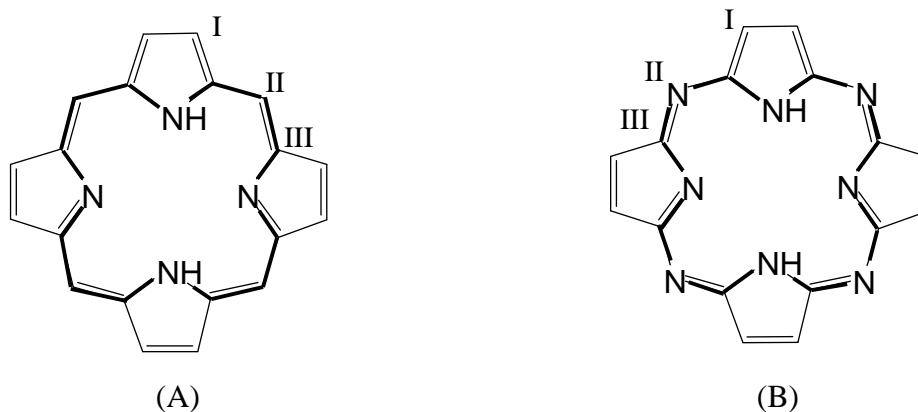
Výčet chemických senzorů rozdělených podle převodního principu včetně aplikací přehledně zpracoval Janata^{5,6,7}.

1.3 TETRAPYROLOVÉ MAKROCYKLY

1.3.1 Porfyriny a porfyriziny

Jednu z nejvýznamnějších skupin cyklických tetrapyrolových sloučenin tvoří v přírodě se běžně vyskytující porfyriny. Základní strukturu^{9,10} většiny porfyrinů představují čtyři pyrolová jádra spojená v mezo poloze prostřednictvím methinových můstků ($-\text{CH}=\text{}$)⁽⁹⁾.

Tetrapyroly zpravidla obsahují vysoce konjugovaný π systém a pokud vnitřní jádro porfyrinů tvoří 16 sp^2 hybridizovaných atomů s 18 delokalizovanými π elektrony, je splněno Hückelovo pravidlo aromaticity, které definuje, že aromatické sloučeniny obsahují $[4n + 2]$ π -elektronů, (kde $n = 0, 1, 2, 3, \text{atd.}$). Pro plně konjugované tetrapyroly platí, že $n = 4$ ⁽¹⁰⁾. Na obrázku 3(A) je uveden nejjednodušší porfyrin, tzv. porfín, který je základem všech ostatních, včetně substituovaných porfyrinů a metaloporfyrinů, (tučně jsou zvýrazněna vnitřní aromatická jádra, podle⁹).



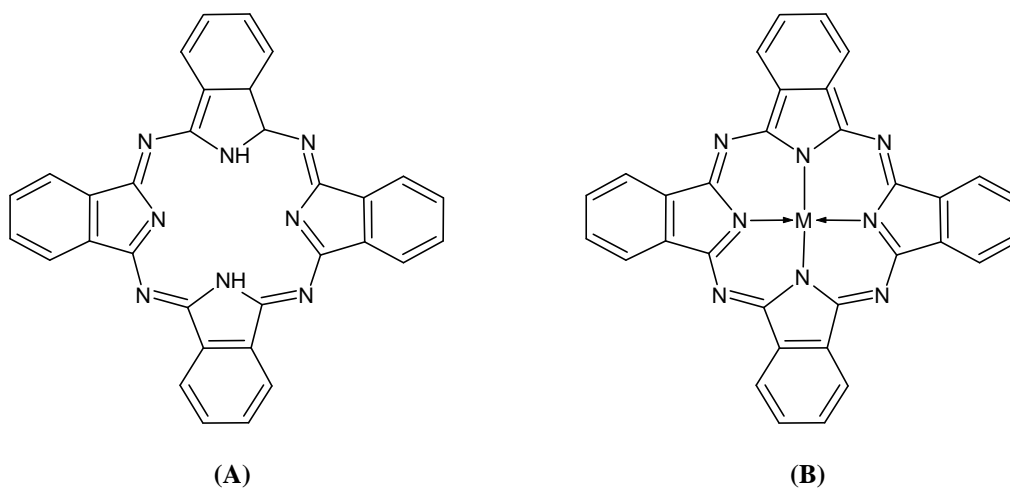
Obr. 3: (A) porfín - vnitřní jádro porfyrinů, (B) porfyrizin-vnitřní jádro ftalocyaninů a porfyrizinů, označení římskými číslicemi představuje uhlík v poloze I) β , II) mezo, III) α

Nahrazení methinových můstků porfinu až čtyřmi aza skupinami ($-\text{N}=\text{}$) vede ke vzniku mono-, di-, tri- a tetraazaporfyrinů. Tetraazaporfyrin, neboli porfyrizin (Pz), uvedený na obrázku 3(B), je obdoba porfinu, protože představuje vnitřní aromatické jádro ftalocyaninů (Pc) a porfyrizinů, které lze připravit pouze synteticky. Porfyrizin jako takový v přírodě neexistuje a nebyl připraven ani synteticky.

1.3.2 Ftalocyaniny

Sumární vzorec $(C_8H_4N_2)_4H_2$ představuje sloučeninu se systematickým názvem 29H, 31H-tetrabenzob[*b,g,l,q*]porfyrizin¹¹ a reprezentuje základní strukturu ftalocyaninů v literatuře běžně označovaných jako tetrabenzoporfyriziny, nebo tetrabenzotetraaza-porfyryny. Ftalocyanin samotný, sestává ze symetricky substituovaného porfyrizinového jádra, jehož pyrolové jednotky jsou v β -polohách součástí benzenového kruhu.

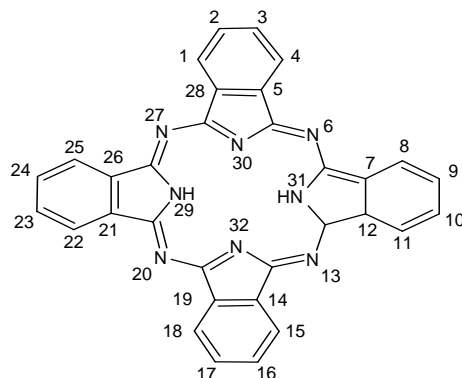
Sloučenina Pc, jejíž vodíkové atomy v centrální dutině makrocyklu nenahrazuje centrální atom kovu bývá označovaná jako volný Pc, volná báze, nebo zkráceně H_2Pc . Pro označení makrocyklů obsahujících centrální kovový kation se používá termín metaloftalocyaniny, nebo metalosloučeniny ftalocyaninů, zkráceně MPc. Analogické termíny se v literatuře používají pro označení všech metalizovaných a nemetalizovaných sloučenin, patřících do skupiny ftalocyaninů, jejich derivátů a sloučenin. Schématické znázornění struktury volné báze ftalocyaninu a metaloftalocyaninu navrhl Linstead a jsou uvedené na obrázcích 4(A) a (B).



Obr. 4: Schématické znázornění struktury (A) volné báze Pc, (B) MPc, kde M je kation kovu (A, B podle¹²)

1.3.3 Ftalocyaninové sloučeniny a analoga ftalocyaninů

Navázání substituentů na jedno, až všechna čtyři benzenová jádra Pc, nebo MPc vede k vytvoření derivátů, označovaných **ftalocyaninové sloučeniny**¹³, přičemž může obsahovat až šestnáct substituentů. Pro popis substituentů vázaných v poloze dva, tři, devět, deset, šestnáct, sedmnáct, dvacet tři a dvacet čtyři, se používá označení periferní skupiny, zatímco substituenty v poloze jedna, čtyři, osm, jedenáct, patnáct, osmnáct, dvacet dva a dvacet pět, představují neperiferní skupiny. Číslování molekuly H₂Pc je uvedeno na obrázku 5. Příkladem může být hořčíkem metalizovaný ftalocyaninový skelet substituovaný ve všech periferních i neperiferních polohách neopentoxo skupinami, systematicky označovaný 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,21,22,23,24,25-hexadekaneopentoxyftalocyanin hořečnatý.



Obr. 5: Ukázka číslování atomů v Pc molekule (podle¹³)

Jako **analoga ftalocyaninů** se označují sloučeniny, které lze popsat jako deriváty porfirinu, jejichž pyrolová jádra spojuje jedna až čtyři aza skupiny a v nichž může být až všech osm β -poloh pyrolových cyklů makrocyklu nahrazeno jednou, či více skupinami, jak organickými, tak anorganickými^{12,14}, nebo ve kterých benzenové jádro Pc makrocyklu nahrazuje jiný kruh, který může být jak aromatický, tak heterocyklický¹⁵. Jako příklad analoga ftalocyaninů je uvedený N,N',N'',N'''-tetramethyl-tetra-3,4-pyridinoporfyrázino-kobalt(II), dále označovaný Co(Tmtpa) a používaný v této práci pro přípravu senzoru. Jedná se o kobaltem metalizovaný Pc skelet mající benzenová jádra nahrazená pyridinem s methylovanými dusíkovými atomy.

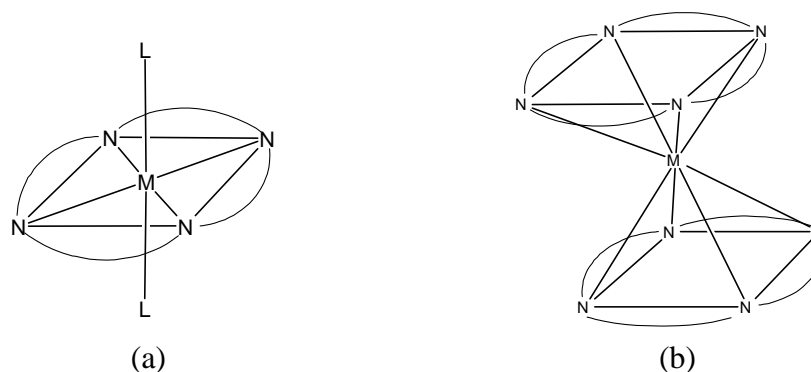
1.3.4 Struktura a polymorfismus

V první polovině dvacátého století publikoval Linstead a kol. rozsáhlou sérii publikací zabývajících se ftalocyaniny. Tato série, dělená do několika částí, obsahuje popis přípravy ftalocyaninů^{16,17,18}, fyzikálně chemické vlastnosti připravených látek¹⁹, včetně detailního určení jejich, tehdy ještě neznámé struktury. Linstead a kol. zjistili, že Pc jsou v podstatě kondenzační produkty čtyř izoindolových jednotek s vysoce konjugovaným systémem π -elektronů, majících i přes strukturální rozdíly některé vlastnosti podobné přírodním porfyrinům, zejména schopnost tvořit komplexy s kovy²⁰. Těchto komplexů se mohou účastnit kovy, polokovy, nekovy, lanthanoidy i aktinoidy²¹. Rozdíly ve struktuře ftalocyaninů a porfyrinů na základě teoretických výpočtů molekulových orbitalů publikoval také Schaffer a kol²².

Na základě fyzikálních vlastností a chemického chování H_2Pc a MPc bylo odvozeno, že kation kovu je uvnitř dutiny Pc makrocyclu vázaný kovalentní vazbou se dvěma molekulami dusíku proti sobě ležících izoindolových jednotek a koordinačně kovalentní vazbou prostřednictvím volných elektronových párů zbývajících dvou dusíkových atomů²⁰. Rentgenová krystalografie potvrdila krystalovou strukturu, konjugovaný systém dvojných vazeb vnitřního Pz jádra, spolu s planaritou H_2Pc . Zároveň bylo v důsledku přítomnosti dvou centrálních vodíků zaznamenáno odchýlení od D_{4h} symetrie k D_{2h} ^(23,24). Rentgenová fotoelektronová spektroskopie tetrafenylporfyrinů (TPP) ukazuje na existenci dvou typů centrálních dusíkových atomů s odlišnou N1s vazebnou energií²⁵. Molekula H_2Pc obsahuje tři chemicky odlišné druhy dusíkových atomů, aza skupiny v centru makrocyclu a v mezo polohách, jejichž 1s vazebná energie je navzájem podobná, ale zároveň nižší než 1s vazebná energie dusíkových atomů vázajících centrální vodíkový atom²⁶. Aza substituce mezo poloh mění geometrii makrocyclu a zvyšují 1s vazebnou energii obou druhů centrálních dusíkových atomů, zatímco jejich rozdíl klesá. Snížení hustoty elektronů na centrálních dusíkových atomech MPc následkem indukčního efektu vyvolaného touto substitucí mírně zvyšuje pozitivní náboj centrálního kovového kationtu oproti analogickým metaloporfyrinům²⁷. Experimentální data získaná prostřednictvím nukleární magnetické rezonance jader 1H v deuterizovaném chloroformu ukazují, že mezo-aza substituce

tetrabenzoporfyrinové molekuly vyvolává značné záporné stínění vnitřních protonů a jejich rezonance je posunuta k nižšímu poli^{28,29}, stejně jako vypočítaná hodnota NH-protonové rezonance H₂Pc oproti volnému nesubstituovanému tetrabenzoporfyrinu³⁰. Vzhledem k vyšší aromaticitě Pc cyklu oproti porfyrinovému a tím očekávanému posunu signálu vnitřního protonu k vyššímu poli je předpokládáno, že posun k nižšímu poli nastává v důsledku delokalizace struktur, ve kterých je stínící vliv kruhových proudů π -elektronů aromatického makrocyclu na vnitřní protony kompenzován větší polarizací N-H vazeb^{29,30}.

Deprotonované Pc a Pz mají náboj [-2] a s dvojmocnými kovy tvoří stabilní čtvercově planární komplexy s koordinačním číslem 4 a molekulovou symetrií D_{4h}. Komplexy Pc s jednomocnými kovy vyžadují dva kationty kovu, ve kterých se každý naváže na dusík protilehlých izoindolových jednotek. Trojmocné, nebo vícemocné kationty kovů vyžadují přítomnost axiálních ligandů s tvorbou komplexů zaujímajících tvar tetragonální pyramidy, resp. tetragonální bipyramidy, která je uvedena na obrázku 6(A), s odpovídajícími koordinačními čísly 5, resp. 6 (těmito ligandy může být např. molekula NH₃, H₂O, atd.). Komplexy lanthanoidů a aktinoidů zaujímají sendvičovou strukturu s osmi dusíkovými atomy podle obrázku 6(B)⁽¹²⁾.



Obr. 6.: (A) Ilustrační zobrazení čtyřboké bipyramidy, pro komplexy Pc se dvěma ligandy, (B) sendvičová struktura ukazující tvar komplexů Pc s lanthanoidy a aktinoidy

Tvorba komplexů ovlivňuje chemické složení MPc přechodných kovů a vysvětlení na základě teorie LCAO-MO podal Taube a kol. Zároveň vysvětluje stabilitu bispyridinových komplexů, jež poskytují Pc s chromem, manganem a železem jako centrálním atomem oproti méně stabilním komplexům s jedním pyridinovým ligandem,

kteří vytváří Pc v komplexu s kobaltem a zinkem. Ftalocyaniny, jejichž centrální atom představuje nikl a měď v důsledku plně obsazených $2a_{1g}$ orbitalům, komplexy netvoří³¹. Pokud je možné srovnání kovů ze stejné skupiny v periodické tabulce, kov s vyšším protonovým číslem vstupuje do Pc komplexu obtížněji a je snadněji uvolněn, např. kyselinou. Koncentrovaná kyselina sírová nepůsobí na kovy MPc s vhodným efektivním poloměrem, což splňuje většina dvojmocných kationtů přechodných kovů. Vstupem většího, nebo menšího kationtu než velikost dostupné dutiny makrocycly, jako olovo, nebo mangan, vznikají neplanární komplexy s ligandy³². Přítomnost nikelnatého kationtu způsobuje vnitřní posun izoindolových dusíků k centrálnímu atomu. Molekula je planární, celkové rozměry se nemění a ve srovnání s H_2Pc je symetričtější a více se blíží tetragonálnímu uspořádání³³. Zavedením objemnějšího atomu, jako je platnatý kation, dochází k rozšíření dutiny makrocycly, ale změna délky vazeb a úhlů neovlivňuje celkové rozměry molekuly ani planaritu. Odlišné uspořádání molekul v krystalu bylo přisouzeno možnosti jiné polymorfní modifikace³⁴. Opětovné vyšetřování ukázalo přítomnost dvou navzájem si podobných modifikací, lišících se od první zmíněné struktury. Molekulové rozměry a konfigurace obou vyšetřovaných polymorfních forem, α a γ jsou identické a liší se pouze prostorovým uspořádáním molekul. Dostatečně velká vzdálenost sousedních molekul v krystalu zamezuje možným interakcím, cemuž byl připsán důvod stability α a γ formy PtPc při pokojové teplotě a tlaku, oproti ostatním MPc, existence β -formy PtPc zatím nebyla potvrzena³⁵.

Ftalocyaniny a MPc se mohou vyskytovat v různých krystalových modifikacích³⁶. Krystaly H_2Pc existují nejméně ve třech modifikacích označovaných α , β , γ . Modifikace α a γ představují metastabilní formu, β -forma je stabilní^{12,36}. V případě CuPc bylo nalezeno pět polymorfních modifikací, α , β , γ , δ , ϵ , jejichž termodynamická stabilita roste v řadě $\alpha = \gamma < \delta < \epsilon < \beta$ ^{12,37}. Molekuly β -CuPc vykazují v roztoku a plynné fázi symetrii D_{4h} , zatímco krystalová struktura jeví odchylky. Pravděpodobně v důsledku kontaktu se dvěma sousedními molekulami v krystalu přijímá atom kovu pokřivenou oktaedrickou koordinaci a přestože krystalová struktura je izomorfní s H_2Pc a NiPc, vyskytují se rozdíly v uspořádání molekul v krystalu mezi různými polymorfními modifikacemi³⁸. Průměrná délka M—N vazeb v dutině makrocycly série β -MPc, kde M je dvojmocný kation manganu, železa, kobaltu, niklu, mědi a zinku, klesá v řadě od manganatého k nikelnatému kationtu v souladu s rozdíly v efektivním náboji jader.

Trend končí pro měďnatý a zinečnatý kation. Zkoumané MPc vykazovaly podobný typ pokřivení ligandu od planarity pouze v jiném rozsahu, protože šípovité uspořádání molekul v krystalech, umožňující kontakt se dvěma sousedními molekulami, vytváří pseudooktaedrické okolí kovového atomu s axiálním kontaktem kovového atomu jedné molekuly s mezo-dusíky dvou sousedních molekul a různé vzdálenosti centrálních atomů od sousedních molekul jsou příčinou různě velkých odchylek od planarity. Těsnější uspořádání způsobuje mírné vychýlení benzenových jader z roviny, vymezené kovem a centrálními dusíkovými atomy ligandu, od přilehlé molekuly. Největší odchýlení díky nejtěsnějšímu kontaktu se sousedními molekulami vykazuje MnPc³⁹. Odchyly od planarity se mohou vyskytnout i v důsledku koordinace kovového kationtu s ligandem. Příkladem je monohydrát dipyridinftalocyaninatohořečnatého komplexu. Hořečnatý kation je koordinováný s kyslíkovým iontem molekuly vody a prostřednictvím jejích vodíků se váže se dvěma molekulami pyridinu. Vazba pyridinu zvyšuje elektronegativitu kyslíkového iontu což způsobí vychýlení hořečnatého kationtu z roviny makrocyklu. V nepřítomnosti pyridinu je molekula planárnější⁴⁰. Vyšetřování infračervených spekter α a β polymorfních forem H₂Pc a jeho měďnatých, kobaltnatých, nikelnatých a zinečnatých metalosloučenin suspendovaných v Nujolu, ukázala podobnost spekter mezi modifikacemi stejných sloučenin v oblasti 3-8 μm se zřetelnými rozdíly, které se vyskytují mezi skeletárními frekvencemi v oblasti 12,5-14,5 μm ⁴¹.

1.4 VLASTNOSTI FTALOCYANINŮ A JEJICH ANALOG

1.4.1 Rozpustnost a stabilita

Ftalocyaniny zabírají čtyři pozice v koordinační sféře kovu a právě tato čtyřnásobná chelatace s kovem uzavřeným uvnitř sloučeniny poskytuje těmto strukturám jejich velkou stabilitu³². Ftalocyanin mědi sublimuje v inertní atmosféře bez rozkladu při 500 až 580°C, přístup vzduchu ho částečně rozkládá⁴². Chemické složení, tj. druh kovu a ligandu ovlivňuje fyzikální vlastnosti Pc⁽¹²⁾, kterými se liší i různé krystalové modifikace. Působením kyseliny sírové (H₂SO₄) na β -CuPc vzniká α -forma⁴³. V éteru

rozpustná α -forma naftalofthalocyaninů netvoří hydráty, nerozpustná β -forma je již po izolaci ve formě monohydrátu⁴⁴.

Pro Pc je charakteristická dlouhodobá stabilita roztoků i v přítomnosti vzduchu⁴⁵, nerozpustnost v běžných organických rozpouštědlech, vodných roztocích, ředěných kyselinách a zásadách a značná rozpustnost ve vroucích rozpouštědlech jako chinolin a jeho deriváty, benzofenon, naftalen, cyklohexanol, mentol, anilin, včetně jeho homologů¹⁷. Rozpustnost v koncentrované H_2SO_4 , kyselině chlorsulfonové, nebo bezvodé kyselině fluorovodíkové, nastává zřejmě v důsledku protonace mezo-dusíkových atomů^{12,50}. Kyselina dusičná způsobuje rozklad na ftalimid a dusičnan amonný¹⁷. Nesubstituované MPC se podobají barvou, nerozpustností, stabilitou, ale odlišují se reakcí reakcí s H_2SO_4 . Železnaté, zinečnaté, nikelnaté, kobaltnaté a platnaté Pc jsou odolné vůči působení koncentrované H_2SO_4 a po zředění precipitují původní MPC¹⁷, berylnaté, sodné, hořečnaté, draselné, vápenaté, manganaté, kadebnaté, cínaté, barnaté a olovnaté MPC se rozkládají za uvolnění H_2Pc ³². Periferní substituce, nebo změna centrálního atomu výrazně ovlivňuje vlastnosti sloučenin. Naftalofthalocyaniny jsou tepelně stálejší než Pc⁽⁴⁴⁾. Substituce makrocyklů polárními skupinami způsobuje rozpustnost v polárních rozpouštědlech. Tetrasulfofthalocyaniny (TSPc) jsou rozpustné ve vodě, mírně rozpustné v dimethylformamidu, methanolu a jejich roztoky jsou stabilní i na světle^{45,46,47}. Tetrapyridinoporfyraziny (Tppa) jsou rozpustné v 60% (v/v) H_2SO_4 , téměř nerozpustné ve většině organických rozpouštědlech, mírným zahřátím v pyridinu lze získat roztoky o koncentraci cca 10^{-4} mol.dm⁻³ (ref⁴⁸). Methylace Tppa za vzniku tetramethyltetrapyridinoporfyrazinů (Tmtppa) způsobuje velmi dobrou rozpustnost ve vodě⁴⁹.

1.4.2 Acidobazické vlastnosti

Možnost ztráty dvou vnitřních protonů imino skupiny v centru porfyrazinového makrocyklu za tvorby dianiontu Pc^{2-} a zároveň přítomnost možných protonačních míst, t.j. vnitřní bazické dusíkové atomy a čtyři dusíkové atomy v mezo poloze poskytuje ftalocyaninu jeho potenciálně amfoterní chování. Konduktometrická měření H_2Pc a CuPc v kyselině chlorsulfonové naznačila protonaci pouze mezo-dusíkových atomů⁵⁰. Acidita porfyrazinů je téměř o deset řádů větší než v případě porfyrinů a vysvětlení bylo

podáno na základě rozdílu reakčních center obou makrocyklů³⁰. Díky jejich vysoké aciditě mohou tvořit komplexy se slabými organickými bázemi, jako jsou aminy, dimethylsulfoxid, dimethylformamid, se změnami pozorovatelnými prostřednictvím absorpčních spekter ve viditelné oblasti⁵¹. Přídavek hydroxidových iontů k roztokům CoPc v nekoordinujících, nebo slabě koordinujících rozpouštědlech, (toluen, dimethylformamid) způsobí disproportionaci podle $2\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}^{2-} \rightarrow [\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}]^- + [\text{Co}^{\text{III}}\text{Pc}(\text{OH})_2]^-$, která není pozorovaná v koordinujících rozpouštědlech (pyridin, ethanol) v důsledku nemožnosti hydroxidových iontů obsadit axiální místa kobaltových jader⁵². Dalším následkem vysoké acidity NH vazeb v porfyrizinových ligandech je zvýšená reaktivita v komplexaci se solemi kovů³⁰. Přítomnost heterocyklického kruhu snižuje bazicitu mezo-dusíků a tento efekt se zvyšuje v pořadí benzen < selenodiazol < thiadiazol⁵¹ a stejný vliv má i přítomnost pyridinu, jakožto součásti pyridinoporfyrizinů, představující zároveň třetí typ možných míst protonace, která nastává již v ředěných vodných roztocích H_2SO_4 a v jejímž důsledku je silně snížena bazicita mezo-dusíkových atomů, která způsobuje, že i v koncentrované kyselině sírové může být pouze jeden z nich zahrnut v acidobazických interakcích. Konstanty bazicity jsou publikované⁵³.

1.4.3 Optické vlastnosti

Díky silné absorpci Pc ve viditelné oblasti mezi 600 a 700 nm leží jejich typické zabarvení mezi modrou a zelenou barvou. Barvu pevného stavu ovlivňuje zejména krystalová modifikace, pleochroismus, velikost částic, agregace^{12,54}. Vhodnou substitucí benzenových jader, nebo změnou centrálního kovového atomu lze ovlivňovat chromogen molekuly, kterým je vnitřní aromatické jádro a tím modifikovat jejich absorpci až do blízké infračervené oblasti^{12,13}.

Absorpčnímu spektru H_2Pc v UV-VIS dominují dva pásy ve viditelné části spektra, pás Q v oblasti 600-800 nm a pás B, označovaný Soretův, v blízkosti UV regionu při 300-400 nm, které přísluší intraligandovým přechodům $\pi-\pi^*$ z horních dvou nejvyšších obsazených orbitalů (HOMO), tj. a_{1u} a níže ležícího a_{2u} (π), do nejnižších neobsazených orbitalů (LUMO), e_g (π^*)^{55,56}.

Vliv kovu je v oblasti 300-800 nm relativně malý, jeho specifické pásy jsou pozorované v infračervené oblasti^{57,58} a v některých případech i v blízké UV oblasti jako další

absorpční pásy připisované $d_{\pi}-\pi^*$ přechodům²². Anderson a kol. srovnáním absorpčních spekter různě substituovaných MPc zjistili, že vstup kovu do Pc molekuly ovlivňuje intenzitu a rozestupy pásů ve spektru, ale hlavní vzor zůstává zachován. Celé spektrum vykazuje (hypsochromní) posun ke kratším vlnovým délkám a rozsah posunutí roste s protonovým číslem centrálního kovu⁵⁹. Energií $\pi-\pi^*$ přechodů, kromě struktury makrocyklu, ovlivňuje i oxidační číslo kovu a případná axiální ligace. Se vzrůstajícím oxidačním číslem a tedy pozitivním nábojem kationtu v makrocyklu byl pozorován hypsochromní posun pásů ve spektru rostoucí s velikostí elektronegativity axiálního ligandu v řadě: jod < brom < chlor < fluor. Mimo pásů přenosu náboje mezi kovovým kationtem a makrocyclickým ligandem, byly zaznamenány i pásy přenosu náboje mezi kovem a axiálním ligandem⁶⁰.

Rozlišení MPC, MPz a jejich příslušné volné báze je možné na základě typického vzoru absorpčních spekter ve VIS. Díky D_{4h} symetrii chromoforu v případě metalosloučenin jsou LUMO a LUMO(+1) degenerované a v absorpčních spektrech, získaných v neutrálních a bazických rozpouštědlech, je pozorován jeden ostrý Q pás s vibračními satelitními píky. Důsledkem snížení symetrie příslušné volné báze na D_{2h} je rozštěpení e_g na dvě hladiny, b_{2g} a b_{3g} projevující se v neutrálních a kyselých rozpouštědlech rozštěpením Q pásu na dva vrcholy, příslušející HOMO-LUMO přechodům $a_u \rightarrow b_{2g}$ pro složku Q_x a $a_u \rightarrow b_{3g}$ pro složku Q_y , (např. H_2Pc v chlorbenzenu: $Q_x = 695\text{nm}$, $Q_y = 659\text{nm}$, $\Delta\lambda(Q) = 36\text{nm}$)^{51,61}. VIS absorpční spektra, podobající se svým metalosloučeninám, poskytují tetramethylporfyriziny a oktamethylporfyriziny, díky přítomnosti dvou slabě kyselých vodíků v centru, v pyridinu pouze po ozáření UV světlem v důsledku tvorby odpovídajících dianiontů, jako pyridiniových solí,⁶². Podobný účinek byl pozorován po přidavku alkoholického roztoku silného hydroxidu do roztoku H_2Pc , který po přidání silné kyseliny vymizel a bylo zaznamenáno původní spektrum se dvěma vrcholy⁵⁰.

Přítomnost substituentů se silným elektron-akceptorovým účinkem, (jako halogen, nebo sulfofenyl), nebo heterocyklů s elektronovým deficitem, jako jsou pyridin a pyrazin v případě Tppa a tetra(pyrazino)porfyrizínů, zvyšuje kyselý charakter vnitřních N—H vazeb Pz jádra a tvorba pyridiniových solí, případně solí jiných bazických rozpouštědel nastává ihned po rozpuštění⁵¹. Substituce methinových skupin benzenových jader Pc přiléhajících k Pz jádru dusíkovými heterocykly způsobuje

hypsochromní posun ve VIS, rostoucí s počtem externích dusíkových atomů v závislosti na povaze centrálního atomu kovu. Současně je pozorováno rozšíření Soretova pásu připisované níže ležícím $n-\pi^*$ přechodům⁶³. Pozice heterocyklického dusíku má vliv na absorpční spektra různých specií stejné třídy, protože spektrum tetra-2,3-pyridinoporfyrazinu (Co-2,3-Tppa) se liší od spektra tetra-3,4-pyridinoporfyrazinu (Co-3,4-Tppa)¹¹, stejně jako spektrum tetramethyltetra-2,3-pyridinoporfyrazinu (Co-2,3-Tmtppa) od spektra tetramethyltetra-3,4-pyridinoporfyrazinu (Co-3,4-Tmtppa)⁶⁴.

Substituce Pz jádra elektron-donorovými skupinami na periferii rozšiřuje π -elektronový systém chromoforu s následným bathochromním posunem Q pásu ve VIS, například Pz substituovaný osmi naftylmethylthio skupinami v chloroformu mající navíc ale intenzivní pás přiřazený $\pi-\pi^*$ přechodům naftalenové skupiny u UV oblasti⁶⁵.

Vliv rozpouštědel na spektra sloučenin majících Pz jádro substituované elektron-akceptorovými tetrakis(thiadiazolovými) a tetrakis(selenodiazolovými) skupinami byl zjišťován v sérii v neutrálních (tj. nondonorních a slabě donorních), (jako je chlorbenzen, dichlormethan, trichlormethan), bazických (pyridin, dimethylsulfoxid, dimethylformamid) a kyselých (kyselina octová, trifluoroctová, sírová). Neutrální rozpouštědla zachovávají hlavní vzor spekter volných bází i jejich metalosloučeniny, ale vlivem substituce jsou spektra tetrakis(thiadiazol)-porfyrazinů (TTDPz) hypsochromně posunutá oproti Pc, ale bathochromně oproti Pz. Bathochromní posun tetrakis(selenodiazol)porfyrazinů (TSeDPz) oproti Pz je srovnatelný s Pc. Bazická rozpouštědla mají na pozici píků v UV-VIS absorpčních spektrech mírné solvatochromní účinky s pozorovanou tvorbou pyridiniových solí ve spektrech volných bází. Silné karboxylové kyseliny absorpční spektra H_2TTDPz a H_2TSePz posunují mírně hypsochromně, zatímco H_2SO_4 způsobí bathochromní posun, přisuzovaný protonaci jednoho z mezo-dusíkových atomů. Protonace všech čtyř mezo-dusíku byla pozorovaná pouze při substituci tetra-(terc-butyl)porfyrazinů jednou thiadiazolovou skupinou. Elektron-akceptorová substituce snižuje bazicitu mezo-dusíkových atomů oproti nesubstituovanému volnému tetra-(terc-butyl)porfyrazinu, protože dusíkové atomy thiadiazolového heterocyklu jsou bazičtější oproti thiadiazolu samotnému⁵¹. Protonaci Pc v kyselém prostředí pozorovali prostřednictvím změn v absorpčních spektrech také Jones a kol.⁶⁶.

Pthalocyaniny podléhají stejně jako jiná barviva agregaci pozorovatelné prostřednictvím absorpčních spektrech ve VIS a projevující se rozšířením Q pásu rozštěpením intenzivního vrcholu monomerní formy, na dva méně intenzivní vrcholy, přičemž monomer absorbuje při delších vlnových délkách⁶⁷. Díky větší rozpustnosti TSPc v organických rozpouštědlech, oproti Pc jsou ve většině studií agregace používány právě tyto sloučeniny. Spektra získaná elektronovou spinovou resonancí i absorpční spektra polykrystalického α -CuPc a CuTSPc naznačují přítomnost slabších mezimolekulových asociací i v pevném stavu, spolu se sníženou tvorbou mezimolekulových asociátů v polárnějších rozpouštědlech, připisovanou částečnému odstínění elektrických dipólů⁶⁸. Tvorba dimerů klesá v řadě rozpouštědel tetrachlormethan >benzen >toluen >chloroform >dioxan >tetrahydrofuran⁶⁹. Ze studií na měďnatých a vanadylových TSPc ve vodných roztocích vyplývá, že přídavek bazického rozpouštědla potlačuje agregaci, pravděpodobně v důsledku axiální ligace. Převaha polymerních forem je pozorovaná v případě CuTSPc do 75% obsahu dimethylformamidu (v/v), s dalším přídavkem převáží jednodušší specie. V 50% roztoku DMF (v/v) převažují polymerní specie vanadylových TSPc, další zvýšení objemu rozpouštědla vede k podstatnému zvýšení monomerních specií⁷⁰. Dimerizace CoTSPc ve vodných roztocích může být vysvětlena specifickými interakcemi s molekulami vody skrze vodíkové vazby⁷¹. Spektra jednojaderných specií naznačují mezimolekulovou agregaci v běžných organických rozpouštědlech již při koncentracích $>10^{-5}$ mol.dm⁻³(⁷²). Přídavek NaClO₄ v malém množství stabilizuje dimerní formu, při [NaClO₄] \geq 0,5M naznačují změny ve spektrech polymerizaci, pravděpodobně usnadněnou snížením negativního náboje komplexu⁷³. Přítomnost kyseliny má stejný účinek jako sůl a posouvá rovnováhu ve prospěch dimeru⁷⁴.

1.4.4 Elektrochemické vlastnosti Co(II) komplexů

Ftalocyaniny mohou být oxidovány^{75,20}, resp. redukovány^{76,77} chemicky, nebo elektrochemicky a pozorované mohou být až dvě postupné oxidace a až čtyři postupné redukce Pc kruhu, přičemž první dvě redukce kruhu bývají většinou reverzibilní, narozdíl od oxidací^{78,79}. Kobaltnaté makrocykly mohou během oxidace a redukce poskytovat až sedm oxidačních stavů s tím, že oxidace představuje možnou ztrátu jednoho až dvou elektronů z HOMO za vzniku Co^{III} formy následovanou oxidací Pc ligandu^{80,81}, zatímco během redukce mohou přijmout až pět elektronů, přičemž nejnižší možný oxidační stav kationtu je (+1) (ref.³¹). Redukci představuje postupný příjem elektronů do vakantních, nebo částečně obsazených orbitalů metalokomplexů s tím, že druh využitých orbitalů závisí na blízkosti vakantních orbitalů centrálního kovu a LUMO makrocyclického ligandu⁸¹. Metalosloučeniny koordinující kation kovu s uzavřenou vrstvou přijímají pouze čtyři elektrony prostřednictvím LUMO ligandového systému, zatímco v případě koordinace s přechodnými, redox-aktivními kovy, majícími *d* orbitaly umístěné mezi HOMO a LUMO makrocyccku, se redoxních procesů účastní i tyto kationty³¹ a za těchto okolností mohou být pozorovány přechody přenosu náboje z kovu na ligand, anebo z ligandu na kov⁸². Redukce kobaltových metalosloučenin probíhá nejdříve na kovovém jádře sloučeniny v základním stavu Co^{II}Pc²⁻ na Co^IPc²⁻ formu a teprve potom následuje postupné, jednoelektronové obsazování nejnižších antivazebných π -orbitalů ligandu Co^IPc systému, přičemž konečnou formu představuje Co^IPc⁶⁻ forma^{31,81}. Existence pěti, jednoelektronově redukováných forem CoPc byla potvrzena i polarografickým měřením v dimethylformamidu s publikovanými půlvlnnými potenciály ($E_{1/2}$), příslušejícími jednotlivým aniontovým formám⁸³. Absorpční spektra charakteristická aniontových a kationtových CoPc radikálů jsou publikovaná^{76,81}.

Redoxní potenciál MPc je určován povahou komplexu a jeho postranních řetězců, povahou centrálního iontu a možnou přítomností axiálních ligandů, iontovým párováním, rozpouštědlem a polymerizací⁸⁴. Růst stability orbitalů centrálních atomů přechodných kovů první řady se zvyšujícím se jaderným nábojem způsobuje růst oxidačního potenciálu ftalocyaninů s trendem končícím pro Cu^{II} a Zn^{II} (31). Snadnost oxidace, nebo redukce Pc jednotky závisí na elektrickém poli generovaném centrálním kovovým iontem, t.j. snadnější oxidace a obtížnější redukce Pc kruhu je očekávána pro

polarizovanější centrální kovový ion. Lineární vztah mezi redoxním potenciálem první oxidace a redukce Pc kruhu a polarizační silou centrálního kovového iontu, vyjádřenou poměrem náboj vs. poloměr, byl získán⁸⁵. Ve voltametrických experimentech jsou nejčastěji používanými nevodnými rozpouštědly MPc neobsahujících polární substituenty dimethylformamid, dimethylsulfoxid, pyridin, dimethylacetamid a v nich získané redoxní potenciály párů M^{III}/M^{II} a M^{II}/M^I jsou také publikované⁸⁶, přičemž povaha rozpouštědla značně ovlivňuje potenciál a umístění první oxidace (lokalizace na ligandu, nebo kovovém centru)⁸⁷.

Podstatně větší elektrostatický potenciál kovového kationtu v dutině porfyrázinového ligandu nežli v dutině stejně substituovaného porfyriu je způsobený tetraaza-substitucí mezo poloh a má za následek obtížnější oxidaci MPc ve srovnání s MP^{88,89}. Substituce elektron donorovými skupinami zvyšuje negativní náboj na ftalocyaninovém kruhu vedoucí k posunu redukčních procesů Pc kruhu k negativním potenciálům který se tím stává obtížněji redukovatelný a snadněji oxidovatelný⁹⁰. Podobný účinek má i vnesení kovu do makrocyklu, oproti volným makrocyklům⁹¹. Snížení náboje na ftalocyaninovém kruhu vyvolané elektron akceptorovou substitucí způsobuje posun redox potenciálů k pozitivnějším hodnotám a komplexy jsou snadněji redukovatelné a hůře oxidovatelné oproti nesubstituovaným Pc^{51,92}. Vlivem elektron akceptorových schopností methylovaných aza skupin pyridinu v komplexech Co(Tmtppa) jsou redox potenciály posunuté pozitivněji oproti jiným derivátům kobaltových ftalocyaninů⁶⁴. Zvýšení oxidačního potenciálu tetramethylovaných Tmtppa je založeno na předpokladu přitahování elektronové hustoty z centra makrocyklu směrem k pozitivně nabitě aza skupině s následným ztížením odstranění elektronu z makrocyklu a zvýšením půlvlnových potenciálů, což z nich zároveň dělá i vhodné elektrokatalyzátory pro redukce⁹³.

Píky odpovídající redox procesům nesubstituovaných kobaltových makrocyklů, stejně jako i ostatních MPc adsorbovaných na povrchu uhlíkových elektrod získaných CV odpovídají jedoelektronovým, difúzí kontrolovaným procesům a vykazují během měření prováděných v pufovaném prostředí závislost na pH projevující se posunem k pozitivním potenciálům s klesajícím pH⁹⁴. Směrnice charakterizující závislost potenciálu vs. pH vypracovaná pro redoxní píky CoTSPc je -59 mV/pH⁸⁴ a -65 mV/pH pro formální potenciál hexafluoro- a oktakyano- substituovaných CoPc⁹², zatímco

potenciál $\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}/\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}$ páru tetraamino- substituovaného CoPc je téměř nezávislý na pH v alkalickém prostředí a posouvá se v kyselém prostředí se směrnici -60 mV/pH^{95} . Narozdíl od těchto makrocyclů je potenciál páru $\text{Co}^{\text{II}}\text{Tmtppa}/\text{Co}^{\text{I}}\text{Tmtppa}$ nezávislý na pH v rozmezí 1 až 10 (směrnice závislosti zbývajících redox párů jsou publikované⁹⁶), což je netypické chování vzhledem k výše uvedené skutečnosti, že ostatní makrocyclky vykazují v kyselém prostředí závislost se směrnici přibližně -60 mV/pH díky protonizaci dusíkových mezo atomů⁹⁷.

1.5 ANALYTICKÉ APLIKACE

1.5.1 Polovodičové detektory plynů

Jedno z využití ftalocyaninů v analytické chemii představuje oblast výzkumu nových materiálů pro detekci plynů, přičemž použité materiály by měly být dostatečně specifické a citlivé k široké škále plynů, zejména k toxickým, anebo hořlavým a to i při nízkých koncentracích. To všechno by mělo být kombinované s životností, stabilitou odezvy a cenovou dostupností. Příznivé vlastnosti ftalocyaninů a jejich metaloderivátů, jako je velká tepelná stabilita a polovodičové chování umožňují jejich použití v polovodičových senzorech plynů, založených na organické aktivní vrstvě.

Chování H_2Pc a MPc na vzduchu odpovídá slabě vodivým polovodičům typu p ⁽⁹⁸⁾, jejichž vodivost po chemisorpci silně elektrofilních plynů významně vzrůstá⁹⁹. Nejvyšší citlivost vůči oxidu dusičitému (NO_2), spolu s vodivostí, rychlou odezvou, dobrou stabilitou a reprodukovatelností kombinuje PbPc , oproti ostatním Pc, jako jsou H_2Pc , CuPc , NiPc , CoPc a FePc . Citlivost vůči NO_2 nebyla zjištěna pro MgPc ⁽¹⁰⁰⁾. Vakuově sublimované tenké filmy PbPc díky vysoké citlivosti a selektivě k NO_2 umožňují detekci nízkých koncentrací a to od 2 ppb do 20 ppm, včetně stanovení nízkých koncentrací chloru ($< 1 \text{ ppm}$). Pro zaručení dostatečné stability aktivní vrstvy, umožnění reverzibility účinků a zamezení sorpce vodní páry, probíhají měření při teplotách $100\text{--}170^\circ\text{C}$ (ref¹⁰¹). Rostoucí koncentrace plynu prodlužuje délku odezvy a zejména dobu regenerace. Snižování těchto parametrů vhodně zvolenou tepelnou předúpravou senzoru je provázáno snižováním citlivosti^{101,102}. Ftalocyanin titanylu (TiOPc) přechází po třech

hodinách při 250°C z α -TiOPc na β -TiOPc, což vede po expozici NO₂ při 180°C k podstatnému zvýšení velikosti odezvy, snížení doby odezvy a prodloužení délky regenerace, oproti α -TiOPc¹⁰³. Pro NO₂ senzor založený na PbPc nebyl zjištěn interferenční vliv plynů jako amoniak, oxid dusnatý, oxid uhelnatý, oxid uhličitý, sirovodík a oxid siřičitý, kromě ozonu, jehož signál představuje při stejné koncentraci 15% hodnoty signálu NO₂⁽¹⁰⁴⁾. Senzor, založený na tenkém filmu PbPc a NiPc, pro detekci nízkých koncentrací v rozmezí (25 až 63000) ppb NO₂, pracující při laboratorní teplotě s rychlou odezvou, byl publikován¹⁰⁵. Rychlé odezvy a doby regenerace NO₂ senzoru při pokojové teplotě bylo dosaženo použitím CuPc substituovaného tetra-terc-butylem díky slabší afinitě NO₂ k tenkému filmu Pc¹⁰⁶.

Vakuově sublimovaný tenký film (bis)ftalocyaninu luthecia, který představuje vlastní polovodič s vodivostí řádově kolem $10^{-5}(\Omega\text{cm})^{-1}$ byl studován pro potenciální využití jako senzoru plynného chlorovodíku, chloru, sirovodíku a oxidu siřičitého. Ve všech případech byla pozorovaná významná změna vodivosti, spolu s elektrochromním chováním po expozici oxidujícím, nebo redukujícím plynům¹⁰⁷. Srovnání tenkých filmů tohoto Pc, připravených vakuovou sublimací, nebo Langmuir-Blodgettovou (L-B) technikou neumožnilo u všech testovaných látek prokázat lepší kinetické parametry L-B filmů pro potenciální užití při detekci studovaných těkavých složek odpovědných za vůni olivového oleje, vína a dalších látek, jako hexanal, hexanol, kyselina octová a *n*-butylacetát. Několikaměsíční stabilitní studie ale prokázaly pokles citlivosti vakuově sublimovaných filmů oproti L-B filmům¹⁰⁸. Mikrosenzor pro detekci oxidujících plynů, zejména halogenů, jehož aktivní vrstvu představuje tenký film (bis)ftalocyaninu, připravený L-B technikou, reaguje rychleji a výsledky jsou reprodukovatelnější, oproti senzorům připraveným vakuovou sublimací¹⁰⁹.

Výrazného zvýšení vodivosti lze dosáhnout také redukcí¹¹⁰, anebo vhodným dopantem, kterým lze zároveň účinně ovlivňovat polovodičové chování Pc. Vodivost PbPc po inkubaci s párami jodu vzrostla sedm až devětkrát (na 10^{-3} - $10^{-1}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) oproti původnímu PbPc¹¹¹. Dopováním PbPc směsí paladia (Pd) a oxidu rutheničitého (RuO₂) se mění chování PbPc jako *p*-polovodiče a v závislosti na teplotě získává vůči vodíku (H₂) chování *p*-, nebo *n*-polovodiče (chování polovodiče *n*-typu se začíná projevovat od 104°C s maximální citlivostí při 140°C). Vůči oxidu uhelnatému se chová jako *p*-polovodič. Kovové centrum MPc+Pd+RuO₂ ovlivňuje citlivost vůči H₂. Vlivem

dopantů se snižuje elektrický odpor a roste citlivost vůči H_2 , přičemž v oblasti rozmezí pracovních teplot $80^\circ C$ až $170^\circ C$ senzoru bylo pozorované klesání elektrického odporu v řadě: $PbPc > PbPc+Pd > PbPc+RuO_2$ ⁽¹¹²⁾.

Selektivní citlivost Pc k plynům a parám může být také využita prostřednictvím aktivní tenké vrstvy vakuově sublimované na piezoelectrickém substrátu. Změny fyzikálních a chemických vlastností aktivní vrstvy, vyvolané interakcí s molekulami plynů, ovlivňují rychlost šíření povrchových akustických vln povrchem substrátu a umožňují využití tenkých filmů Pc jako aktivních vrstev senzorů povrchových akustických vln^{113,114,115}.

1.5.2 Elektrochemické senzory

Nejčastější aplikace látek na bázi metalofthalocyaninů jsou založeny na jejich schopnosti katalyzovat chemické reakce spojené s přenosem elektronů, což umožňuje využití v aktivních vrstvách elektrochemických senzorů. Vlastní senzor je tvořen vodivým substrátem, nejčastěji různou formou uhlíku s naneseným tenkým filmem ftalocyaninu. Látky rozpustné ve vodě lze na povrchu elektrody ireverzibilně adsorbovat z vodných roztoků, deponovat elektrochemicky, oxidativní polymerací apod. Na grafitových substrátech je následkem π - π interakcí mezi grafenovým povrchem a makrocyklem preferovaná plochá (paralelní) orientace makrocyklu mediátoru¹¹⁶. Uspořádání filmu výrazně ovlivňuje elektrochemickou aktivitu katalyzátoru¹¹⁷, protože k této aktivitě přispívají pouze vnější vrstvy mediátoru ležící na rozhraní filmu a roztoku elektrolytu, kde probíhá reakce přenosu náboje. Z tohoto důvodu je rovněž limitovaný i faradaický proud odpovídající redox reakci elektrochemicky deponovaného filmu^{118,119}. Modifikace elektrod metalofthalocyaniny výrazně snižuje přepětí elektrochemických reakcí řady analytů, čímž umožňuje jejich stanovení v oblasti potenciálů, kde nehrozí interference jiných reakcí, jako např. rozklad elektrolytu. Předpokladem uplatnění elektrokatalytických vlastností ftalocyaninových metalokomplexů je vazba intermediátů reakce s aktivním centrem, kterým je obvykle kov, mající svůj potenciál blízký potenciálu katalyzovaného procesu, včetně schopnosti vázat extraplanární ligandy. Vazba s aktivním centrem je doprovázená změnou oxidačního stavu¹²⁰.

1.5.2.1 Elektrochemická redukce kyslíku

Nejúčinnějšími katalyzátory elektrochemické redukce kyslíku jsou železnaté a kobaltnaté ftalocyaniny s tím, že na aktivní vrstvě tvořené CoPc podléhá kyslík dvouelektronové redukci na peroxid vodíku, zatímco na vrstvě tvořené železnatými komplexy probíhá čtyřelektronová redukce na vodu⁹⁴. Rozdíly v katalytických aktivitách MPc jsou vysvětleny na základě rozdílů energie mezi *d*-orbitaly kovu v MPc a axiálního ligandu (kyslíku)¹²¹. Yeagrem navržený mechanismus předpokládá odlišný průběh v kyselém a bazickém prostředí a jejich prolínání v závislosti na pH¹²². Redukce kyslíku je zprostředkována párem $M^{III}Pc/M^{II}Pc$ přes vznik adsorbovaného aduktu s kyslíkem, na kterém probíhá přenos elektronů¹¹⁶.

1.5.2.2 Stanovení sirných látek

Dalším příkladem využití katalytických schopností těchto makrocyclů v analytické chemii je oxidace sirných sloučenin. Metaloftalocyaniny mohou katalyzovat jejich autooxidaci kyslíkem, anebo v jeho nepřítomnosti elektrochemickou oxidaci thiolů, hydrogensulfidů a alkalických sulfidů na odpovídající konečné produkty, tj. disulfidy, elementární síru a thiosulfáty. Redoxní aktivita kovového centra a jeho schopnost vázat extraplanární ligandy prostřednictvím dz^2 a dyz orbitalů (tj. reverzibilně koordinovat ionizované thiolové skupiny) a molekulu kyslíku za tvorby ternárního komplexu opět ovlivňuje katalytické schopnosti senzoru^{31,123}. Nejúčinnějšími katalyzátory elektrochemické oxidace substrátů obsahujících síru v nízkém oxidačním stavu jsou kobaltové komplexy¹²⁴. Větší elektronové párování CoTAP a v menší míře i FeTAP v přítomnosti methylthiolu bylo potvrzeno teoretickými výpočty¹²¹.

Stanovení hydrogensulfidových, sulfidových a thiolových iontů pomocí přímé potenciometrie v neutrálním prostředí umožňuje iontově selektivní elektroda (ISE), tvořená tenkým filmem Co(Tmtpa), deponovaným na vysoce orientovaném uhlíku (HOPG). Při konstantní koncentraci kyslíku v analyzovaném roztoku rychlosti proti sobě jdoucí oxidace a redukce ovlivňují poměr koncentrací $Co^{II}Pc/Co^{I}Pc$ a při určité koncentraci analytu elektroda nabývá rovnovážného potenciálu v souladu s Nernstovou rovnicí. V rozsahu měřených koncentrací (*c*) $5,7 \times 10^{-5}$ M až $2,0 \times 10^{-3}$ M je závislost E vs. $\log[c]$ lineární, se směrnici blížíící se $-0,059$ V/log [*c*] (v závislosti na tloušťce vrstvy).

Nevýhodou je vliv interferujících aniontů. Rovněž byla zjištěna nestabilita elektrody v roztocích při $\text{pH} > 8$. Mechanismus reakce, včetně poloreakcí zahrnujících katalyzátor je uveden^{125,126}. Tetraaminoftalocyanin kobaltu deponovaný na HOPG a skelném uhlíku tvoří sulfidovou ISE umožňující stanovení 2-merkapt ethanolu (2-ME) v kyslíkem nasyceném pufru ($\text{pH} 13$) s reprodukovatelnou lineární odezvou v rozmezí koncentrací $5,7 \times 10^{-6}$ až $2,0 \times 10^{-3}$ M, přičemž rychlost dosažení rovnovážného potenciálu závisí na pH a tloušťce Pc filmu¹²⁷.

Katalýza v nepřítomnosti kyslíku představuje také dvoustupňový proces zahájený elektrochemickou oxidací $\text{M}^{\text{II}}\text{Pc}(-2)$ na $\text{M}^{\text{III}}(\text{Pc}-2)^+$ s následnou chemickou reakcí analytu s oxidovanou formou $\text{M}^{\text{III}}\text{Pc}(-2)^+$ za regenerace $\text{M}^{\text{II}}\text{Pc}(-2)$. Oxidace 2-ME na 2-hydroxyethylsulfid, katalyzovaná CoTSPc nastává při potenciálu $-0,2$ V se zpětnou redukcí vzniklého produktu při potenciálu $-0,95$ V. Oxidace Co(I)/Co(II) nastává při potenciálu $-0,50$ mV. Závislost oxidační vlny 2-ME na pH (do $\text{pH} 9$) se projevuje posunem potenciálu o $0,11$ V při změně pH o jednotku. Experimenty na rotační diskové elektrodě (RDE) prokázaly jedoelektronový, rychlost určující proces a první reakční řád, typický redox reakcím katalyzovaných prostřednictvím MPC. Mechanismus oxidace 2-ME, je uvedený¹²⁴. Senzor tvořený přidáním TSPc oxomolybden(V) k uhlíkové pastě snižuje přepětí oxidace cysteinu účinněji než CoTSPc. Nevýhodou oproti kobaltovým sloučeninám je nižší detekční limit^{128,129}. Oxidace cysteinu pomocí CoTSPc se řídí reakčním mechanismem prvního řádu¹³⁰.

Jak bylo řečeno výše, tloušťka vrstvy deponovaného filmu výrazně ovlivňuje katalytickou aktivitu. Adsorbovaný CoTAP je ve srovnání s elektropolymerizovanými filmy (80 cyklů) na skelné uhlíkové elektrodě katalyticky aktivnější, přestože rostoucí počet cyklů během elektropolymerizace mírně zvyšuje jeho aktivitu¹¹⁸. Větší vliv povrchové koncentrace katalyzátoru na elektrochemické chování je patrný u oxidace 2-merkapt ethanolu kyseliny projevující se rozštěpením píku při povrchové koncentraci odpovídající více než šestinásobku monovrstvy. Rozdíly jsou přisuzované vzniku sendvičových struktur vznikajících v monovrstevném uspořádání na rozdíl od těsnějšího uspořádání multivrstevných komplexů neumožňujících vznik těchto struktur¹¹⁹. Mikrovláknový uhlíkový senzor modifikovaný elektropolymerizovaným (6 cyklů) a adsorbovaným filmem CoTAP byl navržen pro stanovení 2-merkapt ethanolu kyseliny, redukovaného glutathionu a cysteinu. Senzor tvořený

elektropolymerizovaným filmem je citlivější vůči 2-ME a cysteinu, pro zbylé analyty je citlivost obou druhů stejná. Elektroda je nejcitlivější ve spojení s cyklickou voltametří (CV), detekční limity se pohybují řádově kolem 10^{-4} M. Během měření nebyly pozorované žádné pasivující efekty¹³¹. Zvýšení katalytické aktivity může nastávat i z jiných příčin^{123,132}. Větší katalytickou aktivitu substituovaného tetra-N-karbonylakryloaminftalocyaninu Co^{II} k oxidaci 2-ME kyslíkem v dimethylformamidu autoři přisoudili potlačení agregace molekul v roztoku v důsledku přítomnosti objemných periferních skupin¹²³. Experimentálně pozorované zvýšení katalytické aktivity při oxidaci sulfidových iontů u filmu tvořeného dimerními formami CoPc k oxidaci sulfidových iontů bylo vysvětleno na základě disproportionace s možností současného, spojeného procesu oxidace hydrogensulfidového iontu a redukce kyslíku na sousedních $\text{Co}^{\text{I}+}$ a $\text{Co}^{\text{3}+}$ aktivních místech dimeru¹³².

1.5.2.3 Stanovení dusíkatých látek

Přepětí pro redukci dusičnanových a dusitanových iontů v alkalickém roztoku se pro testované senzory snižuje v řadě: CuPc > FePc > NiPc > CoPc > MnPc > ZnPc. Katalýza prostřednictvím CuPc bude pravděpodobně odlišná od typického způsobu vzhledem k výskytu pouze ligandově orientovaných redoxních procesů CuPc¹³³. Větší snížení přepětí pro redukci dusitanových iontů než CuPc a narozdíl od CoPc (pík redukce pozorován nebyl) bylo pozorováno pro kobaltnaté komplexy porfyrainů, konkrétně pro Co-2,3-Tmtppa (-1,44 V), Co-2,3-Tppa (-1,40 V), Co-3,4-Tmtppa (-1,40 V). Lineární závislost katalytických proudů na koncentraci v rozsahu 1×10^{-10} M až 7×10^{-9} M poskytuje kombinace Co-3,4-Tmtppa senzoru se square wave voltametří^{133,64}. Základem polyvinylchloridové membránové elektrody selektivní k dusitanovým iontům je tetra-(terc-butyl)ftalocyanin- Co^{II} . V pufovaném prostředí o pH 3,5 byla nalezena lineární odezva v rozsahu koncentrací 8×10^{-5} M až 1×10^{-1} M se směrnici $-0,057 \text{ V/p}(\text{NO}_2)$ (15°C), koeficienty selektivity byly rovněž stanoveny¹³⁴. Využitelnost Co-3,4-Tmtppa jako senzoru pro elektrokatalýzu čtyřelektronové, resp. dvouelektronové oxidace hydrazinu, resp. hydroxylaminu byla potvrzena pomocí CV a RDE experimentů a zároveň nebyl zjištěn významný rozdíl v potenciálech sledované oxidace při daném pH pro různé druhy kobaltnatých makrocyclů⁹⁷.

1.5.2.4 Stanovení glukózy a kyseliny askorbové

Největší katalytickou aktivitu k oxidaci glukózy v alkalickém prostředí projevují nesubstituované CoPc oproti substituovaným kobaltovým MPc. Závislost proudu píku (I_p) na koncentraci je lineární do koncentrace 5 mM, větší koncentrace pasivují elektrodu. Posun formálního potenciálu $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ k pozitivním potenciálům díky substituci periferními skupinami neovlivňuje katalytickou aktivitu, ale povaha substituentů ovlivňuje symetrii energetické bariéry prvního jedno elektronového, rychlost určujícího kroku¹³⁵.

Přímé potenciometrické stanovení kyseliny askorbové umožňuje mikroelektroda pokrytá $\text{Co}(\text{Tmtppa})$. Princip, podobný výše uvedené sulfidové ISE, využívá redukci $\text{Co}^{\text{II}}(\text{Tmtppa})^{4+}$ pomocí kyseliny askorbové za vzniku $\text{Co}^{\text{I}}(\text{Tmtppa})^{3+}$, jenž je kyslíkem oxidován na původní formu. Při konstantní koncentraci kyslíku určuje poměr $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Tmtppa}]^{4+}/[\text{Co}^{\text{I}}\text{Tmtppa}]^{3+}$ koncentrace kyseliny askorbové a mikroelektroda nabývá rovnovážného potenciálu v souladu s Nernstovou rovnicí. Závislost E vs. $\log [c]$ je lineárně závislá v rozmezí koncentrací 10^{-6} až 10^{-2} M se směrnici 0,060 V/log [c]. Detekční limit je uvedený v literatuře¹³⁶. Na stejném principu založený potenciometrický senzor tvořený uhlíkovou pastou modifikovanou FePc poskytuje lineární odezvu ve stejném koncentračním rozsahu se směrnici 0,052 až 0,058 V/log[c]¹³⁷.

1.5.3 Neanalytické využití porfyrinů

Ftalocyaniny se využívají jako organické pigmenty a barviva modré a zelené barvy, představují modrozelenou barvu v inkoustových tiskárnách, uplatňují se i v pigmentech tonerů barevných fotokopírek a laserových tiskáren, včetně barevných filtrů pro zobrazovací jednotky na bázi tekutých krystalů a tenkých filmů silně adsorbovaných na povrchu CD a DVD médií pro ukládání optických dat^{54,138,139}. Jiné slibné aplikace představují tenké filmy substituovaných Pc pro použití v tranzistorech^{140,141}, použití v bateriích¹⁴² a člancích, jak palivových¹⁴³, tak fotovoltaických a solárních¹⁴⁴ a katalyzátory pro elektrolýzu vody¹⁴⁵. Studované jsou také v souvislosti s průmyslovým čištěním odpadních vod pomocí katalytické oxidace sulfidových iontů kyslíkem. Užití

katalytických vlastností okta-4,5-karboxyftalocyaninu ve formě sodné soli, ve spojení s kyselinou askorbovou a kyslíkem vede k tvorbě volných kyslíkových radikálů s výraznou cytotoxickou aktivitou využitelnou při katalytické terapii rakoviny¹⁴⁶. Tvorba radikálů MPc a Mpz po ozáření viditelným světlem zajišťuje velký zájem o tyto sloučeniny pro potenciální využití fotosenzitizátorů při fotodynamické terapii rakoviny a to zejména při léčbě anaerobních nádorů^{147,148,149}.

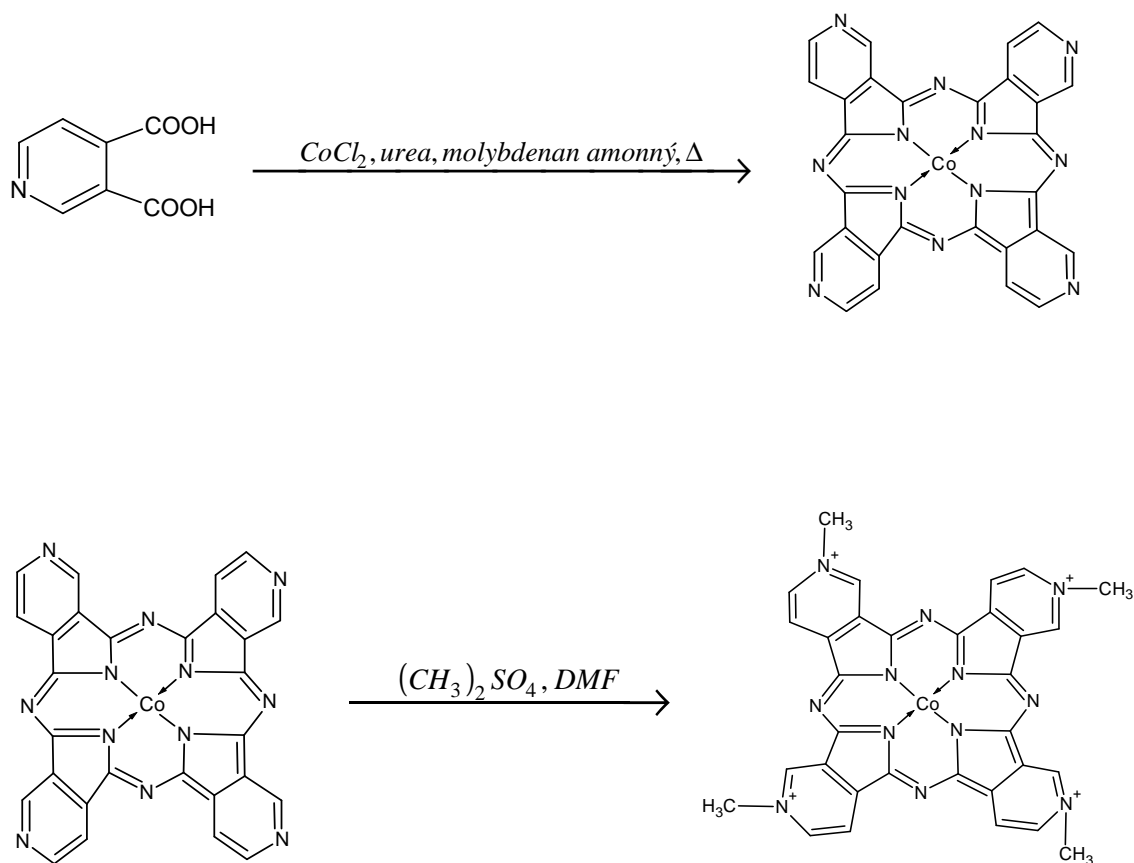
1.6 STANOVENÍ VODÍKU

Vodík je široce využívanou surovinou nalézající uplatnění zejména v chemickém, rafinérském, potravinářském, nebo metalurgickém průmyslu. Na jedné straně rychlý rozvoj a růst lidské populace zvyšující nároky na množství energie a na straně druhé stojící omezené zdroje fosilních palivových rezerv spolu s tlakem na ochranu životního prostředí vedou k zaměření pozornosti na možné alternativní a obnovitelné zdroje energie. Vodík mimo jiné představuje čistý zdroj energie pro použití v palivových článcích, jejichž odpadní produkty nepředstavují žádné skleníkové plyny, ale voda. Skladování a manipulace s ním je ovšem spojena s nebezpečím úniku, vedoucím k explozivní atmosféře při dosažení kritické koncentrace ve vzduchu (> 4% (v/v)). Včasná, rychlá a citlivá detekce vodíku je otázkou bezpečnosti a zajišťuje zájem o vývoj nových senzorů v plynné fázi. Některé senzory nevyžadují použití drahých kovů^{150,151} jako je platina, nebo paladium, ale široká škála navržených a aplikovaných senzorů je na jejich přítomnost odkázaná a řadí se mezi ně senzory optické^{152,153,154}, senzory založené na principu povrchové akustické vlny ve dvou-vrstevném uspořádání paladia a CuPc¹⁵⁵, polovodičové senzory nejčastěji zahrnují buď tranzistory řízené polem tvořené polovodiči na bázi sloučenin křemíku^{156,157}, které umožňují provádět stanovení při vyšších teplotách¹⁵⁸ oproti jiným polovodičům¹⁵⁹, anebo Schottkyho diody^{160,161,162}. Impedanční senzor na bázi platiny vyniká nízkou závislostí na obsahu kyslíku a vzdušné vlhkosti¹⁶³. Platinovou i paládiovou pracovní elektrodu, na které probíhá oxidace vodíku obsahují elektrochemické ampérometrické a potenciometrické senzory. Dvouelektrodové uspořádání s pracovní a pomocnou elektrodu je typické pro většinu těchto senzorů a liší se použitým elektrolytem a materiálem pomocné elektrody.

Senzory mohou obsahovat kapalný¹⁶⁴ nebo pevný elektrolyt s vysokou protonovou vodivostí jako je hydrogenfosforečnan zirkoničitý¹⁶⁵, kyselina antimoničitá¹⁶⁶, nebo pevné polymerní elektrolyty jako je Nafion^{167,168}, Nasion¹⁶⁹, nebo polybenzimidazol¹⁷⁰. Relativní vlhkost okolní atmosféry ovlivňuje elektrické vlastnosti a s tím i odezvu těchto senzorů. Pro potlačení jejího vlivu je v některých případech používána příměs dopantů^{166,170}. Ampérometrický senzor, založený na Nafionu a platinových elektrodách, který na rozdíl od ostatních vyžaduje i referenční elektrodu, umožňuje monitorování vodíku ve vzduchu. Po zlepšení detekčního limitu by byla možná i aplikace ve vodném prostředí díky polytetrafluoroethylenové difúzní membráně¹⁷¹. Amperometrický senzor vodíku pro vodná prostředí pracuje v dvuelektrodovém uspořádání, využívajícím platinových elektrod¹⁷². Vrstvu paladia, deponovanou na skleněné destičce využívá senzor pro stanovení vodíku rozpuštěného v transformátorových olejích, kde signál je odvozen buď ze změny elektrického odporu anebo z intenzity světla odraženého od filmu¹⁷³.

1.6.1 Příprava tetramethyl-3,4-tetrapyridinoporfyrazinu

Nejčastější postup přípravy Co-3,4(Tmtppa) představuje dvoustupňová syntéza spočívající v zahřívání 3,4-pyridindikarboxylové kyseliny pod refluxem v nitrobenzenu za přítomnosti chloridu kobaltnatého, močoviny a molybdenanu amonného, jako katalyzátoru. Surový produkt je promýván ředěnými roztoky hydroxidu sodného a kyseliny chlorovodíkové a čištěn extrakcí z acetonu a vody. Druhý krok pak zahrnuje alkylation pomocí dimethylsulfátu v dimethylformamidu s následnou dvojnásobnou rekrystalizací z vody a acetonu^{11,125,174}.



2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 STUDOVANÁ LÁTKA

Mediátor Co(Tmtppa), jehož relativní molekulová hmotnost činila 1116,8, syntetizoval, čistil a charakterizoval Yu-Hong Tse (*Dept. of Chemistry, York University, Toronto, Canada*), podle¹²⁶.

2.2 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE

Pro základní elektrolyt byl používán $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (*Merck, čistota min. 99,5 %*) a $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (*Merck, čistota 99-102 %*). Pro přípravu roztoků byla používána destilovaná voda. K úpravě pH byla používána H_3PO_4 (*Fluka, čistota p.a.*). Používané plyny pocházely z tlakových lahví (*Linde*) a jednalo se o argon, kyslík a vodík.

2.3 POUŽITÉ METODY

2.3.1 Cyklická voltametrie

Cyklická voltametrie je nejvhodnější metoda k elektrochemickému studování jak elektrochemicky aktivních látek, tak elektrodového povrchu. Princip metody je uvedený v literatuře^{175,176,177}. Měření byla prováděná v tříelektrodovém uspořádání v aparatuře tvořené mosazným minisvěrákem na jehož spodní díl byla položena destička elektrodového materiálu (1×1 cm) a na níž se ještě před vložením skleněné nádoby ve tvaru válce (výška 2,2 cm, vnitřní průměr 7 mm, síla stěny 4 mm) vložilo těsnění z Vitonu s kruhovým otvorem o průměru 5 mm, vymežujícím geometrickou plochu

elektrody $0,197 \text{ cm}^2$. Nádobka byla uzavřena teflonovým víčkem s třemi průchodkami a přitažena horním dílem svěráku. Průchodkami ve víčku byl do nádobky přiváděn plyn a vkládána pomocná a referentní elektroda. Jako pracovní elektroda sloužila bazální rovina HOPG nebo film Au napařený na skleněné destičce (*Arrandee, Německo*) a tepelně anelovaný propanovým hořákem s cílem vyšší fixace a tím i zlepšení jeho mechanické odolnosti. Referentní elektrodu představovala pro všechna měření nasycená kalomelová elektroda (SCE) a pomocnou elektrodu platinový drátek zatavený ve skleněné kapiláře vkládaný přímo do nádobky se zkoumaným roztokem. Měření probíhala na potencistatu (*Potentiostat/galvanostat, typ POS 2, Bank Elektronik, Německo*). Míchání roztoku bylo prováděno pomocí vháněného plynu přímo do roztoku.

Základní elektrolyty představovaly fosfátové pufrы, 0,1 M roztok hydrogenfosforečnanu disodného (pH 9,02); 0,1 M roztok dihydrogenfosforečnanu sodného v destilované vodě o pH 4,00 a fosfátový pufr o pH 6,76; připravený ředěním (1:1) výchozích 0,1 M roztoků. Měření a případně úprava pH pomocí 10 % roztoku H_3PO_4 bylo prováděno pH metrem (*Mettler Toledo, typ Delta 350*), třibodově kalibrovaným.

2.3.2 Měření potenciálu

Rovnovážný potenciál byl měřen pomocí vysokoohmového voltmetru ($R_{\text{imp}} = 10^{13} \Omega$, kapacita 10 pF) s kompenzací ofsetu (*Precision potential meter, model PPM 98, Německo*) ve dvouelektrodovém uspořádání tvořeném pracovní elektrodou popsanou výše a referentní elektrodou SCE.

2.4 EXPERIMENTÁLNÍ PROVEDENÍ

Předúprava očištěného povrchu elektrody, předcházející vlastní depozici zahrnovala čtyři různé způsoby s cílem nalézt optimální přizpůsobení povrchu následné depozici mediátoru.

- 1) Pouze očištěný povrch obou elektrod pro bezpotenciálový způsob.
- 2) Vložení potenciálu -700 mV, resp. +700 mV/SCE po dobu jedné minuty.

3) Expozice povrchu elektrody v 1M KOH po dobu 30 minut.

Uvedené kroky následoval oplach povrchu destilovanou vodou. Adsorpce mediátoru z 1×10^{-3} M vodného roztoku Co(Tmtppa) byla prováděná po dobu 20 min nanesením kapky roztoku na povrch elektrody (pro zamezení kontaminace bočních stěn HOPG mediátorem). Po adsorpci byl povrch omyt destilovanou vodou a CV byla prováděna v pufru o pH 4 vybublaném argonem.

Pro účely elektrodepozice byl zásobní roztok Co(Tmtppa) o koncentraci 1×10^{-3} M desetinasobně ředěný pufrům pH 4.

Cyklická voltametrie, užitá ke studiu stability Pz immobilizovaného na povrchu elektrody, prováděná v prostředí o definovaném pH, zahrnovala sérii sta voltametrických cyklů ve zvoleném a po každé sérii rozšířeném rozsahu potenciálů. Jednotlivým sériím voltametrických cyklů měření stability deponovaného filmu předcházelo a následovalo snímání kontrolní CV křivky v konstantním rozsahu potenciálů pro dané pH. Stabilita imobilizace mediátoru byla hodnocena porovnáním náboje (plochy I vs t) anodických píků redox páru IV na voltamogramech příslušných měření. Jako kritérium byl stanoven úbytek náboje kontrolního měření, získaného po sérii voltametrických cyklů oproti CV křivce kontrolního měření, získané před sérií cyklů měřené stability, v míře menší než 10%. Větší úbytek byl považován za projev nestability.

Všechna měření, pokud nebude uvedeno jinak, byla prováděna v roztocích vybublaných deset minut argonem a s následným bubláním během měření pouze nad roztok.

Elektrody byly před každým měřením očištěny, v případě HOPG elektrody sloupnutím několika vrchních vrstev pomocí lepící pásky a v případě Au elektrody opatrným cyklováním mezi potenciály při nichž docházelo ke uvolňování kyslíku na jedné a vodíku na druhé straně. Čištění diamantovou pastou použitelné nebylo vzhledem k možnému sloupání vrstvy naneseného zlata ze skleněné destičky.

2.5 SBĚR A HODNOCENÍ DAT

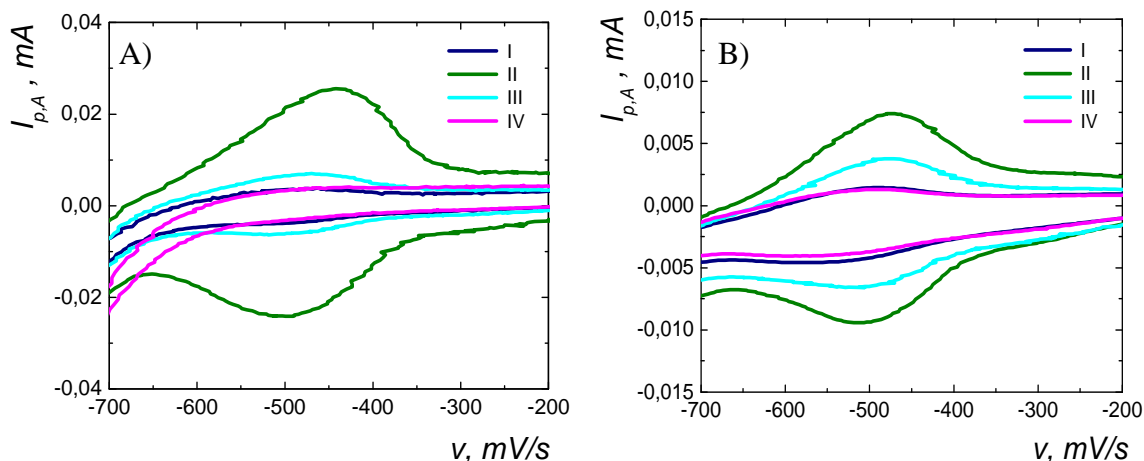
Data byla průběžně, během měření sbírána programem CPCDA verze 4.1 (*Bank Elektronik, Německo*) a získané voltamogramy byly hodnoceny pomocí programů Microsoft Excel 2002 a Microcal Origin, verze 6,0. Základní parametry voltamogramů, jako je náboj, nebo proud píků byly odečítány způsobem uvedeným v literatuře^{178,179,180}. Soubory, dovolující statistické hodnocení byly testovány na odlehlost výsledků a po jejich vyloučení statisticky zpracovány^{181,182}.

3 VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1 PŘÍPRAVA ELEKTRODY MODIFIKOVANÉ FILMEM Co(Tmtppa)

3.1.1 Adsorpce

Adsorpce Co(Tmtppa) na povrchu Au a HOPG elektrod byla prováděna pro porovnání účinnosti tohoto způsobu deponování s elektrodepozicí. Jak bylo řečeno výše, adsorpce molekul Co(Tmtppa) z vodných roztoků na povrchu HOPG elektrody je umožněna π interakcemi mezi bazální rovinou HOPG (tvořenou vícevrstevným grafénem) a makrocyklem Co(Tmtppa), což vede k pokrytí elektrody v jednotlivých monovrstvách a přestože adsorpce probíhá z roztoků $\text{Co}^{\text{II}}(\text{Tmtppa})^{4+}$, literatura⁽¹¹⁶⁾ předpokládá spontánní redukci jedním elektronem za vzniku povrchového $\text{Co}^{\text{I}}(\text{Tmtppa})^{3+}$. Voltamogramy získané po adsorpci Co(Tmtppa) na povrchu Au a HOPG elektrody a měřené v pufru o pH 4 v rozsahu 0 až -0,70 V jsou uvedeny na obrázku 7 ((A) a (B)). Trend je podobný u obou elektrod, pouze absolutní odezva je větší na Au než na HOPG elektrodě. V obou případech však odpovídá největší odezva předchozí expozici povrchu elektrody působení roztoku KOH (křivky II), následovaná aplikací negativního potenciálu (křivky III). Nejmenší odezvy pak byly získané bez předchozí aplikace potenciálu (křivky I) a po vložení pozitivního potenciálu na elektrody (křivky IV). Hodnocení voltamogramů uvedených na obrázku 7 bylo prováděné prostřednictvím anodických píků, jejichž náboj, (Q_{pa}) byl odečítán extrapolací linie zbytkového kapacitního proudu elektrody a integrací plochy pod píkem v grafu závislosti I vs t. Srovnávací pokusy s čistým povrchem před adsorpcí Co(Tmtppa) vyloučily použití křivky zbytkových proudů čisté elektrody pro vyhodnocení, neboť ukázaly ovlivnění zbytkových proudů deponovaným Co(Tmtppa) a dále, že aplikace potenciálu na elektrodu před krokem adsorpce ovlivňuje následný průběh adsorpce mediátoru.



Obr. 7: Voltamogram Co(Tmtpa) adsorbovaného na povrchu (A) Au a (B) HOPG elektrody I) bez vložení potenciálu, II) po 30 minutách v elektrolytu, III) po vložení negativního potenciálu, IV) po vložení pozitivního potenciálu. Měřeno v pH 4, $v = 100$ mV/s.

Parametry anodických píků všech voltamogramů, mimo aplikace pozitivního potenciálu na Au elektrodu, jehož pík nebyl hodnotitelný, jsou uvedené v tabulce 1.

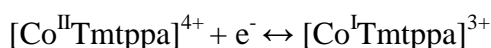
způsob předúpravy povrchu	<i>Au elektroda</i>			<i>HOPG elektroda</i>		
	E_{pa} (mV)	I_{pa} (μA)	Q_{pa} (μC)	E_{pa} (mV)	I_{pa} (μA)	Q_{pa} (μC)
bez potenciálu	- 477	2,045	3,81	- 490	1,30	2,09
1M KOH	- 437	17,5	37,4	- 472	6,00	10,91
-700 mV	- 470	4,86	8,59	- 475	3,19	5,51
+700 mV	-	-	-	- 488	1,12	2,20

Tab. 1: Data získaná vyhodnocením anodických píků voltamogramů měřených v pufru o pH 4 po adsorpci z 1×10^{-3} M vodného roztoku Co(Tmtpa) na různě předupravených površích Au a HOPG elektrod. Rychlost vkládání potenciálu 100mV/s.

Ze získaných výsledků je patrné, že předúprava povrchu působením 1 M KOH má největší vliv na vlastní adsorpci Pz, což lze vysvětlit zvětšením povrchu bazálních ploch HOPG narušením inzercí resp. vznikem nanotrhlín v povrchových grafénových vrstvách elektrody vlivem nanobublin¹⁸³. Tento způsob však prodlužuje čas přípravy modifikovaného povrchu na více než 1 hodinu.

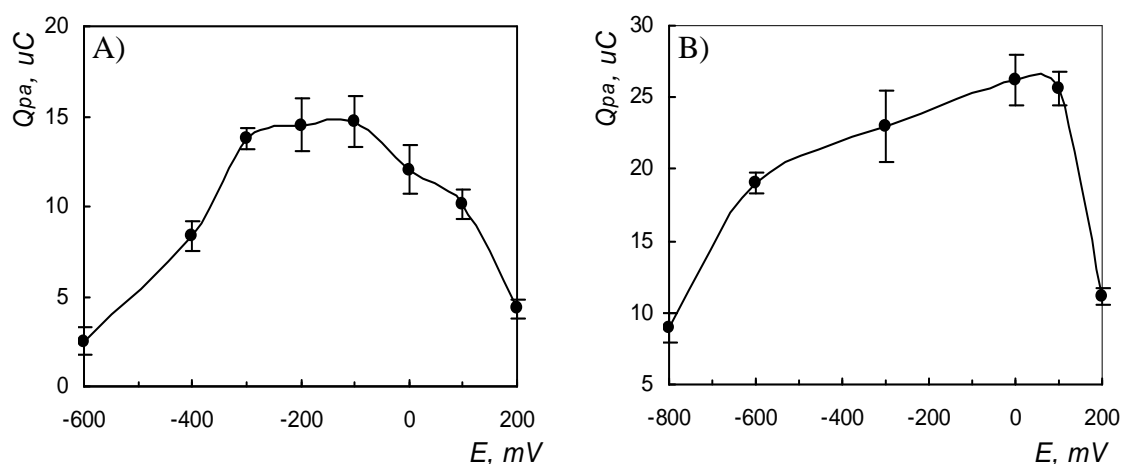
3.1.2 Elektrodepozice

Elektrochemická redukce vodných kyselých, nebo neutrálních roztoků, v nichž jsou molekuly Co(Tmtppa) běžně přítomné ve své Co^{II} formě umožňuje při vhodně zvolených potenciálech jedoelektronovou redukci kobaltového centra podle rovnice¹³⁶:



Forma $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Tmtppa}]^{4+}$ je rozpustná ve vodě, zatímco nerozpustná, redukovaná forma $[\text{Co}^{\text{I}}\text{Tmtppa}]$ vede k tvorbě elektricky vodivého filmu na elektrodě⁹⁶.

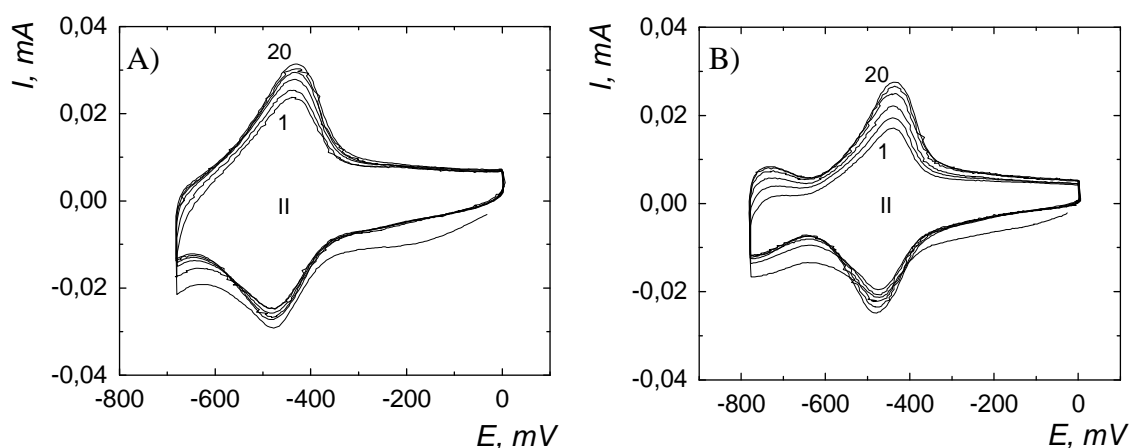
Optimální potenciálové rozmezí pro elektrodepozici bylo zjišťováno měřením náboje odpovídajícího anodickému píku reakce Pz ligandu po elektrochemické depozici na Au a HOPG při odlišných potenciálech po konstantní časovou periodu, v tomto případě během dvou minut (obr. 8(A) a (B)). Po každém kroku deponování byla elektroda omyta destilovanou vodou a následná měření probíhala pomocí CV v pufru o pH 4 v rozsahu potenciálů 0 až -0,65 V pro Au elektrodu a v rozsahu 0 až -0,7 V v případě HOPG elektrody^{125,136}. Rozsah měřených potenciálů nebyl stejný z důvodu žádaného zamezení uvolňování H_2 na Au elektrodě, ke kterému docházelo u tenkých vrstev Pz modifikujících povrch dříve než v případě HOPG elektrody, což je patrné z obrázků 8 ((A) a (B)).



Obr. 8: Optimální potenciálové rozmezí získané v čistém pufru o pH4 pro A) Au a B) HOPG elektrody s rychlostí vkládání potenciálu $v=100\text{mV/s}$ po 2 min elektrodepozici při konstantních potenciálech z $1 \times 10^{-4}\text{M}$ roztoku Co(Tmtppa). Měření CV probíhala v pufru o pH4 ($v=100\text{mV/s}$). Chybové úsečky představují směrodatné odchylky tří po sobě jdoucích měření s nově připravenými povrchy elektrodeponovaného Co(Tmtppa).

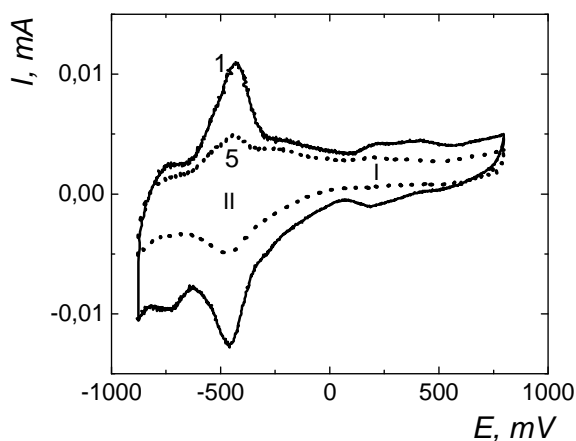
Elektrodepozice na HOPG probíhá v rozsahu potenciálu -0,6 až +0,1 V (obr. 8 (B)), s největším prošlým nábojem pozorovaným při potenciálu 0 V, což je v relativně dobré korelaci s výsledky v literatuře¹²⁵. Určité odlišnosti v průběhu elektrodepozice lze přičíst odlišnému uspořádání naší aparatury, kde je pracovní elektroda umístěná na dně, oproti v pracích^{125,126} užívanému klasickému uspořádání s pracovní elektrodou visící aktivní plochou shora dolů do roztoku. Deponování Co(Tmtppa) na Au elektrodě není v literatuře dosud popsáno. Ze zjištěných výsledků je patrná závislost deponování na potenciálu v menším rozsahu než v případě HOPG elektrody a to v rozsahu potenciálů -0,3 až -0,1 V/SCE. Další odlišností mezi oběma povrchy je i rozdíl ve velikosti nábojů připadajících anodickým píkům elektrodeponovaného mediátoru s větším prošlým nábojem v případě Co(Tmtppa)/HOPG narozdíl od spontánní adsorpce (obr. 7). Rozdíl lze přičíst odlišnosti v povrchu obou elektrod.

Cyklický voltamogram roztoku 1×10^{-4} M Co(Tmtppa) v pH 4, zaznamenaný v rozsahu potenciálů 0 až -0,7 V, resp. 0 až -0,8 V na Au elektrodě, resp. na HOPG, ukazuje píky páru II při potenciálu -0,433 V, resp. -0,437 V, což je ve shodě s literaturou, uvádějící objevení píku tohoto páru při potenciálu -0,440 V a patřícímu redukci Pz ligandu¹²⁶. Tvorbu vodivého Co(Tmtppa) filmu, vznikajícího elektrodepozicí při cyklické voltametii v rozsahu negativních potenciálů na Au, resp. na HOPG, lze pozorovat jako růst proudu píku II s rostoucím počtem cyklů (1 až 20), jak ukazuje obrázek 9 ((A), resp. (B)).



Obr. 9: Cyklická voltametrie A) Co(Tmtppa)/Au a B) Co(Tmtppa)/HOPG elektrody s ukázkou postupného nárůstu vrstvy Co(Tmtppa) na povrchu během opakované CV v 1×10^{-4} M Co(Tmtppa)/pH 4 vybublaném Ar, $v = 100 \text{ mV/s}$. Grafy znázorňují 1., 2., 5., 10., 15. a 20. cykly. Náboj odpovídající anodickému píku páru II připadající 20. cyklu v případě Co(Tmtppa)/Au činí $30,65 \mu\text{C}$ a v případě Co(Tmtppa)/HOPG odpovídá $30,47 \mu\text{C}$.

V souladu s literaturou byl pozorován vznik vodivého filmu Pz na povrchu elektrody pouze v oblasti negativně od potenciálu píku páru I, tj. ca +0,25 V, přisouzeném páru $\text{Co}^{\text{II}}(\text{Tmtppa})^{4+}/\text{Co}^{\text{I}}(\text{Tmtppa})^{3+}$ (125,126,136). Cyklická voltametrie elektrody v oblasti potenciálu tohoto píku způsobuje úbytek Pz z povrchu elektrody vlivem vzniku rozpustné oxidované Co^{II} formy (viz výše), což je pro ilustraci ukázáno na obrázku 10, zobrazujícím pět po sobě jdoucích cyklů získaných v roztoku $\text{Co}(\text{Tmtppa})/\text{pH } 4$ s patrným snižováním proudu píků páru I i II během CV.



Obr. 10: Ukázka CV HOPG elektrody v 1×10^{-4} M $\text{Co}(\text{Tmtppa})/\text{pH } 4$ v rozsahu +0,8 až -0,9 V/SCE, $v = 100 \text{ mV/s}$. Cyklická voltametrie v rozsahu potenciálů obou píků nevede k depozici $\text{Co}(\text{Tmtppa})$ na povrchu HOPG. Plnou čarou je zobrazen první cyklus s vrstvou $\text{Co}(\text{Tmtppa})$ adsorbovanou během vyublávání roztoku Ar (10 minut), která je při opakovaných potenciálových cyklech odstraňována. Stav po pěti cyklech zobrazuje tečkovaná čára v grafu.

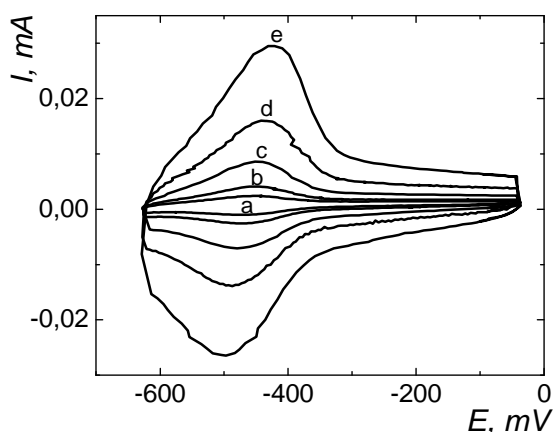
3.2 ELEKTROCHEMIE $\text{Co}^{\text{II}}(\text{Tmtppa})$

Zkoumání elektrochemického chování $\text{Co}^{\text{II}}(\text{Tmtppa})$ bylo zaměřeno na redukci ligandu $\text{Co}(\text{Tmtppa})$, (jehož pík, výše označený jako II má v literatuře časté označení IV⁹⁶), vedoucího k tvorbě vrstvy $\text{Co}(\text{Tmtppa})$ na povrchu elektrody. Po elektrodepozici byla nádobka včetně elektrody několikrát promyta destilovanou vodou a naplněna čistým puforem pH 4, nasyceným argonem. Kontrolní křivka CV, zaznamenaná po každé elektrodepozici při stejné rychlosti vkládání potenciálu a ve stejném rozsahu potenciálů byla vždy identická s posledním cyklem voltametrické křivky.

3.2.1 Vliv tloušťky vrstvy porfyrazinu

3.2.1.1 $Co^{II}(Tmtppa)/Au$ elektroda

Síla vrstvy deponovaného Pz na povrchu elektrody ovlivňuje jeho elektrochemické chování a proto byl zkoumán vliv tloušťky vrstvy na tvar voltametrické křivky, závislosti I_p vs rychlost vkládání potenciálu (v) a E_p vs v , tj proudů píku I_p a potenciálů píku E_p páru II na rychlosti vkládání potenciálu. Tloušťka deponované vrstvy Pz byla posuzována nepřímo, na základě počtu proběhlých cyklů během elektrochemické depozice $Co(Tmtppa)$ z roztoku a z velikosti náboje odpovídajícího redox páru II: Vrstvy $Co(Tmtppa)$ immobilizované na Au elektrodě 10 až 15 potenciálovými cykly, s nábojem páru II odpovídajícím maximálně $25 \mu C$ jsou označeny jako „slabé“ vrstvy, zatímco vrstvy immobilizované více než 30 cykly s nábojem vyšším než $30 \mu C$ jsou označeny jako „silné“. Cyklické voltamogramy povrchu, pokrytého tenkou vrstvou $Co(Tmtppa)$ v pufru pH 4, vybublaném Ar, při různých rychlostech, jsou zobrazeny na obrázku 11 s příslušnými parametry uvedenými v tabulce 2. Vzhledem k neúplnému průběhu redox procesu vlivem posunu potenciálů píků nebylo možné odečíst parametry píků z voltamogramu získaného při rychlosti $v = 500 mV/s$ neboť pro usnadnění srovnávání bylo nutné zachování totožného rozsahu potenciálů CV pro všechny rychlosti. Navíc, požadované rozšíření rozsahu potenciálů (do negativní oblasti) pro malé rychlosti způsobovalo vylučování vodíku a tím i úbytek $Co(Tmtppa)$ z povrchu elektrody a nereprodukovatelnost výsledků.

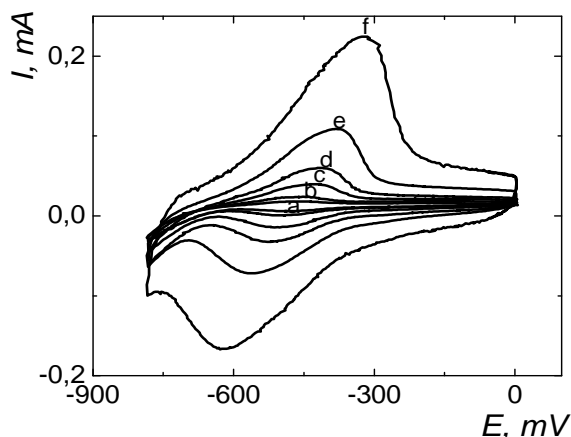


rychlost (mV/s)	I_{pa} (μA)	E_{pa} (μA)	I_{pk} (μA)	E_{pk} (mV)
10	0,94	-452	0,94	-467
20	1,91	-451	1,88	-471
50	4,42	-448	4,42	-478
100	8,84	-439	8,50	-486
200	16,36	-424	14,55	-498
500	-	-391	-	-534

Tab. 2: Parametry píků křivek na obr.11

Obr. 11: Cyklický voltamogram $Co(Tmtppa)/Au_{slabá}$ vrstva v pufru o pH 4, rychlost vkládání potenciálu (a) 10, (b) 20, (c) 50, (d) 100, (e) 200 mV/s. Hodnoty odečtené z grafů jsou uvedené v tabulce 2.

Cyklické voltamogramy na Au elektrodě pokryté „silnou“ vrstvou Co(Tmtppa) při pH 4 a různých rychlostech vkládaného napětí jsou uvedené na obrázku 12 s parametry, charakterizujícími píky páru II, uvedenými v tabulce 3.



rychlost (mV/s)	I_{pa} (μA)	E_{pa} (μA)	I_{pk} (μA)	E_{pk} (mV)
10	2,95	-472	3,28	-478
20	6,85	-459	6,85	-493
50	17,95	-428	16,41	-500
100	37,17	-412	25,44	-522
200	67,24	-380	51,72	-558
500	143,59	-324	92,31	-618

Tab. 3: Parametry píků křivek na obr. 12

Obr. 12: Cyklický voltamogram Co(Tmtppa)/Au_{silná vrstva} v pufru o pH 4, rychlost vkládání potenciálu v (a) 10, (b) 20, (c) 50, (d) 100, (e) 200, (f) 500 mV/s. Hodnoty odečtené z grafu jsou uvedené v tabulce 3.

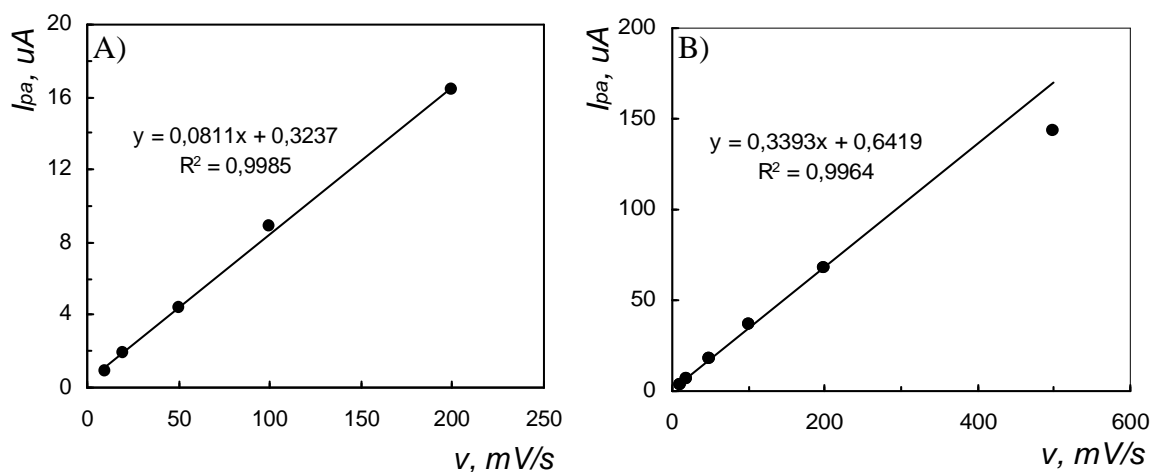
Elektrochemické parametry elektrod s různým množstvím deponovaného Co(Tmtppa) na Au

Parametry elektrodové reakce získané z voltamogramů na obr. 11 a 12 jsou uvedené v tabulce 4.

rychlost (mV/s)	Co(Tmtppa): slabá vrstva			Co(Tmtppa): silná vrstva		
	Q_{pa} (μC)	ΔE (mV)	I_{pa}/I_{pk}	Q_{pa} (μC)	ΔE (mV)	I_{pa}/I_{pk}
10	9,82	15	1,00	34,69	6	0,90
20	10,27	20	1,02	43,26	34	1,00
50	10,01	30	1,00	44,17	72	1,09
100	10,42	47	1,04	44,36	110	1,46
200	9,19	74	1,12	52,23	178	1,30
500	-	143	-	50,67	294	1,56

Tab. 4: Parametry vypočítané na základě odečtených hodnot uvedených v Tab. 2 pro elektrody Co(Tmtppa)/Au_{slabá vrstva} a v Tab. 3 pro Co(Tmtppa)/Au_{silná vrstva} při pH 4.

Závislost proudu anodického píku páru II na rychlosti vkládání potenciálu, získané na slabé, resp. silné vrstvě Co(Tmtppa) na Au je uvedena na obrázku 13 ((A), resp.(B)).



Obr. 13: Závislost anodického proudu píku páru II na rychlosti vkládání potenciálu pro A) slabou a B) silnou vrstvu Co(Tmtppa) na povrchu Au elektrody, pH 4.

Identické hodnoty I_{pa} a I_{pk} jsou charakteristické rychlým, reverzibilním reakcím a kritérium $I_{pa}/I_{pk} = 1$ je používáno jako diagnostika elektrochemické reverzibility, neboť tento poměr je ovlivňován chemickými reakcemi spojenými s elektrodovým procesem¹⁸⁴. Zároveň i rozlišení píků, udávané vztahem $\Delta E = E_{pa} - E_{pc} \approx 0,059/n$, použitelné pro stanovení počtu elektronů přenášených v případě reverzibilních elektrodových reakcích, slouží jako ukazatel reverzibility procesu vzhledem k růstu této hodnoty s klesající rychlostí elektrodové reakce.

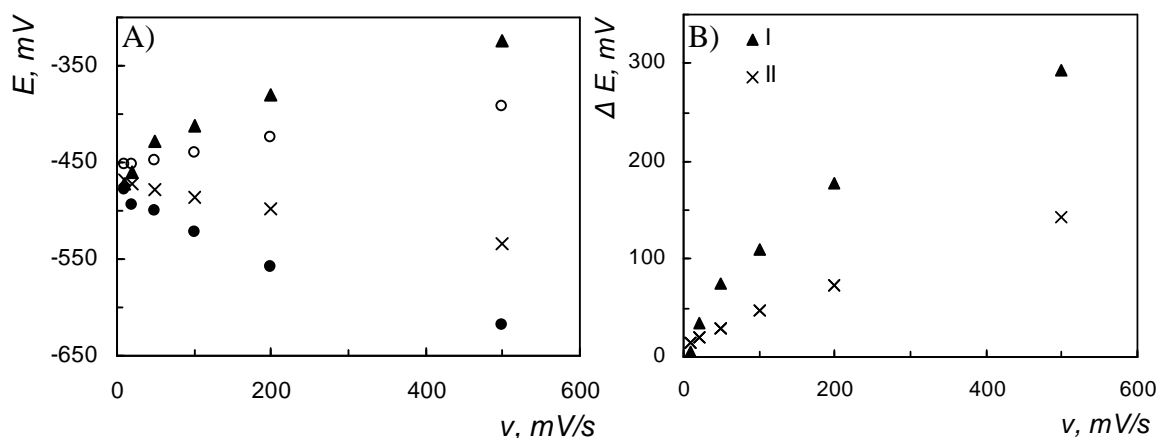
Lineární závislost proudu píků na rychlosti vkládání potenciálu, téměř jednotkový poměr I_{pa}/I_{pk} a $\Delta E = E_{pa} - E_{pc} \sim 15$ mV (pro $v = 10$ mV/s) až 47 mV (pro $v = 100$ mV/s) značí rychlou elektrodovou reakci.

Zatímco I_p - v reprezentuje lineární závislost pro anodický i katodický pík, odpovídající povrchové reakci Co(Tmtppa), deformace CV vlivem superpozice ohmického úbytku napětí (IR) na profilu deponované Co(Tmtppa) vrstvy vede k posunu E_p k negativním, resp. pozitivním hodnotám. Tento efekt se projevuje významnou měrou při vyšších rychlostech vkládání potenciálu, neboť narůstající proud I_p vyvolává větší úbytek napětí $\Delta E = I_p R_{vrstvy}$.

U silných vrstev je tento posun ještě významnější a odklon závislosti I_p - v od lineárního průběhu indikuje i posun k pomalejší kinetice reakce zřejmě vlivem zpomalování přenosu náboje¹²⁶ vrstvou Co(Tmtppa). Pro silné vrstvy se právě pomalá difuze náboj

kompenzujících iontů z roztoku vrstvou deponovaného Co(Tmtppa) může stát rychlost určující složkou reakční kinetiky.

Odchyly od linearity pozorované při rychlostech nad 100mV/s, platí pro tenkou vrstvu Co(Tmtppa) na elektrodě. Rostoucí vrstva vede k odchýlení od linearity již při menších rychlostech než v případě tenké vrstvy a k růstu rozlišení mezi katodickým a anodickým píkem, což je v literatuře přisuzované IR spádu a snížené rychlosti přenosu náboje v deponované vrstvě¹²⁶. Rozdíly v potenciálech píků získaných během různých polarizačních rychlostí vkládání potenciálu u elektrody Co(Tmtppa)Au (silná vrstva) a Co(Tmtppa)/Au (slabá vrstva) jsou uvedeny na obrázku 14 (A), stejně jako zobrazení rostoucí separace rozlišení (ΔE) katodického a anodického píku páru II na obr. 14 (B).



Obr. 14: A) Srovnání potenciálů píků při různých rychlostech v pro Co(Tmtppa)/Au_{silná} vrstva (plné symboly, \blacktriangle potenciál anodického a \blacklozenge katodického píku) a Co(Tmtppa)/Au_{slabá} vrstva (prázdné symboly, \circ potenciál anodického a \times katodického píku). B) Vývoj ΔE v závislosti na v pro I) silnou a II) slabou vrstvu Co(Tmtppa) na povrchu.

3.2.1.2 $Co^{II}(Tmtppa)/HOPG$ elektroda

Elektrochemické parametry elektrod s různým množstvím deponovaného Co(Tmtppa) na HOPG

Voltametrická měření na HOPG elektrodě probíhala stejně jako u Au elektrody v nemíchaném pufru o pH 4 na čerstvě vytvořeném povrchu Co(Tmtppa) vrstvy, pro jejíž charakterizaci a zařazení jako „slabé“ a „silné“ vrstvy Co(Tmtppa) na HOPG byla použita stejná pravidla jako v případě Au. Parametry elektrodové reakce, získané z voltamogramů při zjišťování rychlostní závislosti s elektrodou pokrytou tenkou a

silnou vrstvu Co(Tmtppa) na HOPG, jsou uvedené v tabulce 5. Tyto hodnoty byly použity pro výpočet kritérií sloužících k posouzení elektrodového procesu a jsou uvedeny v tabulce 6.

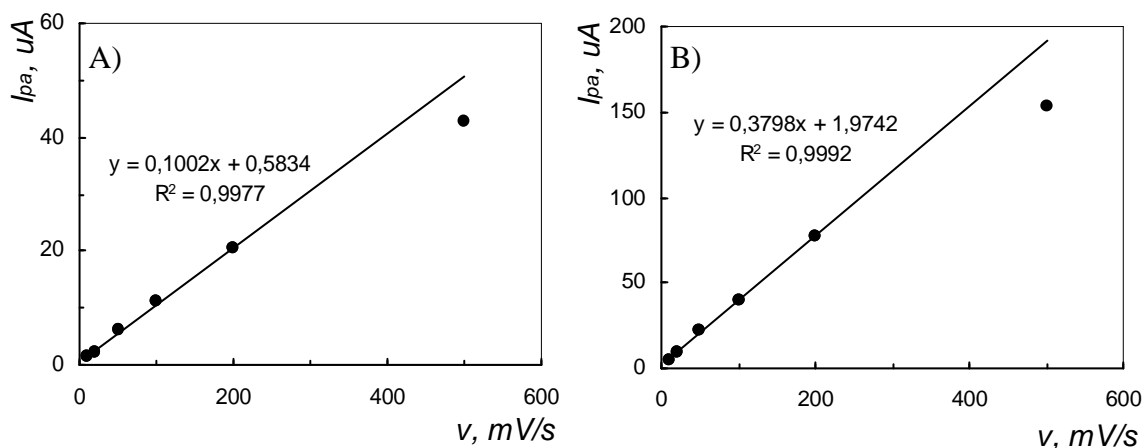
rychlost v (mV/s)	<i>Co(Tmtppa): slabá vrstva</i>				<i>Co(Tmtppa): silná vrstva</i>			
	I_{pa} (μA)	E_{pa} (μA)	I_{pk} (μA)	E_{pk} (mV)	I_{pa} (μA)	E_{pa} (μA)	I_{pk} (μA)	E_{pk} (mV)
10	1,29	-455	1,34	-477	4,86	-434	4,26	-475
20	2,32	-455	2,32	-479	9,31	-426	8,19	-483
50	6,05	-449	5,73	-484	22,26	-416	17,42	-495
100	10,96	-436	8,60	-501	40,23	-402	30,00	-519
200	20,37	-425	15,44	-525	77,55	-382	58,16	-548
500	42,70	-399	32,20	-569	153,42	-344	109,59	-612

Tab. 5: Parametry píků páru II získaných z CV závislosti na rychlosti v , při pH 4 (Ar) na povrchu HOPG elektrody pokryté slabou a silnou vrstvou Co(Tmtppa).

rychlost v (mV/s)	<i>Co(Tmtppa): slabá vrstva</i>			<i>Co(Tmtppa): silná vrstva</i>		
	Q_{pa} (μC)	ΔE (mV)	I_{pa}/I_{pk}	Q_{pa} (μC)	ΔE (mV)	I_{pa}/I_{pk}
10	19,08	22	0,97	62,65	41	1,14
20	18,33	24	1,00	60,14	57	1,14
50	19,33	35	1,06	64,34	79	1,28
100	18,28	65	1,28	59,19	117	1,34
200	17,48	100	1,32	61,95	166	1,33
500	15,04	170	1,33	56,91	268	1,40

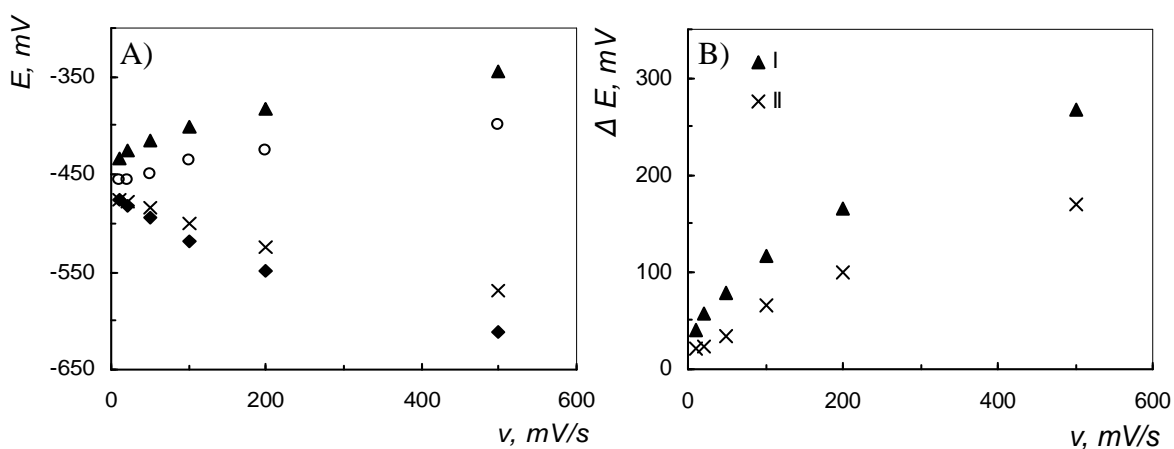
Tab. 6: Hodnoty použité pro charakterizaci elektrodového procesu.

Ve shodě s výsledky zjištěnými na zlaté elektrodě byla na HOPG zjištěna rovněž lineární závislost proudu anodického píku na rychlosti vkládání potenciálu v rozsahu 10 až 200 mV/s, pro vyšší hodnoty v , odklon závislosti I_p - v od lineárního průběhu indikuje limitaci, pravděpodobně vlivem rychlosti přenosu náboje vrstvou Co(Tmtppa) a její uplatňování, jakožto řídicího kroku zvláště u silnějších depozitů, jak je vidět při srovnání obrázků 15 ((A) a (B)).



Obr. 15.: Závislost I_{pa} na v , A) $\text{Co(Tmtppa)/HOPG}_{\text{slabá vrstva}}$ a B) $\text{Co(Tmtppa)/HOPG}_{\text{silná vrstva}}$ v prostředí pH 4 s argonem bublaným nad roztok.

Rozdíly mezi potenciály katodických a anodických píků v závislosti na rychlosti vkládání potenciálu jsou patrné z obrázku 16 (A) a trend zvyšujícího se rozdílu ΔE_p s rostoucí tloušťkou vrstvy Co(Tmtppa) na povrchu elektrody je analogický chování na Au elektrodě jak je zobrazeno na obr. 16 (B). Pro oba povrchy je typický posun potenciálu anodického píku k pozitivnějším, resp. katodického píku k negativnějším potenciálům s rostoucí vrstvou Co(Tmtppa) a stejně tak i s rostoucí rychlostí polarizace.

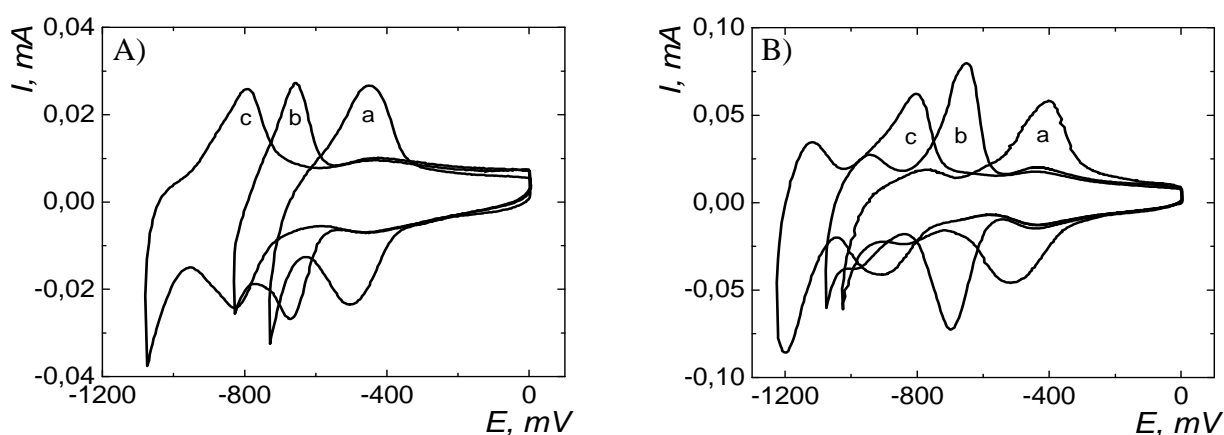


Obr. 16: A) Srovnání potenciálů píků reakce Co(Tmtppa) elektrodeponovaného na HOPG pro různé rychlosti vkládání potenciálu (v). Silná vrstva: plné symboly, ▲ potenciál anodického a ◆ katodického píku; slabá vrstva: prázdné symboly, ○ potenciál anodického a × katodického píku. B) Potenciálový rozdíl ΔE_p katodického a anodického píku v závislosti na v pro I) „silnou“ a II) „slabou“ vrstvu Co(Tmtppa)

3.2.2 Stabilita elektrody s deponovaným filmem Co(Tmtppa) v závislosti na podmínkách experimentu

Vliv pH

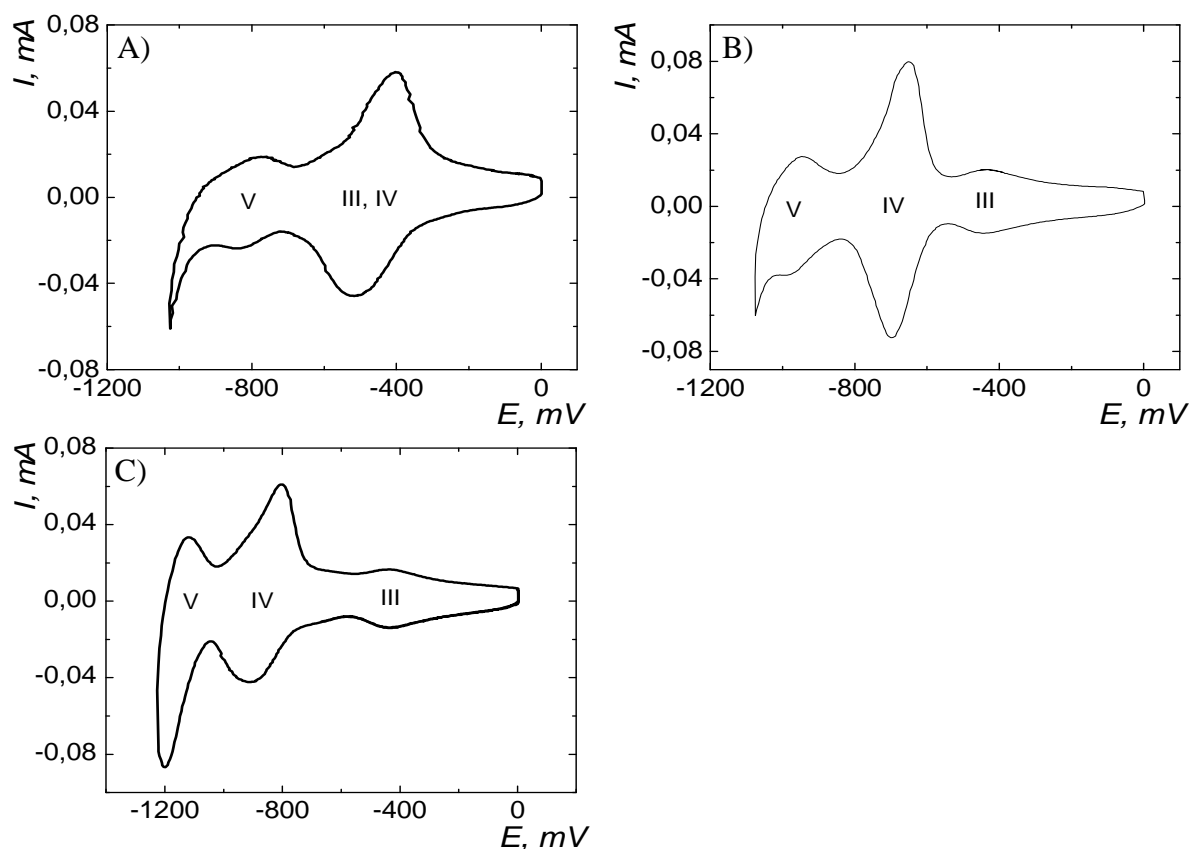
Kromě cyklické voltametrie prováděné v roztoku o pH 4 bylo elektrochemické chování Co(Tmtppa) imobilizovaného na zlaté a HOPG elektrodě sledováno i v roztocích o pH 6,76 a 9,02 jak ukazují obrázky 17 ((A) a (B)). Srovnáním obou obrázků je patrné, že Co(Tmtppa) na povrchu Au elektrody snižuje přepětí vodíku v menší míře než v případě jeho adsorpce na povrchu HOPG elektrody.



Obr. 17: Cyklické voltamogramy Co(Tmtppa) adsorbovaného na A) Au elektrodě a B) HOPG elektrodě, v argonem nasycených roztocích pH a) 4, b) 6,76, c) 9,02. Rychlost-vkládání potenciálu $v = 100\text{mV/s}$.

Závislost elektrochemické reakce Co(Tmtppa) adsorbovaného na HOPG elektrodě na pH roztoku lze srovnávat s literaturou^{64,96,97,126,136}, narozdíl od chování Co(Tmtppa) na Au elektrodě, které dosud publikováno nebylo. Na obrázku 10 (strana 43) se v oblasti potenciálu 0,25 V objevují dva píky, z nichž jeden lze přiřadit vlastní povrchové reakci elektrody a druhý adsorbovanému Co(Tmtppa), jež odpovídá podle literatury pH nezávislému redox procesu na kobaltovém jádře, tj. proces $\text{Co}^{\text{II}}\text{Tmtppa}/\text{Co}^{\text{I}}\text{Tmtppa}$. Křivky uvedené na obrázku 17 (B) jsou pro názornější ilustraci zobrazeny samostatně na obrázcích 18 ((A), (B), (C)) kde zachycují vývoj párů píků označených III, IV a V v roztocích o pH 4 (A); 6,76 (B) a 9,02 (C). V důsledku sníženého přepětí vylučování vodíku nelze na modifikované Au elektrodě pozorovat redox pár píku V. Ke splnutí párů III a IV dochází při pH 4 jak ukazuje obrázek 18 (A). Reverzibilní pík III je širší a pozorovatelný v obou dalších prostředích (obr. 18 (B), (C)) při -0,44 V, což značí jeho

nezávislost ve vyšetřovaném rozsahu pH. Pík páru IV (dosud označovaný II), jež při pH 4 splývá s píkem III je závislý na pH a tento pár byl také používán pro charakterizaci elektrochemického chování deponovaného Co(Tmtppa). S rostoucí hodnotou pH je potenciál páru IV posouván (v souladu s literaturou) k negativnějším hodnotám, což vede k jejich rostoucímu rozdělení jak je vidět na obr. 18 ((B) a (C)) a z hodnot potenciálů uvedených v tabulce 7. Poslední pár V s potenciálem závislým na pH je pozorovaný těsně před vylučováním vodíku na HOPG elektrodě a není na Au elektrodě zaznamatelný.



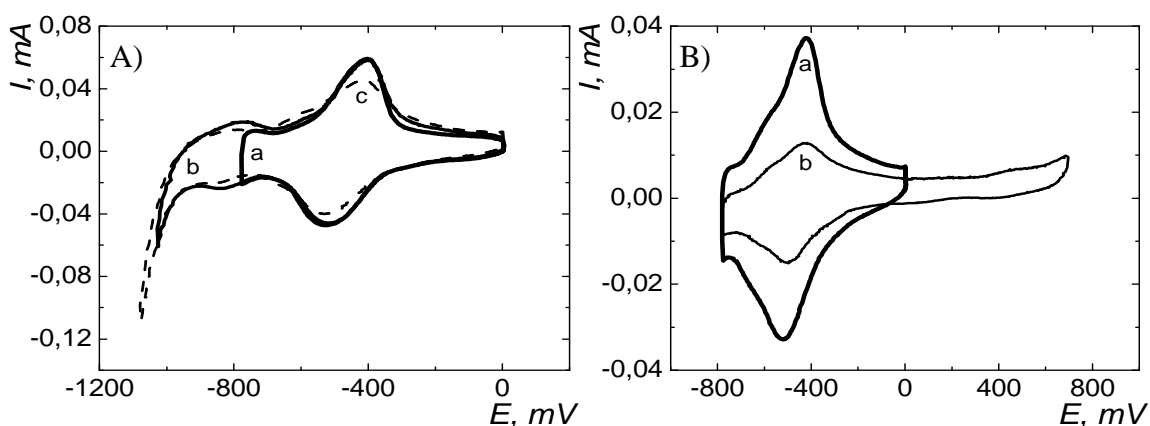
Obr. 18.: Voltamogramy Co(Tmtppa) adsorbovaného na HOPG použité pro kompletaci chování Co(Tmtppa) elektrody při pH A) 4, B) 6,76 a C) 9,02 a pocházející z obrázku 17 B s přiřazením odpovídajícím literatuře. Křivky měřené rychlostí $v = 100\text{mV/s}$.

pH	Co(Tmtppa)/Au						Co(Tmtppa)/HOPG					
	III		IV		V		III		IV		V	
	E_{pa} , (mV)	E_{pk} , (mV)	E_{pa} , (mV)	E_{pk} , (mV)	E_{pa} , (mV)	E_{pk} , (mV)	E_{pa} , (mV)	E_{pk} , (mV)	E_{pa} , (mV)	E_{pk} , (mV)	E_{pa} , (mV)	E_{pk} , (mV)
4,00	-	-	-449	-502	-	-	-	-	-406	-512	-773	-837
6,76	-443	-443	-656	-669	-	-	-434	-437	-644	-696	-946	-974
9,02	-444	-445	-791	-825	-	-	-436	-436	-802	-907	-1122	-1200

Tab. 7: Hodnoty potenciálů katodických a anodických píků příslušející voltamogramům uvedeným na obrázcích 18 (A), (B), (C) v prostředích o uvedeném pH při $v = 100\text{mV/s}$.

Rozsah potenciálů a stabilita Co(Tmtppa) na povrchu HOPG, pH 4

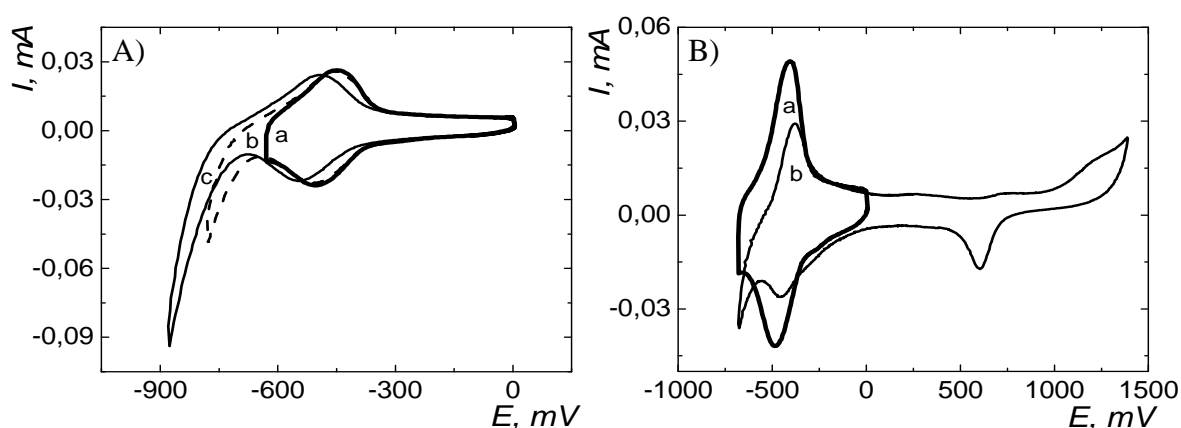
Rozsah využitelných potenciálů v prostředí o pH 4 s čerstvě připravenou vrstvou Co(Tmtppa) na HOPG a změny, jimž povrch Co(Tmtppa) podléhá při rozšiřování intervalu potenciálů do negativní, resp. pozitivní oblasti, ukazují obrázky 19 ((A), resp. (B)). Křivka *a* v části (A), představuje první potenciálový cyklus v rozsahu 0 až -0,8 V. Postupným rozšiřováním intervalu o 50mV byly získány křivky *b* a *c*. Postupný úbytek Co(Tmtppa) z povrchu elektrody je indikovaný poklesem proudu píků. Rozsah pozitivní oblasti potenciálů, zjišťovaný stupňovitým rozšiřováním potenciálového rozsahu po 100mV. Pokles proudu píků během cyklování v pozitivních potenciálech je patrný na Obr. 19(B) při srovnání křivek *a* (první cyklus) a *b*. Uspokojivá stabilita adsorbovaného Co(Tmtppa) v prostředí o pH 4 byla nalezena v rozsahu -0,9 V až +0,2 V. Cyklická voltametrie v oblasti pozitivních potenciálů vede k poklesu proudu píků spolu s posunem potenciálu anodického píku páru IV k pozitivnějším hodnotám. Tento posun by mohl odrážet strukturní změny odehrávající se ve vrstvě Co(Tmtppa).



Obr. 19: Rozsah měřitelných potenciálů Co(Tmtppa) adsorbovaného na povrchu HOPG elektrody v prostředí o pH4 a argonem bublaným nad roztok v oblasti A) negativních a B) pozitivních potenciálů. Měření prováděná při $v = 100\text{mV/s}$. Popis křivek je uvedený v textu.

Rozsah potenciálů a stabilita Co(Tmtppa) na povrchu Au, pH 4

Měřitelný rozsah potenciálů elektrody Co(Tmtppa)/Au při pH 4 je uvedený na obrázku 20 (A). Změna voltametrických křivek při postupném rozšiřování do negativního potenciálu je patrná na křivkách *a*, *b*, *c*. Rozšiřováním rozsahu se potenciál anodického i katodického píku páru IV posouvá směrem k negativnějším hodnotám bez významné změny I_p . Posouváním rozsahu voltametrie do pozitivních potenciálů (obr. 20 (B)), klesá proud katodického i anodického píku ještě před objevením vlny odpovídající tvorbě oxidů zlata (při cca +0,9 V (křivka *b*)). Křivka *b* představuje stav po postupném rozšiřování intervalu potenciálů po 100mV krocích do pozitivní oblasti. Oblast negativních potenciálů dovoluje na rozdíl od HOPG měření jen do -0,8 V, zatímco pozitivní oblast zůstává stejná, do +0,2 V. Zároveň je pozorován i podobný posun potenciálu anodického píku páru IV k pozitivnějším hodnotám s klesajícím množstvím deponovaného Co(Tmtppa) při CV do pozitivních potenciálů

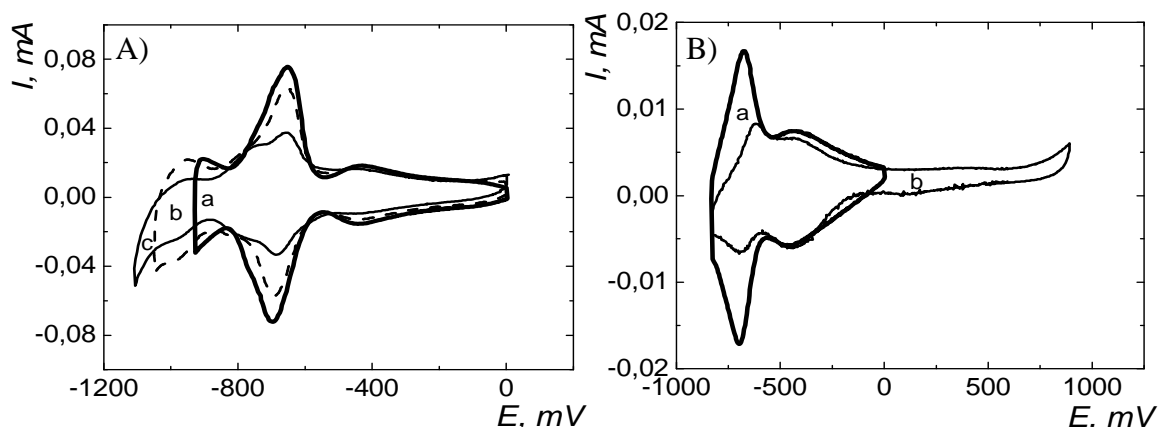


Obr. 20: Rozsah potenciálů CV pro Co(Tmtppa) adsorbovaný na Au elektrodě, v prostředí o pH 4. Roztok vybublán argonem, během experimentu přiváděným nad roztok, pH 4. Voltametrie v oblasti A) negativních a B) pozitivních potenciálů, $v = 100\text{mV/s}$. Popis křivek je uvedený v textu a tučně zvýrazněné křivky představují počáteční cyklus.

Rozsah potenciálů a stabilita Co(Tmtppa) na povrchu HOPG, pH 6,76

Odezva elektrody na zvětšování rozsahu potenciálů CV do negativní a pozitivní oblasti je uvedena na obrázku 21 ((A) a (B)). Postupné rozšiřování intervalu potenciálů během prováděné cyklické voltametrie do -1,15 V vede k plynulému poklesu proudu píků, objevení redox páru (V) v oblasti potenciálu -0,95 V a současně k rozlišení dalších redox párů, patrné na křivkách *b*, *c*, pravděpodobně rovněž díky restrukturalizaci filmu v důsledku opakované redox reakce. Tento jev, projevující se postupnou modifikací

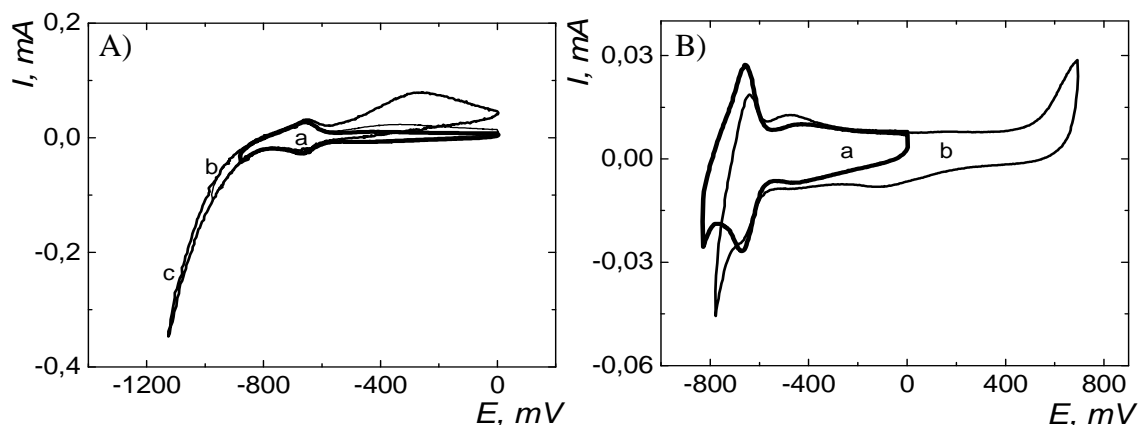
tvaru voltametrických píků, resp. jejich rozpadem na více maxim v průběhu cyklické voltametrie, je u pevných elektrod častý (v anglosaské literatuře je označován termínem „electrode conditioning“) a je vysvětlován restrukturalizací vrstev, ve kterých probíhá reakce přenosu, z hlediska morfologie nebo fázového složení což má za následek i změnu v kinetice elektrochemické reakce. nebo se projevuje na pevných elektrodách. Rozsah potenciálů pro získání stabilní voltametrické křivky na HOPG při pH 6,76 byl určen od +0,1 do -1,00V.



Obr. 21: Rozsah měřitelných potenciálů Co(Tmtppa) adsorbovaného na HOPG. Prostředí pH 6,76, argon bublaný nad roztok. Voltametrie v oblasti A) negativních a B) pozitivních potenciálů. Měření prováděná při $v=100\text{mV/s}$. Tučně zvýrazněné křivky představující počáteční cyklus. Popis křivek je uvedený v textu.

Rozsah potenciálů a stabilita Co(Tmtppa) na povrchu Au, pH 6,76

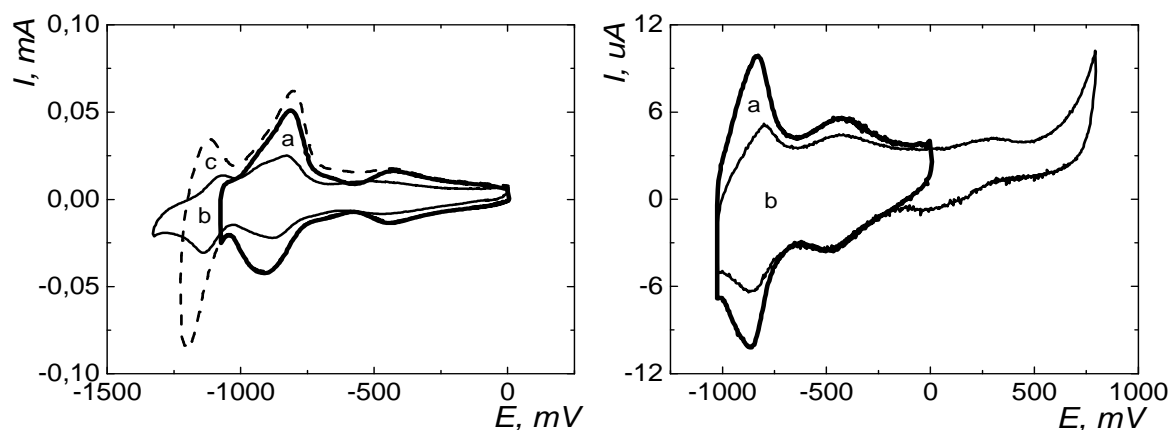
Změny odehrávající se při rozšiřování rozsahu potenciálů v daném pH do negativní a pozitivní oblasti jsou uvedeny na obrázku 22. Část A představuje negativní oblast potenciálů s tučně vyznačeným počátečním cyklem v rozsahu 0 až -0,9 V. Na křivce *b*, představující rozsah 0 až -1 V je patrný nárůst širokého anodického píku s vrcholem při $E_p \sim -0,26$ V, který se stává výraznějším při rozšíření rozsahu potenciálů do -1,15 V (křivka *c*), současně bylo zaznamenáno pokrytí povrchu bublinami vodíku. Voltametrie, vedená do oblasti pozitivních potenciálů má za následek opět rychlý pokles proudu a úbytek plochy píků jako v ostatních případech. Rozsah potenciálů pro získání stabilní voltametrické křivky při pH 6,8 byl určen od +0,3 do -1,05 V, s již popsáním vznikem maxima v anodické části. Potenciál katodického píku páru IV při skenování v pozitivních potenciálech jeví stejný trend jako již zmiňované chování povrchu elektrody pokryté Co(Tmtppa) v pH 4.



Obr. 22: Rozsah potenciálů Co(Tmtpa) adsorbovaného na Au. CV v prostředí o pH 6,76, bubláni argonu nad roztok. Oblast A) negativních a B) pozitivních potenciálů. Měření prováděná při $v=100\text{mV/s}$, tučně zvýrazněné křivky představují počáteční cyklus. Popis křivek je uvedený v textu.

Rozsah potenciálů a stabilita Co(Tmtpa) na povrchu HOPG, pH 9,02

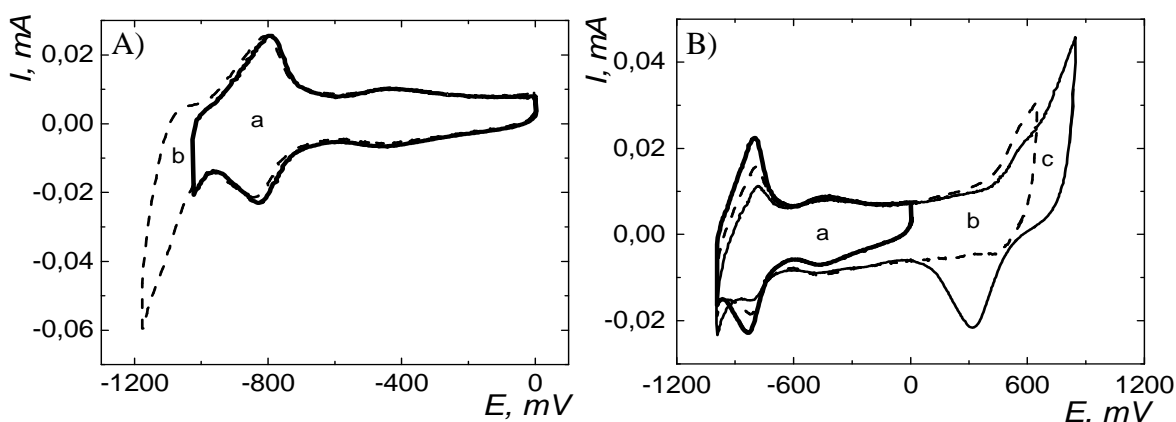
Potenciálový rozsah využitelný pro měření Co(Tmtpa) na HOPG elektrodě v prostředí pH 9,02 je pro oblast negativních a pozitivních potenciálů uveden na obrázku 23 ((A) a (B)). Křivka (a) v části (A) představuje počáteční cyklus provedený v rozsahu potenciálů 0 až -1,10 V, dalším rozšiřováním rozsahu negativních potenciálů byla získána křivka označené b, která ukazuje další vývoj reakce IV a V, přičemž další rozšiřování potenciálu vedlo k postupnému poklesu proudu všech píků (c). Cyklická voltametrie do pozitivní části potenciálů způsobuje opět rychlý pokles jak katodického, tak anodického proudu píků. Stabilita filmu Co(Tmtpa) při tomto pH byla nalezena v limitních potenciálech -1,12 V v negativní oblasti a +0,10 V v pozitivní oblasti.



Obr. 23: Rozsah potenciálů CV Co(Tmtpa) adsorbovaného na povrchu HOPG v prostředí pH 9,02, (argon nad roztokem). Oblast A) negativních a B) pozitivních potenciálů. Měření prováděná při $v=100\text{mV/s}$. Zvýrazněné křivky představují počáteční cyklus. Popis křivek je uvedený v textu.

Rozsah potenciálů a stabilita Co(Tmtppa) na povrchu Au, pH 9,02

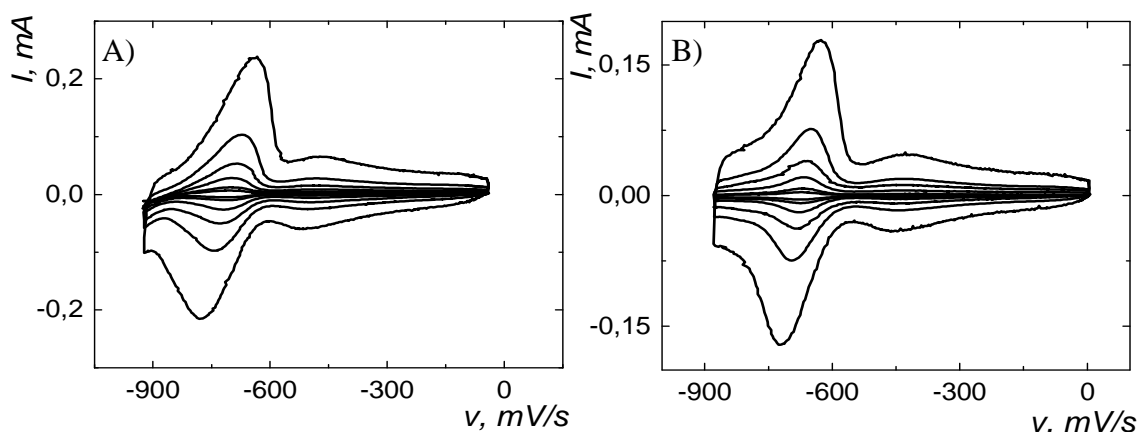
Potenciálový rozsah voltametrie Co(Tmtppa) na povrchu Au v prostředí pH 9,02 je uvedený na obr. 24, kde část (A) představuje negativní a část (B) pozitivní oblast potenciálů. Oproti HOPG je patrná vyšší stabilita indikovaná reprodukovatelností křivek CV v rozsahu potenciálů rozšířeném do negativní oblasti. Naproti tomu, CV v pozitivní oblasti opět způsobuje rychlý úbytek P_z z povrchu na elektrody indikovaný snížením proudu katodických i anodických píků. Stabilita Co(Tmtppa) depozitu na Au byla stanovena v limitních potenciálech +0,1 V v pozitivní a -1,1 V v negativní oblasti.



Obr. 24: Rozsah potenciálů CV Co(Tmtppa) na Au v prostředí pH 9,02, bublení argonu nad roztok. Oblast A) negativních a B) pozitivních potenciálů. Měření prováděná při $v = 100 \text{ mV/s}$. Zvýrazněné křivky představují počáteční cyklus. Popis křivek je uvedený v textu.

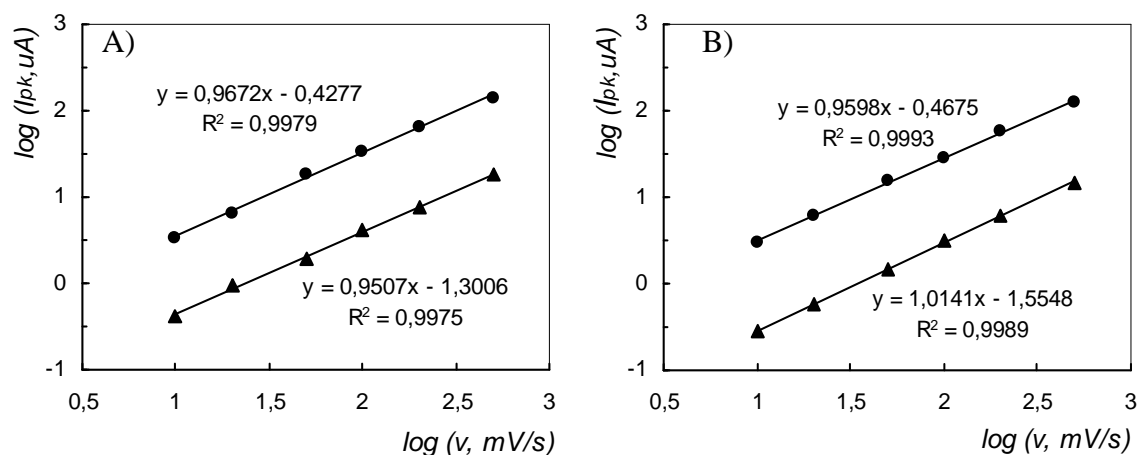
Voltametrie Co(Tmtppa) elektrody: závislost na rychlosti vkládání potenciálu (v), pH 6,76

Studie prováděné v prostředí o pH 6,76 jsou zobrazeny na obr. 25 (A) pro HOPG elektrodu a na obr. 25 (B) pro Au elektrodu. Měření se prováděla s čerstvým pokrytím porfyrazinu, s argonem bublaným nad roztok a v rozsahu potenciálů 0 až -0,90 V. Rozsah potenciálu byl omezen pouze na negativní oblast, na základě zjištěné stability (viz výše) a tedy na píky IV a III.



Obr. 25: Cyklické voltamogramy Co(Tmtppa) v prostředí pH 6,76. A) Au a B) HOPG elektroda měřené při rychlosti v 10, 20, 50, 100, 200 a 500 mV/s a s bubláním argonu nad roztok.

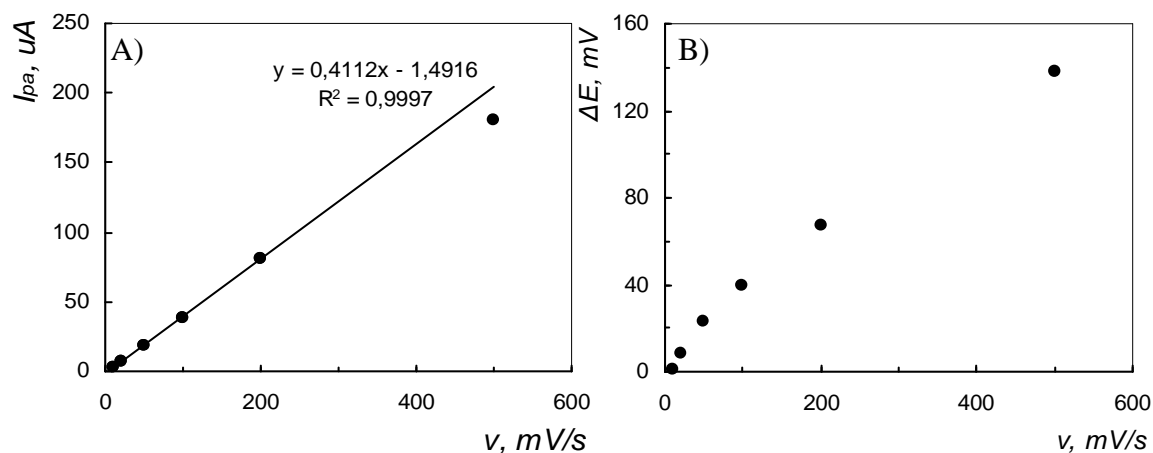
Parametry voltametričeských křivek zobrazených na obrázcích 25(A) a (B) jsou zaznamenány v tabulce 8 a 9, na konci tohoto oddílu. Logaritmická analýza závislosti I_{pk} na rychlosti vkládání potenciálu poskytuje směrnici $\log I_{pk}$ vs. $\log(v)$ pro oxidaci a redukci Co(Tmtppa) adsorbovaného na elektrodovém povrchu¹⁸⁵ blízkou 1 jak ukazuje obr. 26 (A) pro (Co(Tmtppa)/Au) a (B) pro (Co(Tmtppa)/HOPG) a potvrzují tak původ píků III a IV v povrchové reakci Co(Tmtppa).



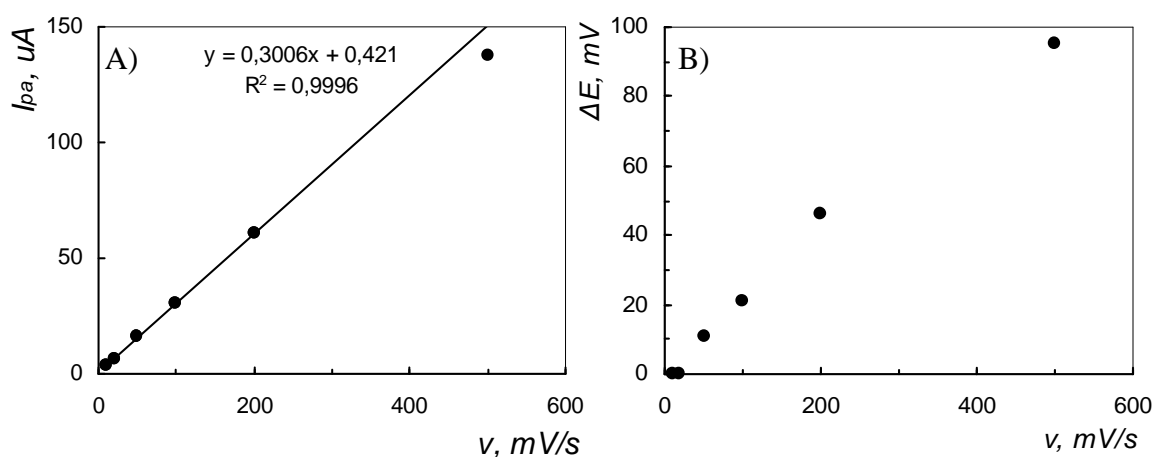
Obr. 26: Logaritmický tvar závislosti I_{pk} na (v) pro A) Co(Tmtppa)/Au a B) Co(Tmtppa)/HOPG. Křivka zobrazená prostřednictvím symbolu ● představuje I_{pk} píku IV, zatímco symbol ▲ I_{pk} píku III.

Lineární závislost $I_p(v)$ páru IV a rozdělení píků, $\Delta E < 0,05$ V v případě HOPG a $\Delta E < 0,07$ V v případě Au elektrody pro $v \leq 200$ mV/s značí relativně rychlou reverzibilní elektrodovou reakci (obr. 27 a 28), u které posun ΔE_p indikuje podíl úbytku napětí na ohmickém odporu vrstvy Co(Tmtppa)/Au, resp. Co(Tmtppa)/HOPG elektrody, rostoucí s velikostí I_p a tedy se vzrůstající rychlostí v . Rovněž deformace obou píků konvolucí

s lineární závislostí $\Delta E = RI$ je patrná na obou zdrojových voltamogramech (obr. 25 (A) a (B)), stejně jako u předchozích měření.



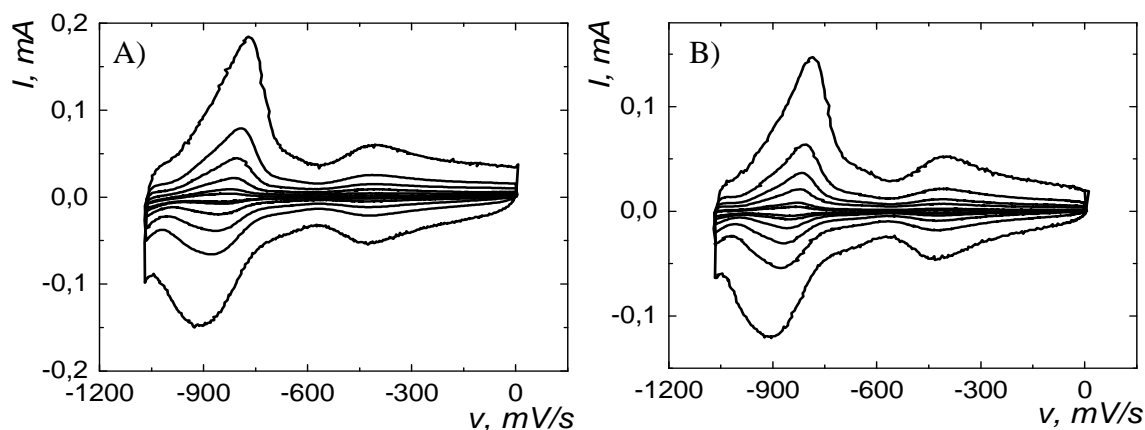
Obr. 27: Co(Tmtppa)/Au elektroda: závislost A) I_{pa} a B) ΔE_p na rychlosti vkládání potenciálu (v).



Obr. 28: Co(Tmtppa)/HOPG elektroda: závislost A) I_{pa} a B) ΔE_p na rychlosti vkládání potenciálu (v).

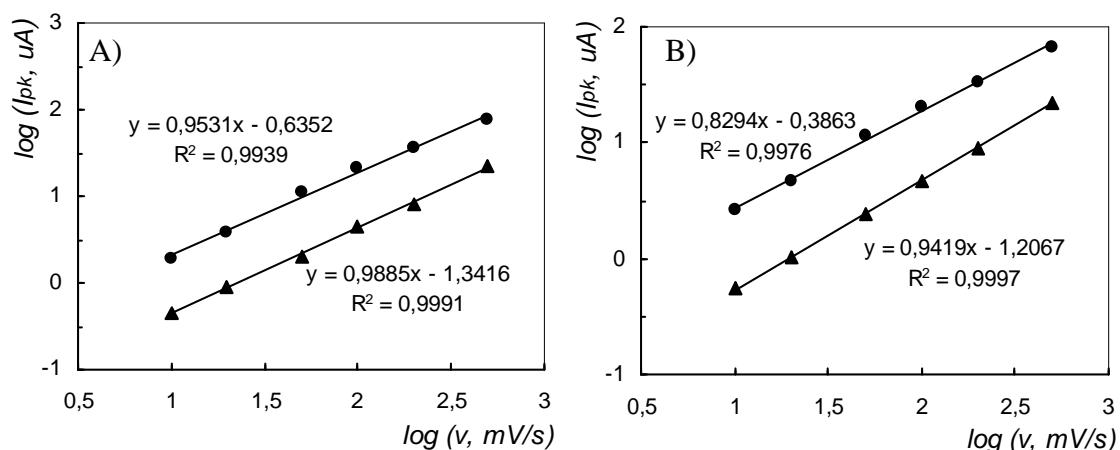
Voltametrie Co(Tmtppa)-elektrody: závislost na rychlosti vkládání potenciálu (v), pH 9,02

Voltametrické křivky pro různé rychlosti vkládaného potenciálu v prostředí pH 9,02 jsou zobrazeny na obrázku 29 v části (A) pro Co(Tmtppa) na HOPG a v části (B) pro Co(Tmtppa) na Au. Měření byla prováděna s čerstvě připravenými povrchy Co(Tmtppa) v rozsahu potenciálů 0 až -1,09 V, vybraném na základě měření stability. Měření proto byla omezena opět na páry píků IV a III, jako v případě pH 6,76.



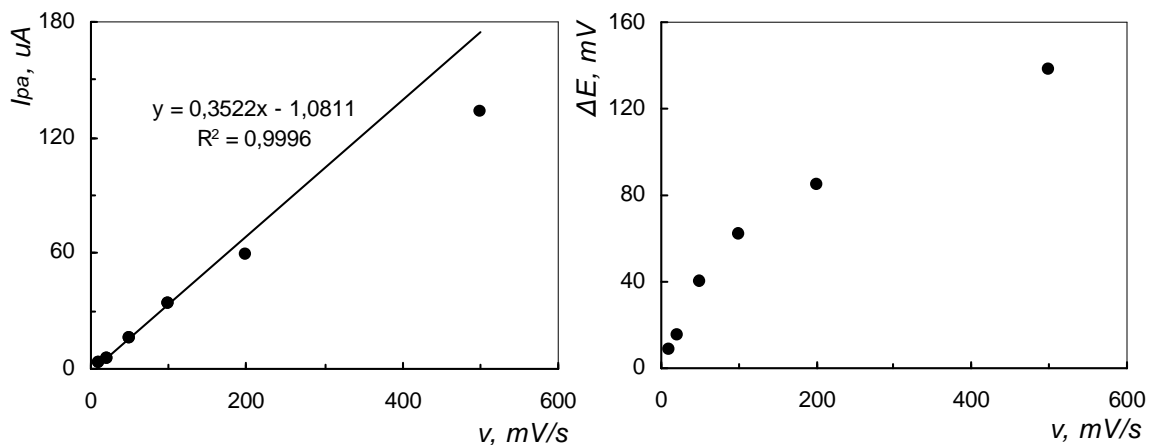
Obr. 29: Cyklické voltamogramy při pH 9,02, Co(Tmtppa) na A) Au a B) na HOPG při rychlosti (v) 10, 20, 50, 100, 200 a 500 mV/s, argon bublaný nad roztok.

Původ píků III a IV v povrchové reakci potvrzuje hodnota směrnice blížící se jedné v obou případech, jak je uvedeno na obr. 30 pro (A) Co(Tmtppa)/Au a pro (B) Co(Tmtppa)/HOPG elektrodu.

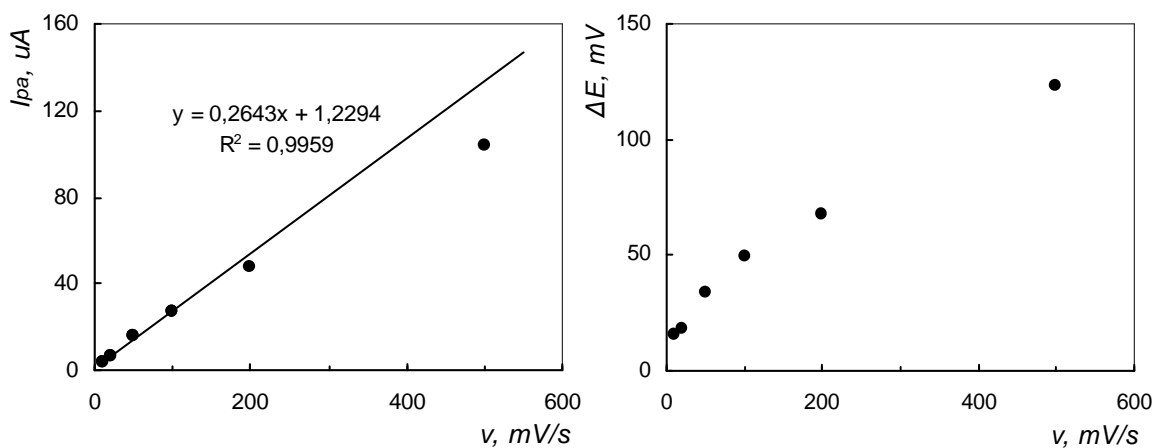


Obr. 30.: Logaritmičká závislost proudu katodického píku I_{pk} jako funkce rychlosti vkládání potenciálu (v) při pH 9,02 pro A) Co(Tmtppa)/Au a B) Co(Tmtppa)/HOPG. Křivka zobrazená prostřednictvím symbolu \bullet představuje I_{pk} píku IV, symbol \blacktriangle představuje závislost získanou pro I_{pk} píku III.

Závislost proudu I_p na rychlosti vkládání potenciálu v je lineární při $v < 200$ mV/s pro obě elektrody (část A na obrázcích 31 a 32). Posun ΔE_p , uvedený v tabulce 10, pro Co(Tmtppa) na zlatě a v tabulce 11, pro Co(Tmtppa) na HOPG a zobrazený v části (B) na obrázcích 31 a 32, naznačuje opět zpomalení kinetiky reakce vlivem difúze náboj kompenzujících iontů průřezem Co(Tmtppa) filmu, projevující se již od rychlosti $v > 100$ mV/s, poměr $I_p/I_{pk} > 1$ může indikovat rozdíly v morfologii vrstvy redukované a oxidované formy.



Obr. 31: Co(Tmtppa)/Au elektroda: závislost A) I_{pa} a B) posunu ΔE_p píkú na rychlosti vkládání potenciálu, pH 9,02.



Obr. 32: Co(Tmtppa)/HOPG elektroda: závislost A) I_{pa} a B) posunu ΔE_p píkú na rychlosti vkládání potenciálu, pH 9,02.

pH 6,76***Co(Tmtppa)/ Au***

rychlost (mV/s)	<i>pár IV</i>						<i>pár III</i>					
	E_{pa} (mV)	E_{pc} (mV)	ΔE (mV)	I_{pa} (μA)	I_{pk} (μA)	I_{pa}/I_{pk}	E_{pa} (mV)	E_{pk} (mV)	ΔE (mV)	$I_{pk} \approx I_{pa}$ (μA)	Q_{pk} (μC)	Q_{pa}/Q_{pk}
10	-659	-660	1	3,30	3,31	1,00	-443	-449	6	0,41	5,33	1,01
20	-655	-663	8	6,54	6,54	1,00	-441	-447	6	0,96	5,72	1,03
50	-650	-672	22	18,87	18,11	1,04	-443	-449	6	1,98	5,55	0,98
100	-641	-681	40	38,95	32,63	1,19	-444	-450	6	4,21	4,95	0,99
200	-627	-696	69	81,13	65,63	1,24	-443	-451	8	7,50	5,14	1,01
500	-590	-731	141	179,78	140,91	1,28	-438	-458	20	18,18	5,70	0,99

Tab. 8: Parametry cyklických voltamogramů 1×10^{-4} M Co(Tmtppa) v pufru o pH 6,76, získaných na Au elektrodě při různých rychlostech v.

Co(Tmtppa)/HOPG

rychlost (mV/s)	<i>pár IV</i>						<i>pár III</i>					
	E_{pa} (mV)	E_{pc} (mV)	ΔE (mV)	I_{pa} (μA)	I_{pk} (μA)	I_{pa}/I_{pk}	E_{pa} (mV)	E_{pk} (mV)	ΔE (mV)	$I_{pa} \approx I_{pk}$ (μA)	Q_{pk} (μC)	Q_{pa}/Q_{pk}
10	-671	-671	0	3,14	3,00	1,05	-432	-440	8	0,28	4,00	1,00
20	-671	-671	0	6,51	6,08	1,07	-434	-440	6	0,58	4,71	0,99
50	-665	-676	11	16,09	15,16	1,06	-432	-440	8	1,72	5,64	1,02
100	-659	-680	21	29,92	28,00	1,07	-432	-440	8	3,20	4,91	0,96
200	-648	-694	46	60,67	57,69	1,05	-432	-444	12	6,15	4,41	0,99
500	-625	-720	95	137,20	126,79	1,08	-432	-448	16	14,29	4,75	1,01

Tab. 9: Parametry cyklických voltamogramů 1×10^{-4} M Co(Tmtppa) v pufru o pH 6,76, získaných na HOPG elektrodě při různých rychlostech v.

pH 9,02***Co(Tmtppa)/Au***

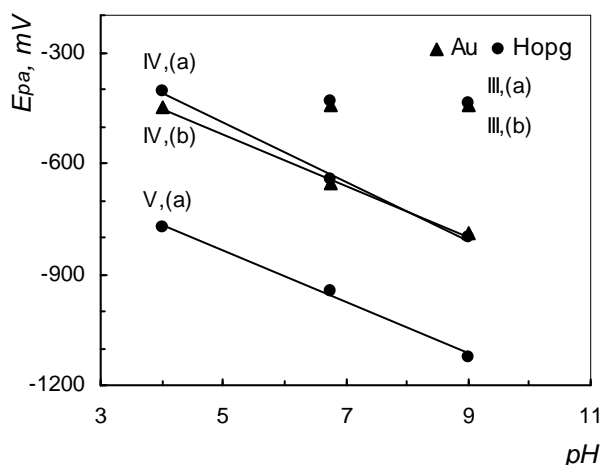
rychlost (mV/s)	<i>pár IV</i>						<i>pár III</i>					
	E_{pa} (mV)	E_{pc} (mV)	ΔE (mV)	I_{pa} (μA)	I_{pk} (μA)	I_{pa}/I_{pk}	E_{pa} (mV)	E_{pk} (mV)	ΔE (mV)	$I_{pk} \approx I_{pa}$ (μA)	Q_{pk} (μC)	Q_{pa}/Q_{pk}
10	-829	-838	9	2,77	1,91	1,45	-417	-424	7	0,46	8,67	1,05
20	-825	-840	15	5,75	3,82	1,50	-417	-424	7	0,88	6,77	0,96
50	-813	-853	40	16,28	10,88	1,50	-415	-424	9	2,06	6,67	0,96
100	-804	-866	62	34,27	21,50	1,59	-413	-420	7	4,50	7,32	1,01
200	-790	-875	85	59,28	35,92	1,65	-411	-419	8	8,16	7,38	1,01
500	-768	-906	138	133,82	76,83	1,74	-406	-416	10	21,95	7,75	0,99

Tab. 10: Parametry cyklických voltamogramů 1×10^{-4} M Co(Tmtppa) v pufru o pH 9,02, získaných na Au elektrodě při různých rychlostech v.***Co(Tmtppa)/HOPG***

rychlost (mV/s)	<i>pár IV</i>						<i>pár III</i>					
	E_{pa} (mV)	E_{pc} (mV)	ΔE (mV)	I_{pa} (μA)	I_{pk} (μA)	I_{pa}/I_{pk}	E_{pa} (mV)	E_{pk} (mV)	ΔE (mV)	$I_{pk} \approx I_{pa}$ (μA)	Q_{pk} (μC)	Q_{pa}/Q_{pk}
10	-831	-847	16	3,39	2,67	1,27	-412	-427	15	0,56	9,57	0,98
20	-831	-849	18	6,43	4,74	1,36	-412	-425	13	1,03	8,61	1,02
50	-822	-856	34	15,44	11,32	1,36	-412	-423	11	2,47	7,90	1,00
100	-817	-866	49	27,22	20,22	1,35	-414	-425	11	4,67	7,48	0,97
200	-806	-874	68	47,35	32,94	1,44	-411	-424	13	8,92	8,05	1,03
500	-785	-908	123	103,72	67,02	1,55	-406	-428	22	22,34	8,69	1,04

Tab. 11: Parametry cyklických voltamogramů 1×10^{-4} M Co(Tmtppa) v pufru o pH 9,02, získaných na Hopg elektrodě při různých rychlostech v.

Posun potenciálu anodických píků párů III, IV a V v závislosti na pH je uvedený na obrázku 33. Pro větší přehlednost jsou závislostní rovnice kromě odlišného symbolu navíc odlišeny označením elektrody: (a) HOPG a (b) Au. Z grafu je patrná pH nezávislost potenciálu anodického píku III, jak na Au, tak na HOPG. Závislost potenciálu anodických píků párů IV na pH je charakterizovaná směrnicí -79 mV/pH v případě HOPG (a) a -68 mV/pH v případě Au elektrody (b), což je v dobré shodě s údaji v literatuře⁹⁶.

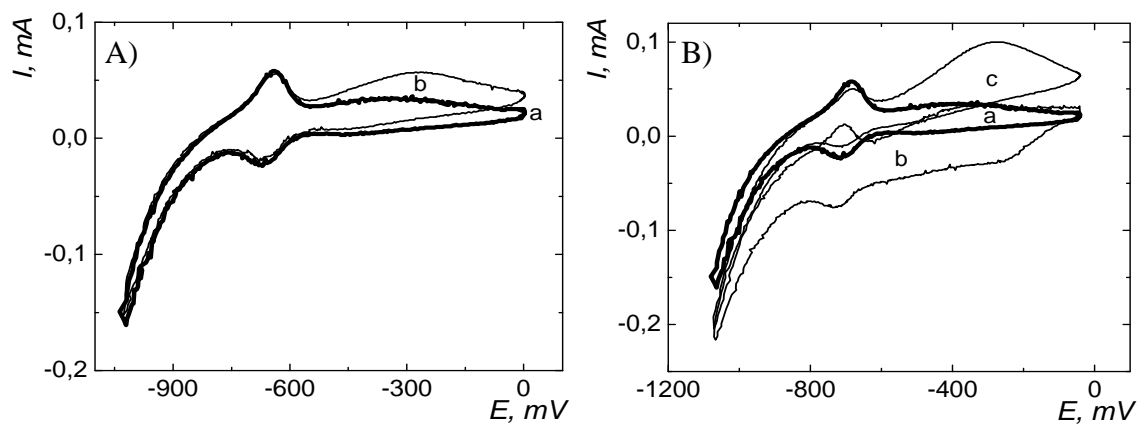


Obr. 33.: Diagram zobrazující pH závislost potenciálu anodického píku vln III - V. Symbol ● a (a) za římskou číslicí označující číslo vlny označuje Co(Tmtppa)/HOPG elektrodu, zatímco ▲ v křivce a (a) za římským číslem vlny představuje Co(Tmtppa)/Au. Zjištěná rovnice závislosti pro vlnu IV,(a) byla zjištěna $y = -79,152x - 95,459$ ($R^2 = 0,9966$), pro vlnu IV,(b) bylo zjištěno $y = -68,378x - 181,16$ ($R^2 = 0,996$) a rovnice $y = -69,273x - 490,26$ ($R^2 = 0,9961$) pro vlnu V,(a).

3.3 ELEKTROKATALYTICKÁ AKTIVITA Co(Tmtppa) K VODÍKU

V prostředí pH 6,76 bylo na Au poprvé pozorováno, že při potenciálech negativnějších od píku IV, již zasahujících do vylučování vodíku, docházelo ke vzniku ireverzibilního anodického píku. Vymizení tohoto píku a návrat k původnímu tvaru křivky nastal při bublání argonu do roztoku. Křivka b na obrázku 34 (A) zobrazuje pátý cyklus v rozsahu potenciálů od 0 do $-1,05 \text{ V}$ (argon přiváděn nad roztok), během kterého anodický pík již dosahoval maximální velikosti a s dalšími cykly nestoupal. Návrat k původnímu tvaru křivky při aplikování argonu přímo do roztoku zobrazuje křivka a. Vyloučení možné záměny s redukcí kyslíku a zpětné oxidace vznikajícího H_2O_2 byl proveden experiment

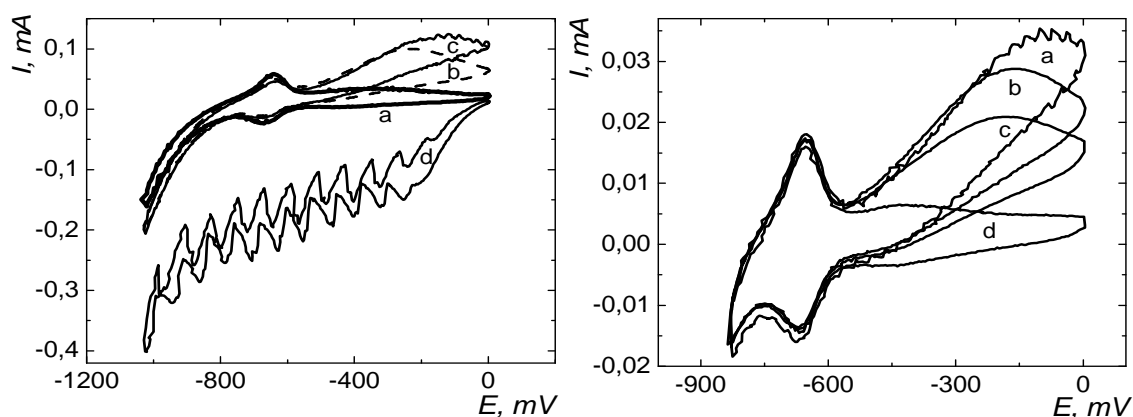
v roztoku nasyceném kyslíkem, zobrazený křivkou *b* na obrázku 34 (B). Pro srovnání jsou zde uvedené i křivky získané během experimentu s roztokem vybublávaným argonem a zaváděném během měření přímo do roztoku (křivka *a*) a nad roztok (křivka *c*).



Obr. 34: A) Cyklický voltamogram immobilizovaného Co(Tmtppa) na Au v pH 6,76 v rozsahu potenciálů od 0 do -1,05 V při $v = 100\text{mV/s}$ se zaváděním argonu během měření přímo do roztoku, a) a nad roztok b). B) Měřeno při stejných podmínkách jako A, CV získané zaváděním argonu do roztoku a), nad roztok c) a v roztoku nasyceném kyslíkem b).

Na základě zjištění, že ke vzniku zmíněné anodické vlny dochází pouze po návratu z negativních potenciálů při kterých dochází na elektrodě k redukci protonu a vzniku vodíku, byl vznik tohoto maxima přiřazen následné oxidaci právě vznikajícího vodíku. Protože tato elektrochemická reakce není v literatuře popsána, byla provedena série voltametričtých experimentů na Co(Tmtppa)-modifikované elektrodě v roztoku nasyceném vodíkem a následně srovnávána s výsledky získanými za stejných podmínek v atmosféře argonu. Voltamogramy, měřené v prostředí pH 6,76, v rozsahu 0 až -1,05 V v roztocích nasycených vodíkem, kyslíkem a argonem jsou shrnuty na obrázku 35, kde je zároveň ukázaný rozdíl mezi křivkami oxidace vodíku získanými v závislosti na podmínkách provedení experimentu, kde křivka *c* byla získána v roztoku, do něhož byl po celou dobu měření bublán vodík, zatímco křivka *b* (zobrazená čárkovaně), představuje předpokládanou oxidaci vodíku vytvářeného v předchozím cyklu redukci protonu v negativní oblasti potenciálů, během které byl nad roztok bublán pouze argon a roztok nebyl externě sycen vodíkem před analýzou, oproti experimentu zobrazenému křivkou *c*. Křivka *a* prezentuje CV v roztoku nasyceném argonem, který byl během měření zaváděn přímo do roztoku, zatímco vliv zavádění kyslíku do roztoku během měření zobrazuje křivka *d*. Reakce Co(Tmtppa) na Au v roztoku nasyceném vodíkem zaváděném přímo do roztoku a nad roztok a srovnané s měřením získaným po záměně

vodíku za argon zaváděným do roztoku, je uvedena na obrázku 36. Voltamogram získaný v roztoku syčeného vodíkem, zaváděným během měření přímo do roztoku představuje křivka *a*, po jejímž naměření byl vodík bublán pouze nad roztok, během čehož bylo zaznamenáno postupné klesání velikosti proudu vlny během čtyř cyklů. Toto klesání je vidět od křivky *b* až ke křivce *c*. Po záměně vodíku za argon byl již při druhém cyklu získán srovnávací voltamogram, označený jako křivka *d*.



Obr. 35: CV Co(Tmtppa) deponovaného na Au elektrodě v prostředí pH 6,76 a měřené v roztoku nasyceném (a) argonem, (c) vodíkem a (d) kyslíkem, zaváděnými během měření přímo do roztoku (pulzace na křivce jsou způsobeny zaváděním kyslíku do roztoku). Křivka (b) ukazuje CV pořízený v roztoku nad který byl bublán argon, zatímco vodík uvolněný během redukce protonu na konci využitelného rozsahu negativních potenciálů nebyl zavedením plynu míchán a odháněn od povrchu elektrody, což umožnilo objevení ireverzibilní vlny patřící oxidaci vodíku. Měření byly prováděná při $v=100\text{mV/s}$.

Obr. 36: CV získané při pH 6,76, $v=50\text{mV/s}$ v rozsahu 0 až $-0,85\text{ V}$ v roztoku nasyceném vodíkem (a) zaváděným přímo do roztoku a nad roztok, (b), (c) a referenční měření v roztoku syčeném argonem d). Oscilace na křivce (a) jsou způsobené pulzací roztoku vyvolanou zaváděním vodíku a byly první indikací difuzního charakteru katalytického proudu oxidace vodíku.

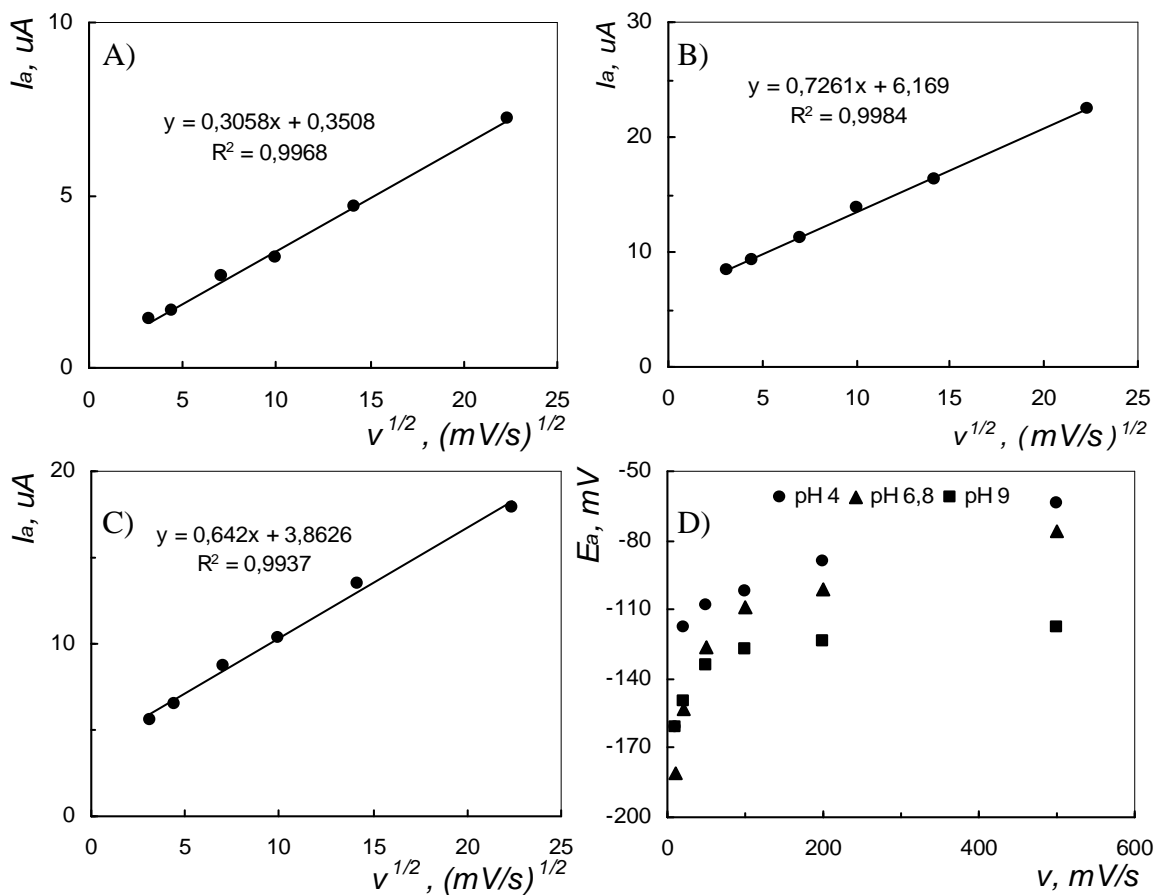
3.3.1 Výběr vhodných podmínek pro stanovení vodíku

Z elektrochemie Co(Tmtppa) deponovaného na povrchu elektrod je zřejmý vliv pH a tloušťky vrstvy, což vedlo k vyšetřování těchto dvou vlivů.

Vliv pH

Voltametrie byla prováděná jak v roztoku nasyceném vodíkem, tak v atmosféře argonu, který byl uvažován jako referenční měření a při vyhodnocování odečítán od křivek získaných pro vodík. Měření probíhala na čerstvém, elektrodepozicí připraveném a destilovanou vodou omytém povrchu Co(Tmtppa)/Au elektrody, v roztoku o pH 4; 6,8 a

9, po desetiminutovém vyublávání. Získané výsledky jsou uvedeny v grafech na obrázcích 37(A),(B),(C), kde je zřejmá závislost proudu anodické vlny přiřazené oxidaci vodíku na druhé odmocnině polarizační rychlosti při třech vyšetřovaných pH, což je chování typické pro difúzně řízené reakce. Srovnání vývoje potenciálů v těchto prostředích je ukázáno na obrázku 37(D) a ukazují pH závislé chování.



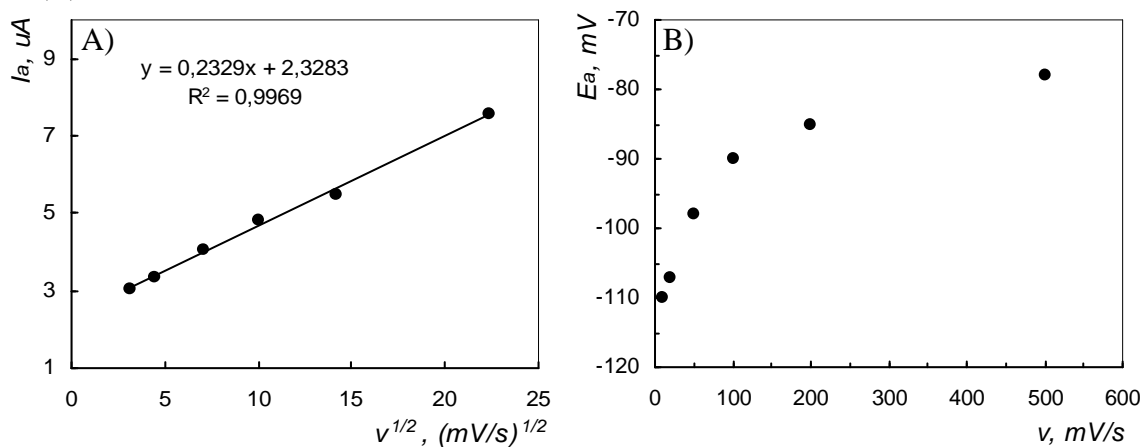
Obr. 37: Závislost proudu sledované anodické vlny na druhé odmocnině rychlosti polarizace v prostředí pH A) 4, v rozsahu potenciálů +0,15 až -0,75 V, B) 6,76, v rozsahu +0,15 až -0,85 V a C) 9,02, v rozsahu +0,10 až -1,07 V. D) Vývoj potenciálu na rychlosti v prostředí o pH 4; 6,76; 9,02.

Vliv síly vrstvy Co(Tmtppa) na povrchu Au elektrody

Pro stanovení rozpuštěného vodíku bylo po přihlednutí ke stabilitě Co(Tmtppa) elektrody a vlivu pH zvoleno prostředí pH 6,76.

Slabá vrstva Co(Tmtppa)

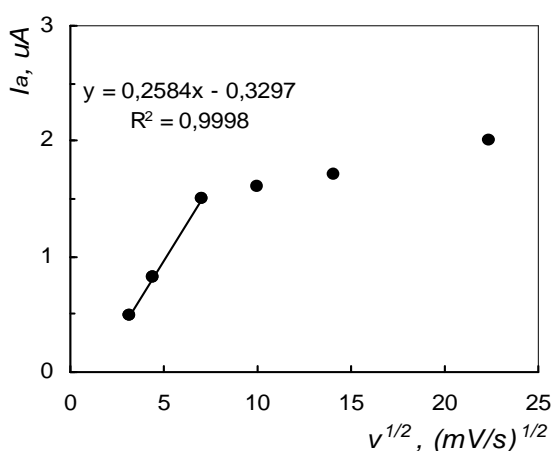
Pro vytvoření slabé vrstvy Pz na povrchu elektrody byla prováděna elektrodepozice cyklováním potenciálu v 1×10^{-4} M roztoku Co(Tmtppa) (v pH 4) v rozsahu od 0 do -0,70 V do velikosti náboje katodického píku IV 18,49 μC . Měření při dané rychlosti vkládání potenciálu v probíhala v klidném roztoku po desetiminutovém sycení vodíkem při 25°C. Následně byla po deseti minutách probublávání roztoku argonem získána srovnávací křivka. Závislost I_a na rychlosti (v) pro roztok nasycený vodíkem, měřená v rozsahu potenciálů +0,10 až -0,85 V a uvedená na obrázku 38 (A) ukazuje lineární závislost proudu anodického píku (I_a) na $v^{1/2}$. Potenciál, pro jehož odečet bylo také použito odečtení křivky blankového měření při dané rychlosti, je uvedený na obrázku 38 (B).



Obr. 38: A) Závislost proudu anodického píku I_a na $v^{1/2}$, B) změna potenciálu E_a anodického píku s rychlostí vkládání potenciálu v .

Silná vrstva Co(Tmtppa)

Silná vrstva Co(Tmtppa) byla připravená elektrodepozicí z 1×10^{-4} M roztoku cyklováním od 0 do -0,70 V charakterizuje ji náboj anodického píku páru (IV) 71,32 μC . Závislost proudu anodického píku, po odečtení srovnávací křivky v argonu, na $v^{1/2}$ vykazuje značnou odchylku od linearitu na rozdíl od tenké vrstvy Co(Tmtppa), evidentně díky zpomalení kinetiky reakce difuzí ve vrstvě Co(Tmtppa), což ukazuje na nutnost používat slabých vrstev mediátoru. Zároveň nebyl ani po odečtení srovnávací křivky možný odečet potenciálu E_a vrcholu I_a , neboť vlivem pomalé kinetiky získávala křivka oxidace vodíku na silné vrstvě mediátoru tvar vlny.

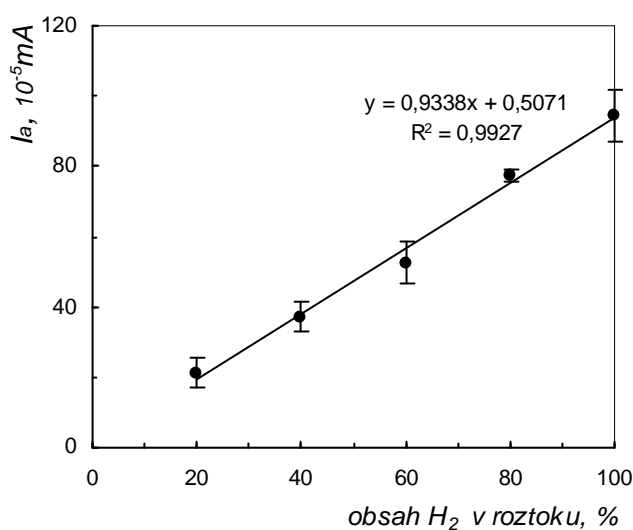


Obr. 39: Co(Tmtppa) v silné vrstvě na povrchu Au elektrody – závislost proudu anodické vlny I_a na $v^{1/2}$.

3.3.2 Stanovení vodíku

Na základě předchozích měření bylo jako nejvhodnější prostředí zvoleno pH 6,76, spolu s Co(Tmtppa) immobilizovaným na povrchu Au elektrody v tenké vrstvě, s níž bylo dosaženo lepších výsledků než v případě silného pokrytí. Elektrodepozice z 1×10^{-4} M roztoku Co(Tmtppa) v pufru o pH 4 byla provedena v pokrytí charakterizovaného nábojem katodického píku páru (IV) 6,69 μC . Měření pro získání kalibrační závislosti byla prováděna nasycením zásobního roztoku pH 6,76 vodíkem a dávkováním objemu 0,12; 0,24; 0,36; 0,48 a 0,6 ml (vodíkem nasycený roztok) do roztoku v pracovní nádobce předsyceném argonem pro dosažení celkového objemu 0,6ml roztoku, obsahujícího výslednou koncentraci v % nasycení vodíkem v hodnotách 20; 40; 60; 80 a

100 %. Během měření byl nad roztok bublán argon. Z literatury bylo zjištěno, že 1 % nasycení roztoku vodíkem při teplotě 25°C odpovídá množství $1,5 \times 10^{-5} \text{ g/l}^{(186)}$. Po naměření každé křivky byl roztok vyměněn za nový, vybublán argonem a po odebrání daného objemu roztoku z pracovní nádoby byl tento objem doplněn roztokem nasyceným vodíkem. Měření byla prováděná co nejrychleji po doplnění objemu roztoku nasyceným vodíkem v rozsahu potenciálů od +0,10 V do -0,88 V rychlostí vkládání potenciálu $v = 10 \text{ mV/s}$ a argonem bublaným během měření nad roztok. Graf kalibrační závislosti na obrázku 40, byl získaný sérií pěti měření, normalizovaný odečtením křivky získané pouze v argonu, jakožto slepého pokusu, od křivek získaných v roztoku obsahujícím rozpuštěný vodík. Směrodatné odchylky jsou zobrazené chybovými úsečkami. Měření všech sérií bylo provedeno s Co(Tmtppa)-elektrodou čerstvě připravenou na začátku experimentu z důvodu omezení chyb statistického vyhodnocení stanovení obsahu vodíku v roztoku. Experimentální kalibrační křivka je lineární a směrnice této závislosti se blíží jedné, větší hodnoty směrodatných odchylek mohou pocházet z vlastního postupu stanovení.



Obr. 40: Kalibrační křivka závislosti proudu anodické vlny I_a na obsahu vodíku v roztoku při pH 6,76 s elektrodou Au/Co(Tmtppa), charakterizovanou nábojem anodického píku páru IV o hodnotě 6,69 μC . Chybové úsečky představují směrodatné odchylky pěti, po sobě jdoucích stanovení.

Pro zjištění možné aplikace tohoto senzoru jako potenciometrického čidla pro stanovení vodíku, byl pomocí rovnovážné potenciometrie měřen rovnovážný potenciál ustavený v roztoku pH 6,76 v roztocích sycených, kontinuálně během měření, argonem, vodíkem a kyslíkem, jejichž dostatečný rozdíl by umožnil toto zamýšlené budoucí použití.

Rovnovážné potenciály byly měřeny v sériích, sestávajících z desetiminutového sycení roztoku o pH 6,76 postupně argonem, vodíkem a kyslíkem mezi nimiž byl měřen rovnovážný potenciál, jehož ustavení trvalo ca 20 minut. Po této sérii byl vyměněn roztok v pracovní nádobce za nový a celá série se opakovala. Provedením pěti opakovaných sérií byl v klidném roztoku nasyceném kyslíkem zjištěn rovnovážný potenciál $-142 \pm 2,2$ mV, zatímco v roztoku nasyceném argonem $-62 \pm 1,6$ mV a vodíkem $-15 \pm 1,7$ mV proti SCE.

4 ZÁVĚR

Povrchově adsorbovaný Co(Tmtppa) poskytuje s malými výjimkami stejný vzor v případě jeho elektrochemického deponování jak na povrchu Au, tak HOPG elektrody. Pouze v případě HOPG byly pozorovány tři páry píků oproti Au, na kterém nebyl detekován pík pozorovatelný při nejnegativnějších potenciálech. Původ v povrchové reakci těchto pozorovaných redox párů byl potvrzen.

Pozorované redox páry píků mají téměř srovnatelné chování na povrchu Au i HOPG elektrody která mohla být vzhledem k dostatku informací v literatuře použita jako předloha pro přiřazení procesů na povrchu Au, který v literatuře zkoumán téměř není. Všechny pozorované redoxní páry patří redox procesům spojeným s porfyrizinovým ligandem, proces spojený s oxidací a redukcí kobaltového jádra byl pozorován pouze v jednom z experimentů.

Pro oba povrchy jsou společné páry III a IV. Zatímco pík III je reverzibilní při všech vyšetřovaných polarizačních rychlostech, tj. od 10 mV/s do 500 mV/s a pH nezávislý, reverzibilita píku IV je pozorovaná pouze při menších rychlostech, při větších rychlostech dochází k deformaci voltametrických křivek. Zde se projevuje zpomalení elektrodové kinetiky, pravděpodobně v důsledku pomalého přenosu náboj kompenzujících iontů ve vrstvě mediátoru, jak je patrné zvláště u silnějších vrstev Co(Tmtppa), kdy se rychlost přenosu náboje ve vrstvě stává převažující. Rovněž úbytek potenciálu na vnitřním odporu vrstvy Co(Tmtppa) způsobuje posun E_{pa} vs E_{pc} a deformaci voltametrických křivek konvolucí s lineární závislostí RI (nekompenzovaný úbytek napětí na vrstvě mediátoru). Tato skutečnost se projevuje výrazněji při vyšších rychlostech vkládání potenciálu (v), kdy je dosahováno i vyšších hodnot proudů I_p a nárůstu členu RI.

S rostoucí silou vrstvy se zhoršují vlastnosti povrchu, jako je rozlišení katodické a anodické složky u pH závislého redox páru IV, vlastnosti pH nezávislého píku III zůstávají téměř beze změn. Nevýhodou tenkých vrstev je ale nižší odolnost v průběhu

experimentu a vyšší citlivost mj. k reakci s kyslíkem. Zároveň byla pozorovaná vyšší stabilita mediátoru deponovaném na Au v negativnějších potenciálech, ve kterých již pokrytí Co(Tmtppa) na HOPG výrazně ubývalo.

Na zlatě elektrodě, pokryté elektrodeponovaným Co(Tmtppa) byl pozorován ireverzibilní anodický pík, přiřazený oxidaci vodíku, uvolněného během cyklování elektrody v negativních potenciálech. Série experimentů v roztocích sycených vodíkem ukázala jednoznačnou závislost a lineární vztah mezi koncentrací vodíku v roztoku a velikostí proudu sledované anodické vlny na zlaté elektrodě s elektrochemicky deponovaným Co(Tmtppa). Tento proces nebyl v detekovatelné míře pozorován na Co(Tmtppa)/HOPG elektrodě.

Vzhledem k dostatečným rozdílům rovnovážných potenciálů, pozorovaných v roztoku nasyceném vodíkem, kyslíkem a argonem by mohlo být zvažováno i použití Co(Tmtppa)/Au elektrody jako potenciometrického senzoru pro detekci vodíku.

5 Literatura

- 1 Cammann, K., Ross, B., Katerkamp, A., Reinbold, J., Gründig, B., Renneberg, R.: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Chemical and Biochemical Sensors*. Wiley-VCH, 2005
- 2 Hulanicki, A., Glab, S., Ingman, F.: Chemical Sensore Definitions and Classification. *Pure and Applied Chemistry* **63**:9, 1247 – 1250 (1991)
- 3 Král, V., Kronďák, M., Šťastný, M., Volf, R., Broncová, G., Shishkanová, K., Hlávka, K., Kejík, Z.: *Senzory: Chemické senzory: Představují budoucnost analytické chemie?* VŠCHT Praha, 2007
- 4 Opekar, F.: *Chemické senzory a biosenzory*. Dostupné z URL : <<http://www.natur.cuni.cz/~opekar/chemsens/diapp16.html>> [cit. 12.7.2009]
- 5 Janata, J., Bezege, A.: Chemical Sensors. *Analytical Chemistry*. **60**:12 (1988)
- 6 Janata, J.: Chemical Sensors. *Analytical Chemistry*. **64**:12, 196R (1992)
- 7 Janata, J., Josowicz, M.: Chemical Sensors. *Analytical Chemistry*. **70**:12, 179R (1998)
- 8 Štulík, K.: *Senzory: Senzory pro detekci v proudících kapalinách*. VŠCHT Praha, 2007
- 9 Zollinger, H., Igbal, A.: *Color chemistry*. Wiley-VCH, 3rd ed, english, 2001
- 10 Král, V.: *Supramolekulární chemie biologicky významných systémů*. Dostupné z URL: [http://www.uoehb.cas.cz/Zpravy/PostGrad2004/2_Kral.pdf]
- 11 Kudrevich, S. V., Lier, J. E.: Azaanalogs of phthalocyanine: synthesis and properties. *Coordination Chemistry Reviews*. **156**, 163 (1996)
- 12 Löbber, G.: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Phthalocyanines*. Wiley-VCH, 1992
- 13 WO Pat 106436. Lever, A. B. P., Leznoff, C.: *Phthalocyanine compounds*. 30.5.2003
- 14 Moser, F. H., Thomas, A. L.: *Phthalocyanine compounds*. Reinhold publishing corporation. 1963. Dostupné z URL: [<http://www.archive.org/stream/phthalocyanineco031450mbp#page/n9/mode/2up>]
- 15 Linstead, R. P., Noble, E. G., Wright, J. M.: Phthalocyanines. Part IX. Derivates of Thiophen, Thionaphthalen, and Pyrazine, and a Note on the Nomenclature. *Journal of the Chemical Society*. **187**, 911 (1937)
- 16 Linstead, R. P.: Phthalocyanines. Part I. A New Type of Synthetic Colouring Matters. *Journal of the Chemical Society*. **212**, 1016 (1934)
- 17 Byrne, G. T., Linstead, R. P., Lowe, A. R.: Phthalocyanines. Part II. The Preparation of Phthalocyanine and Metallic Derivatives from o-Cyanobenzamide and Phthalimide. *Journal of the Chemical Society*. **213**, 1017 (1934)

- 18 Dent, C. E., Linstead, R. P.: Phthalocyanines. Part IV. Cooper Phthalocyanines. *Journal of the Chemical Society*. **215**, 1027 (1934)
- 19 Linstead, R. P., Lowe, A. R.: Phthalocyanines. Part III. Preliminary Experiments on the Preparation of Phthalocyanines from Phthalonitrile. *Journal of the Chemical Society*. **214**, 1022 (1934)
- 20 Dent, C. E., Linstead, R. P., Lowe, A. R.: Phthalocyanines. Part VI. The Structure of the Phthalocyanines. *Journal of the Chemical Society*. **217**, 1033 (1934)
- 21 Kasuga, K., Tsutsui, M.: Some new developments in the chemistry of metallophthalocyanines. *Coordination Chemistry Reviews*. **32**, 67-95 (1980)
- 22 Schaffer, A. M., Gouterman, M., Davidson, E. R.: Porphyrins XXVIII. Extended Hückel Calculations on Metal Phthalocyanines and Tetraazaporphins. *Theoretica chimica acta*. **30**, 3 (1973)
- 23 Linstead, R. P., Robertson, J. M.: The Stereochemistry of Metallic Phthalocyanines. *Journal of the Chemical Society*. **383**, 1736 (1936)
- 24 Robertson, J. M.: An X-Ray of the Phthalocyanines. Part II. Quantitative Structure Determination of the Metal-free Compound. *Journal of the Chemical Society*. **255**, 1195 (1936)
- 25 Zeller, M. V., Hayes, R. G.: X-Ray photoelectron spectroscopic studies on the electronic structures of porphyrin and phthalocyanine compounds. *Journal of the American Chemical Society*. **95**, 3855 (1973)
- 26 Niwa, Y., Kobayashi, H., Tsuchiya, T.: X-ray photoelectron spectroscopy of tetraphenylporphin and phthalocyanine. *The Journal of Chemical Physics*. **60**, 799 (1974)
- 27 Niwa, Y., Kobayashi, H., Tsuchiya, T.: X-ray photoelectron spectroscopy of azaporphyrins. *Inorganic Chemistry*. **13**:12, 2891 (1974)
- 28 Hanack, M., Metz, J., Pawlowski, G.: Lösliche trans-Di-1-alkinyl- und poly-trans-ethinyl(tetraalkyl-phthalocyaninato)metall-IVB-derivate. *Chemische Berichte*. **115**, 2836 (1982)
- 29 Vysotsky, Y. B.: π -electron ring currents and magnetic properties of porphyrin molecules in the MO LCAO SCF method. *Theoretica Chimica Acta*. **59**, 467 (1981)
- 30 Stuzhin, P. A., Khelevina, O. G.: Azaporphyrins: structure of the reaction centre and reactions of complex formation. *Coordination Chemistry Reviews*. **147**, 41 (1996)
- 31 Taube, R.: New aspects of the chemistry of transition metal phthalocyanines. *Pure and Applied Chemistry*. **38**:3, 427 (1974)
- 32 Barrett, P. A., Dent, C. E., Linstead, R. P.: Phthalocyanines. Part VII. Phthalocyanine as a Coordinating Group. A General Investigation of the Metallic Derivatives. *Journal of the Chemical Society*. **382**, 1719 (1936)
- 33 Robertson, J. M., Woodward, I.: An X-Ray Study of the Phthalocyanines. Part III. Quantitative Structure Determination of Nickel Phthalocyanine. *Journal of the Chemical Society*. **37**, 219 (1936)
- 34 Robertson, J. M., Woodward, I.: An X-Ray Study of the Phthalocyanines. Part IV. Direct Quantitative Analysis of the Platinum Compounds. *Journal of the Chemical Society*. **7**, 36 (1939)

- 35 Brown, C. J.: Crystal Structure of Platinum Phthalocyanine: A Re-investigation. *Journal of the Chemical Society. (A)*, 2494 (1968)
- 36 Susich, G.: Identification of Organic Dyestuffs by X-Ray Powder Diffraction. *Analytical Chemistry*. **22**, 425 (1950)
- 37 Lyons, L. E., Walsh, J. R., White, J. W.: Phthalocyanine Crystal Spectra. *Journal of the Chemical Society*. **33**, 167 (1960)
- 38 Brown, C. J.: Crystal Structure of β -Cooper Phthalocyanine. *Journal of the Chemical Society. (A)*, 2494 (1968)
- 39 Mason, R., Williams, G. A.: Structural Chemistry of Phthalocyaninato-cobalt(II) and -manganese(II). *Journal of the Chemical Society. Dalton Transactions*. **1979**, 676 (1978)
- 40 Fischer, M. S., Templeton, D. H., Zalkin, A., Calvin, M.: Structure and Chemistry of the Porphyrins. The Crystal and Molecular Structure of the Monohydrated Dipyridinated Magnesium Phthalocyanin Complex. *Journal of the American Chemical Society*. **93**:11, 2622 (1971)
- 41 Ebert, A. A. JR., Gottlieb, H. B.: Infrared Spectra of Organic Compounds Exhibiting Polymorphism. *Journal of the American Chemical Society*. **74**, 2806 (1952)
- 42 Lawton, E. A.: The thermal stability of cooper phthalocyanine. *Journal of Physical Chemistry*. **62**, 384 (1958)
- 43 Susich, G.: Identification of Organic Dyestuffs by X-Ray Powder Diffraction. *Analytical Chemistry*. **22**, 425 (1950)
- 44 Bradbrook, E. F., Linstead, R. P.: Phthalocyanines. Part VIII. 1, 2-Naphthalocyanines. *Journal of the Chemical Society*. **385**, 1744 (1936)
- 45 Harriman, A., Richoux, M. C.: Attempted Photoproduction of Hydrogen Using Sulphophthalocyanines as Chromophores for Three-component Systems. *Journal of the Chemical Society. Faraday Transactions II*. **76**, 1618 (1980)
- 46 Abel, E. W., Pratt, J. M., Whelan, R.: The association of Cobalt(II) Tetrasulphophthalocyanine. *Journal of the Chemical Society. Dalton Transaction*. **5**, 509 (1976)
- 47 Rollmann, L. D., Iwamoto, R. T.: Electrochemistry, electron paramagnetic resonance and visible spectra of cobalt, nickel, cooper and metal-free phthalocyanines in dimethyl sulfoxide. *Journal of the American Chemical Society*. **90**, 1455 (1968)
- 48 Smith, T. D., Livorness, J., Taylor, H.: Physico-chemical study of cooper(II) and cobalt(II) chelates of tetra-2,3-pyridinoporphyrazine. *Journal of the Chemical Society. Dalton Transactions*. **7**, 1391 (1983)
- 49 Seotsanyana-Mokhosi, I., Kuznetsova, N., Nyokong, T.: Photochemical studies of tetra-2,3-pyridinoporphyrazines. *Journal of Photochemistry and Photobiology A.: Chemistry*. **140**, 215 (2001)
- 50 Ledson, D. L., Twigg, M. V.: Acid-base behaviour of phthalocyanine. *Inorganica Chimica Acta*. **13**, 43 (1975)

- 51 Donzello, M. P., Ercolani, C., Stuzhin, P. A.: Novel families of phthalocyanine-like macrocycle. Porphyrazines with annulated strongly electron-withdrawing 1,2,5-thia/selenodiazole rings. *Coordination Chemistry Review*. **250**, 1530 (2006)
- 52 Liu, W., Hempstead, M. R., Nevin, W. A., Melník, M., Lever, A. B. P.: Leznoff, C. C.: Disproportionation, electrochemistry and electronic coupling involving mononuclear and binuclear cobalt phthalocyanine derivatives. *Journal of the Chemical Society. Dalton Transactions*. 2511 (1987)
- 53 Stuzhin, P. A.: Azaporphyrins and phthalocyanines as multicentre conjugated ampholites. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. **3**, 500 (1999)
- 54 Gregory, P.: Industrial applications of phthalocyanines. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. **4**, 432-437 (2000)
- 55 Fierro, C., Anderson, A. B.: Scherson, D. A.: Electron Donor-Acceptor Properties of Porphyrins, Phthalocyanines, and Related Ring Chelates: A Molecular Orbital Approach. *Journal of Physical Chemistry*. **92**, 6902 (1988)
- 56 Chen, O., Gu, D., Gan, F.: Ellipsometric spectra of cobalt phthalocyanine films. *Physica B*. **212**, 189 (1995)
- 57 Khatib, N. E., Boudjema, B., Maitrot, M., Chermette, H., Porte, L.: Electronic structure of zinc phthalocyanine. *Canadian Journal of Chemistry*. **66**, 2313 (1988)
- 58 Edwards, L., Gouterman, M.: Porphyrins XV. Vapor absorption spectra and stability: Phthalocyanines. *Journal of Molecular Spectroscopy*. **33**, 292 (1970)
- 59 Anderson, Branbrook, Cook, Linstead: Phthalocyanines and Associated Compounds. Part XIII. Absorption Spectra. *Journal of the Chemical Society*. **1938**, 1152 (1938)
- 60 Stuzhin, P. A., Hamdush, M., Ziener, U.: Iron octaphenyltetraazaporphyrins: synthesis and characterization of the five-coordinate complexes of iron(III) ($XFe^{III}OPTAP$; X=F, Cl, Br, I, HSO_4). *Inorganica Chimica Acta*. **236**, 131 (1995)
- 61 Guo, L., Ellis, D. E., Hoffman, B. M., Ishikawa, Y.: Ligand Substitution Effect on Electronic Structure and Optical Properties of Nickel Porphyrazines. *Inorganic Chemistry*. **35**, 5304 (1996)
- 62 Whalley, M.: Conjugated Macrocycles. Part XXXII. Absorption Spectra of Tetraazaporphins and Phthalocyanines. Formation of Pyridine Salts. *Journal of the Chemical Society*. **182**, 866 (1961)
- 63 Angeloni, S., Ercolani, C.: New classes of porphyrazine macrocycles with annulated heterocyclic rings. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. **4**, 474 (2000)
- 64 Thamae, M., Nyokong, T.: Cobalt(II) porphyrazine catalysed reduction of nitrite. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **470**, 126 (1999)
- 65 Gonca, E., Koseoglu, Y., Aktas, B., Gul, A.: Octakis(1-naphthylmethylthio) substituted porphyrazine derivatives. *Polyhedron*. **23**, 1845 (2004)
- 66 Jones, J. G., Twigg, M. V.: The nature of chlorferric phthalocyanine. *Journal of the Chemical Society A*. **1546** (1970)

- 67 Rohatgi, K. K., Singhal, G. S.: Nature of Bonding in Dye Aggregates. *Journal of the Physical Chemistry*. **70**:6, 1695 (1966)
- 68 Abkowitz, M., Monahan, A. R.: ESR and electronic spectral investigation of the self-association of phthalocyanine dyes in solution. *Journal of Chemical Physics*. **58**:6, 2281 (1973)
- 69 Monahan, A. R., Brado, J. A., DeLuca, A. F.: The dimerization of a copper(II)-phthalocyanine dye in carbon tetrachloride and benzene. *The Journal of Physical Chemistry*. **76**, 446 (1972)
- 70 Boyd, P. D. W., Smith, T. D.: An Electron Spin Resonance Study of the Metal Ion Separations in Dimeric Cooper(II) and Vanadyl Chelates of 4, 4', 4'', 4'''-Tetrasulphophthalocyanine. *Journal of the Chemical Society. Dalton Transactions*. **1972**, 839 (1971)
- 71 Abel, E. W., Pratt, J. M., Whelan, R.: The Association of Cobalt(II) Tetrasulphophthalocyanine. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. 509 (1976)
- 72 Dodsworth, E. S., Lever, A. B. P., Seymour, P., Leznoff, C. C.: Intermolecular coupling in metal-free binuclear phthalocyanines. *The Journal of Physical Chemistry*. **89**, 5698 (1985)
- 73 Sigel, H., Waldmeier, P., Prijs, B.: The Dimerization, Polymerization, and Hydrolysis of FeIII-4,4',4'',4'''-tetrasulphophthalocyanine. *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*. **7**, 161 (1971)
- 74 Farina, R. D., Halko, D. J., Swinehart, J. H.: A Kinetic Study of the Monomer-Dimer Equilibrium in Aqueous Vanadium (IV) Tetrasulphophthalocyanine Solutions. *The Journal of Physical Chemistry*. **76**:17, 2343 (1972)
- 75 Pedersen, C. J.: Reversible oxidation of phthalocyanine. *The Journal of Organic Chemistry*. **22**, 127 (1957)
- 76 Clack, D. W., Yandle, J. R.: Electronic spectra of the negative ions of some metal phthalocyanines. *Inorganic Chemistry*. **11**, 1738 (1972)
- 77 Dodd, J. W., Hush, N. S.: The negative ions of some porphin and phthalocyanine derivates and their electronic spectra. *Journal of Chemical Society*. 4607 (1964)
- 78 Bottomley, L. A.: The electroreduction of several metallo-octakis(methylthio)tetraazaporphyrins. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **198**, 331 (1986)
- 79 Li, H., Guarr, T. F.: Formation of electronically conductive thin films of metal phthalocyanines via electropolymerization. *Journal of Chemical Society, Chemical Communication*. 832 (1989)
- 80 Canham, G. W., Myers, J., Lever, A. B. P.: Higher oxidation state iron and cobalt phthalocyanine derivates. Phthalocyanine radical cation complexes. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. 483 (1973)
- 81 Minor, P. C., Gouterman, M., Lever, A. B. P.: Electronic spectra of phthalocyanine radical anions and cations. *Inorganic Chemistry*. **24**, 1894 (1985)
- 82 Lever, A. B. P., Pickens, S. R., Minor, P. C., Licoccia, S., Ramaswamy, B. S., Magnell, K.: Charge transfer spectra of metallophthalocyanines: Correlation with electrode potentials. *Journal of the American Chemical Society*. **103**, 6800 (1981)

- 83 Clack, D. W.; Hush, N. S.; Woolsey, I. S.: Reduction potentials of some metal phthalocyanines. *Inorganica Chimica Acta*. **19**, 129 (1976)
- 84 Zecevic, S.; Simic-Glavaski, B.; Yeager, E.: Spectroscopic and electrochemical studies of transition metal tetrasulfonated phthalocyanines. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **196**, 339 (1985)
- 85 Lever, A. B. P.; Minor, P. C.: Electrochemistry of main-group phthalocyanines. *Inorganic Chemistry*. **20**, 4015 (1981)
- 86 Lever, A. B. P.; Wilshire, J. P.: Redox potentials of metal phthalocyanines in non-aqueous media. *Canadian Journal of Chemistry*. **54**, 2514 (1976)
- 87 Nevin, W. A.; Hempstead, M. R.; Liu, W.; Leznoff, C. C.; Lever, A. B. P.: Electrochemistry and spectroelectrochemistry of mononuclear and binuclear cobalt phthalocyanines. *Inorganic Chemistry*. **26**, 570 (1987)
- 88 Ghosh, A.; Fitzgerald, J.; Gassman, P. G.; Almlör, J.: Electronic Distinction between Porphyrins and Tetraazaporphyrins. Insights from X-ray Photoelectron Spectra of Free Base Porphyrin, Porphyrazine, and Phthalocyanine Ligands. *Inorganic Chemistry*. **33**, 6057 (1994)
- 89 Fitzgerald, J. P.; Haggerty, B. S.; Rheingold, A. L.; May, L.; Brewer, G. A.: Iron octaethyltetraazaporphyrins: Synthesis, characterization, coordination chemistry, and comparisons to related iron porphyrins and phthalocyanines. *Inorganic Chemistry*. **31**, 2006 (1992)
- 90 Sakamoto, K.; Ohno, E.: Synthesis of cobalt phthalocyanine derivatives and their cyclic voltammograms. *Dyes and Pigments*. **35**, 375 (1997)
- 91 Sesalan, B. S.; Koca, A.; Gül, A.: Synthesis and electrochemical properties of porphyrazines with annulated 1,4-dithiaheterocycles. *Polyhedron*. **22**, 3038 (2003)
- 92 Ouyang, J.; Shigehara, K.; Yamada, A.; Anson, F. C.: Hexafluoro- and octacyano phthalocyanines as electrocatalysts for the reduction of dioxygen. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **297**, 489 (1991)
- 93 Richoux, M. C.; Abou-Gamra, Z. M.: Redox Properties of Zinc(II) Tetra-N-methyl-2,3-pyridinoporphyrazine in Aqueous Solution. *Inorganica Chimica Acta*. **118**, 115 (1986)
- 94 Zagal, J.; Páez, M.; Tanaka, A. A.; Santos, J. R.; Linkous, C. A.: Electrocatalytic activity of metal phthalocyanines for oxygen reduction. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **339**, 13 (1992)
- 95 Tse, Y. H.; Janda, P.; Lam, H.; Zhang, J.; Pietro, W.; Lever, A. B. P.: Monomeric and polymeric tetra-aminophthalocyanatocobalt(II) modified electrodes: Electrocatalytic reduction of oxygen. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. **1**, 3 (1997)
- 96 Chen, J.; Zhang, J.; Tse, Y. H.; Janda, P.; Christendat, D.; Lever, A. B. P.: Surface electrochemistry of N,N',N'',N'''-tetramethyl-tetra-3,4-pyridinoporphyrazinocobalt(II). *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. **10**, 1238 (2006)
- 97 Zhang, J.; Tse, Y. H.; Pietro, J.; Lever, A. B. P.: Electrocatalytic activity of N,N',N'',N'''-tetramethyl-tetra-3,4-pyridinoporphyrazinocobalt(II) adsorbed on a graphite electrode towards the oxidation of hydrazine and hydroxylamine. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **406**, 203 (1996)

- 98 Miasik, J. J., Hooper, A., Tofield, B. C.: Conducting polymer gas sensors. *Journal of the Chemical Society. Faraday Transactions I.* **82**, 1117 (1986)
- 99 Laurs, H., Heiland.: Electrical and optical properties of phthalocyanine films. *Thin Solid Films.* **149**, 129 (1987)
- 100 Jones, T. A., Bott, B.: Gas-induced electrical conductivity changes in metal phthalocyanines. *Sensors and Actuators.* **9**, 27 (1986)
- 101 Bott, B., Jones, T. A.: A highly sensitive NO₂ sensor based on electrical conductivity changes in phthalocyanine films. *Sensors and Actuators.* **5**, 43 (1984)
- 102 Jones, T. A., Bott, B., Thorpe, S. C.: Fast response metal phthalocyanine-based gas sensors. *Sensors and Actuators.* **17**, 467 (1989)
- 103 Liu, C. J., Peng, C. H., Ju, J. C., Hsieh, J. C.: Titanyl phthalocyanine gas sensor for NO₂ detection. *Sensors and Actuators B.* **52**, 264 (1998)
- 104 Hamann, C., Kampfrath, G., Mueller, M.: Gas and humidity sensors based on organic active thin films. *Sensors and Actuators B.* **1**, 142 (1990)
- 105 Temofonte, T. A., Schoch, K. F.: Phthalocyanine semiconductor sensors for room-temperature ppb level detection of toxic gases. *Journal of Applied Physics.* **65**, 1350 (1989)
- 106 Moriya, K., Enomoto, H., Nakamura, Y.: Characteristics of the substituted metal phthalocyanine NO₂ sensor. *Sensors and Actuators B.* **13-14**, 412 (1993)
- 107 Trometer, M., Even, R., Simon, J., Dubon, A., Laval, J. Y.: Lutetium bisphthalocyanine thin films for gas detection. *Sensors and Actuators B.* **8**, 129 (1992)
- 108 Rodríguez-Méndez, M. L., Souto, J., de Saja, R., Martínez, J., de Saja, J. A.: Lutetium bisphthalocyanine thin films as sensors for volatile organic components (VOCs) of aromas. *Sensors and Actuators B.* **58**, 544 (1999)
- 109 Wang, H. Y., Ko, W. H., Batzel, D. A., Kenney, M. E., Lando, J. B.: Phthalocyanine Langmuir-Blodgett film microsensors for halogen gases. *Sensors and Actuators B.* **1**, 138 (1990)
- 110 Kasuga, K., Morisada, M., Handa, M.: Conductivity of reduced metallo-tetra-N-methyl-2,3-pyridinoporphyrazine complexes. *Inorganica Chimica Acta.* **174**, 161 (1990)
- 111 Waclawek, W., Zabkowska-Waclawek, M.: The influence of iodine on the electrical properties of lead phthalocyanine. *Thin Solid Films.* **146**, 1 (1987)
- 112 Kanefusa, S., Nitta, M.: The detection of H₂ gas by metal phthalocyanine-based gas sensors. *Sensors and Actuators B.* **9**, 85 (1992)
- 113 Urbańczyk, M., Jakubik, W., Kochowski, S.: Investigation of sensor properties of copper phthalocyanine with the use of surface acoustic waves. *Sensors and Actuators B.* **22**, 133 (1994)
- 114 Jakubik, W., Urbańczyk, M., Maciak, E.: Metal-free phthalocyanine and palladium sensor structure with polyethylene membrane for hydrogen detection in SAW systems. *Sensors and Actuators B.* **127**, 295 (2007)

- 115 Jakubik, W., Urbańczyk, M., Kochowski, S., Bodzenta, J.: Palladium and phthalocaynine bilayer films for hydrogen detection in a surface acoustic wave sensor system. *Sensors and Actuators B*. **96**, 321 (2003)
- 116 Zagal, J., Sen, R. J., Yeager, E.: Oxygen reduction by Co(II)tetrakisulfonatephthalocyanine irreversibly adsorbed on a stress-annealed pyrolytic graphite electrode surface. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **83**, 207 (1977)
- 117 Sehlotho, N., Nyokong, T., Zagal, J. H., Bedioui, F.: Electrocatalysis of oxidation of 2-mercaptoethanol, L-cysteine and reduced glutathione by adsorbed and electrodeposited cobalt tetra phenoxypyrrole and tetra ethoxythiophene substituted phthalocyanines. *Electrochimica Acta*. **51**, 5125 (2006)
- 118 Griveau, S., Pavez, J., Zagal, J. H., Bedioui, F.: Electro-oxidation of 2-mercaptoethanol on adsorbed monomeric and electropolymerized cobalt tetra-aminophthalocyanine films. Effect of film thickness. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **497**, 75 (2001)
- 119 Gulppi, M., Griveau, S., Bedioui, F., Zagal, J. H.: Electrocatalysis of 2-mercaptoethansulfonic acid oxidation on cobalt phthalocyanine modified electrodes. Effect of surface concentration of the catalyst. *Electrochimica Acta*. **46**, 3397 (2001)
- 120 Zagal, J.: Metallophthalocyanines as catalyst in electrochemical reactions. *Coordination Chemical Reviews*. **119**, 89 (1992)
- 121 Zagal, J. H., Gulppi, M., Isaacs, M., Gárdenas-Jiron, G., Aguirre, M. J.: Linear versus volcano correlations between electrocatalytic activity and redox and electronic properties of metallophthalocyanines. *Electrochimica Acta*. **44**, 1349 (1998)
- 122 Zagal, J., Bindra, P., Yeager, E.: A mechanistic study of O₂ reduction on water soluble phthalocyanines adsorbed on graphite electrodes. *Journal of the Electrochemical Chemistry*. **127**, 1506 (1980)
- 123 Pan, Y., Chen, W., Lu, S., Zhang, Y.: Novel aqueous soluble cobalt phthalocyanine: synthesis and catalytic activity on oxidation of 2-mercaptoethanol. *Dyes and Pigments*. **66**, 115 (2005)
- 124 Zagal, J., Páez, C.: Catalytic electrooxidation of 2-mercaptoethanol on a graphite electrode modified with metal-phthalocyanine. *Electrochimica Acta*. **34**, 243 (1989)
- 125 US Pat.5,342,490. Lever, A. B. P., Tse, Y. H., Janda, P.: Electrolytic detection of sulphur. 30.8.1994
- 126 Tse, Y. H., Janda, P., Lever, A. B. P.: Electrode with electrochemically deposited N,N',N'',N'''-tetramethyltetra-3,4-pyridinoporphyrazino-cobalt(I) for detection of sulfide ion. *Analytical Chemistry*. **66**, 384 (1994)
- 127 Tse, Y. H., Janda, P., Lam, H., Lever, A. B. P.: Electrode with electropolymerized tetraaminophthalocyanatocobalt(II) for detection of sulfide ion. *Analytical Chemistry*. **67**, 981 (1995)
- 128 Mafatle, T. J., Nyokong, T.: Electrocatalytic oxidation of cysteine by molybdenum(V)phthalocyanine complex. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **408**, 213 (1996)

- 129 Zagal, J. H., Herrera, P.: Electrochemistry of cysteine and cystine on metal-phthalocyanines adsorbed on a graphite electrode. *Electrochimica Acta*. **30**, 449 (1985)
- 130 Sekota, M., Nyokong, T.: The study of the interactions of cobalt(II) tetrasulfophthalocyanine with cysteine and histidine. *Polyhedron*. **16**, 3279 (1997)
- 131 Griveau, S., Gulppi, M., Pavez, J., Zagal, J. H., Bedioui, F.: Cobalt phthalocyanine-based molecular materials for electrocatalysis of 2-mercaptoethanol, 2-mercaptoethanesulfonic acid, reduced glutathione and L-cysteine. *Electroanalysis*. **15**, 779 (2003)
- 132 Andreev, A., Ivanova, V., Prahov, L., Schopov, I. D.: Catalytic activity of monomeric and polymeric cobalt(II)-phthalocyanines in sulfide ion oxidation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **95**, 197 (1995)
- 133 Chebotareva, N., Nyokong, T.: Metallophthalocyanine catalysed electroreduction of nitrate ions in alkaline media. *Journal of Applied Electrochemistry*. **27**, 975 (1997)
- 134 Li, J. Z., Pang, X. J., Yu, R. Q.: Substituted cobalt phthalocyanine complexes as carriers for nitrite-sensitive electrodes. *Analytica Chimica Acta*. **297**, 437 (1994)
- 135 Barrera, C., Zhukov, I., Villagra, E., Bedioui, F., Páez, M. A., Costamanga, J., Zagal, J.: Trends in reactivity of unsubstituted and substituted cobalt-phthalocyanines for the electrocatalysis of glucose oxidation. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **589**, 212 (2006)
- 136 Janda, P., Weber, J., Dunsch, L., Lever, A. B. P.: Detection of ascorbic acid using a carbon fiber microelectrode coated with cobalt tetramethylpyridoporphyrazine. *Analytical Chemistry*. **68**, 962 (1996)
- 137 Amini, M. K., Shahrokhian, S., Tangestaninejad, S., Mirkhani, V.: Iron(II) phthalocyanine-modified carbon-paste electrode for potentiometric detection of ascorbic acid. *Analytical Biochemistry*. **290**, 277 (2001)
- 138 Dahlen, M. A.: The phthalocyanines. A new class of synthetic pigments and dyes. *Industrial and Engineering Chemistry*. **31**, 839 (1939)
- 139 Piechocki, C., Simon, J., Skoulios, A., Guillon, D., Weber, P.: Discotic mesophases obtained from substituted metallophthalocyanines. Toward liquid crystalline one-dimensional conductors. *Journal of the American Chemical Society*. **104**, 5245 (1982)
- 140 Su, W., Jiang, J., Xiao, K., Chen, Y., Zhao, Q., Yu, G., Liu, Y.: Thin-film transistors based on Langmuir-Blodgett films of heteroleptic bis(phthalocyaninato) rare earth complexes. *Langmuir*. **21**, 6527 (2005)
- 141 Bao, Z., Lovinger, A. J., Brown, J.: New air-stable n-channel organic thin film transistors. *Journal of the American Chemical Society*. **120**, 207 (1998)
- 142 Bernstein, P. A., Lever, A. B. P.: Two-electron oxidation of cobalt phthalocyanines by thionyl chloride. Implications for lithium/thionyl chloride batteries. *Inorganic Chemistry*. **29**, 608 (1990)

- 143 Hempstead, M. R.; Lever, A. B. P.; Leznoff, C. C.: Electrocatalytic reduction of molecular oxygen by mononuclear and binuclear cobalt phthalocyanines. *Canadian Journal of Chemistry*. **65**, 2677 (1987)
- 144 Harriman, A.; Richoux, M. C.: Attempted photoproduction of hydrogen using sulphophthalocyanines as chromophores for three-component systems. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2*. **76**, 1618 (1980)
- 145 Chebotareva, N.; Nyokong, T.: First-row transition metal phthalocyanines as catalysts for water electrolysis: a comparative study. *Electrochimica Acta*. **42**, 3519 (1997)
- 146 Goizman, M. S.; Degterev, E. V.; Turchin, K. F.; Arzamastsev, A. P.: Quality control of Teraphthal production. 1. Chemical composition. *Pharmaceutical Chemistry Journal*. **41**, 670 (2007)
- 147 Kaliya, O. L.; Lukyanets, E. A.; Vorozhtsov, G. N.: Catalysis and photocatalysis by phthalocyanines for technology, ecology and medicine. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. **3**, 592 (1999)
- 148 Tempesti, T. C.; Stockert, J. C.; Durantini, E. N.: Photosensitization ability of a water soluble zinc(II)tetramethyltetrapyrrolineporphyrinium salt in aqueous solution and biomimetic reverse micelles medium. *The Journal of Physical Chemistry*. **112**, 15701 (2008)
- 149 Matlaba, P.; Nyokong, T.: Synthesis, electrochemical and photochemical properties of unsymmetrically substituted zinc phthalocyanine complexes. *Polyhedron*. **21**, 2463 (2002)
- 150 Wan, J. K. S.; Ioffe, M. S.; Depew, M. C.: A novel acoustic sensing system for on-line hydrogen measurements. *Sensors and Actuators B*. **32**, 233 (1996)
- 151 Rega, R.; Caetano, N.; Mendes, A.: Hydrogen/methane and hydrogen/nitrogen sensor based on the permselectivity of polymeric membranes. *Sensors and Actuators B*. **111**, 150 (2005)
- 152 Tobiška, P.; Hugon, O.; Trouillet, A.; Gagnaire, H.: An integrated optic sensor based on SPR on palladium. *Sensors and Actuators B*. **74**, 168 (2001)
- 153 Butler, M. A.: Micromirror optical-fiber hydrogen sensor. *Sensors and Actuators B*. **22**, 155 (1994)
- 154 Sumida, S.; Okazaki, S.; Asakura, S.; Nakagawa, H.; Murayama, H.; Hasegawa, T.: Distributed hydrogen determination with fiber-optic sensor. *Sensors and Actuators B*. **108**, 508 (2005)
- 155 Jakubik, W. J.; Urbańczyk, W.; Kochowski, S.; Bodzenta, J.: Bilayer structure for hydrogen detection in a surface acoustic wave sensor system. *Sensors and Actuators B*. **82**, 265 (2002)
- 156 Loloe, R.; Chorpening, B.; Beer, S.; Ghosh, R. N.: Hydrogen monitoring for power plant applications using SiC sensors. *Sensors and Actuators B*. **129**, 200 (2008)
- 157 Babichev, A.; Babulevich, N.; Lasarev, S.; Yakimov, S.: Application of MOS sensors for determination of hydrogen content in solids. *Sensors and Actuators B*. **13**, 362 (1993)
- 158 Trinchi, A.; Kandasamy, S.; Wlodarski, W.: High temperature field effect hydrogen and hydrocarbon gas sensors based on SiC MOS devices. *Sensors and Actuators B*. **133**, 705 (2008)

- 159 Hung, C. W.; Tsai, T. H.; Chen, H. I.; Tsai, Y. Y.; Chen, T. P.; Liu, W. C.: Further investigation of a hydrogen-sensing Pd/GaAs heterostructure field-effect transistor (HFET). *Sensors and Actuators B.* **132**, 587 (2008)
- 160 Tasaltin, N.; Dumludag, F.; Ebeoğlu, M. A.; Yüzer, H.; Öztürk, Z. Z.: Pd/native nitride/n-GaAs structures as hydrogen sensors. *Sensors and Actuators B.* **130**, 59 (2008)
- 161 Ali, M.; Cimalla, V.; Lebedev, V.; Romanus, H.; Tilak, V.; Merfeld, D.; Sandvik, P.; Ambacher, O.: Pt/GaN Schottky diodes for hydrogen gas sensors. *Sensors and Actuators B.* **113**, 797 (2006)
- 162 Hung, C. W.; Tsai, T. H.; Chen, H. I.; Tsai, Y. Y.; Chen, T. P.; Chen, L. Y.; Chu, K. Y.; Liu, W. C.: Temperature-dependent hydrogen sensing characteristics of a new Pt/InAlAs Schottky diode-type sensor. *Sensors and Actuators B.* **128**, 574 (2008)
- 163 Shimizu, K.; Chinzei, I.; Nishiyama, H.; Kakimoto, S.; Sugaya, S.; Yokoi, H.; Satsuma, A.: Hydrogen sensor based on WO₃ subnano-clusters and Pt co-loaded on ZrO₂. *Sensors and Actuators B.* **134**, 618 (2008)
- 164 Kroll, A. V.; Smorchkov, V. I.; Nazarenko, A. Y.: Electrochemical sensors for hydrogen and hydrogen sulfide determination. *Sensors and Actuators B.* **21**, 97 (1994)
- 165 Miura, N.; Kato, H.; Yamazoe, N.; Seiyama, T.: An improved type of proton conductor sensor sensitive to H₂ and CO at room temperature. *Chemistry Letters.* 1573 (1983)
- 166 Kroll, A. V.; Smorchkov, V. I.: Electrochemical solid-state micro-sensor for hydrogen determination. *Sensors and Actuators B.* **34**, 462 (1996)
- 167 Weng, Y. C.; Hung, K. C.: Amperometric hydrogen sensor based on Pt_xPd_y/Nafion electrode prepared by Takenata-Torikai method. *Sensors and Actuators B.* **144**, 161 (2009)
- 168 Samec, Z.; Opekar, F.; Crijns, Q. J. E. F.: Solid-state hydrogen sensor based on a solid-polymer electrolyte. *Electroanalysis.* **7**, 1054 (1995)
- 169 Maffei, N.; Kuriakose, A. K.: A solid-state potentiometric sensor for hydrogen detection in air. *Sensors and Actuators B.* **98**, 73 (2004)
- 170 Bouchet, R.; Rosini, S.; Vitter, G.; Siebert, E.: Solid-state hydrogen sensor based on acid-doped polybenzimidazole. *Sensors and Actuators B.* **76**, 610 (2001)
- 171 Lu, X.; Wu, S.; Wang, L.; Su, Z.: Solid-state amperometric hydrogen sensor based on polymer electrolyte membrane fuel cell. *Sensors and Actuators B.* **107**, 812 (2005)
- 172 Kriksunov, L. B.; Macdonald, D. D.: Amperometric hydrogen sensor for high-temperature water. *Sensors and Actuators B.* **32**, 57 (1996)
- 173 Bodzenta, J.; Burak, B.; Gacek, Z.; Jakubik, W. P.; Kochowski, S.; Urbańczyk, M.: Thin palladium film as a sensor of hydrogen gas dissolved in transformer oil. *Sensors and Actuators B.* **87**, 82 (2002)
- 174 Wöhrle, D.; Gitzel, J.: Photoredox properties of tetra-2,3-pyridinoporphyrazines (29H,31H-tetrapyridi[2,3-*b*: 2',3'-*g*: 2'',3''-*l*: 2''',3'''-*q*]porphyrazine). *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2.* 1171 (1985)

- 175 Evens, D. H., O'Connell, K. M., Petersen, R. A., Kelly, M. J.: Cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*. **60**, 290 (1983)
- 176 Wopschall, R. H., Shain, I.: Effects of adsorption of electroactive species in stationary electrode polarography. *Analytical Chemistry*. **39**, 1514 (1967)
- 177 Delahay, P.: Theory of irreversible waves in oscillographic polarography. *Journal of the American Chemical Society*. **75**, 1190 (1953)
- 178 Maloy, J. T.: Factors affecting the shape of current-potential curves. *Journal of Chemical Education*. **60**, 285 (1983)
- 179 Zoski, C. G.: Charging current discrimination in analytical voltammetry. *Journal of Chemical Education*. **63**, 910 (1986)
- 180 Petrovic, S.: Cyclic voltammetry of hexachloroiridate(IV): An alternative to the electrochemical study of the ferricyanide ion. *The Chemical Educator*. **5**, 231 (2000)
- 181 Meloun, M., Militký, J.: Statistické zpracování experimentálních dat, v chemometrii, biometrii, ekonometrii a v dalších oborech přírodních, technických a společenských věd. East Publishing, 1998
- 182 Coufal, P., Bosáková, Z., Čabala, R., Suchánková, J., Feltl, L.: Seminář z analytické chemie. Teorie, příklady, cvičení. Karolinum Praha, 2007
- 183 Janda, P., Frank, O., Bastl, Z., Klementová, M., Tarábková, H., Kavan, L.: Nanotechnology 21. 095707, 2010. str. 7
- 184 Kissinger, P. T.: Cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*. **60**, 702 (1983)
- 185 Wael, K., Westbroek, P., Temmerman, E.: Study of the deposition of a cobalt(II)tetrakisulfophthalocyanine layer at a gold surfaces in alkaline solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **567**, 167 (2004)
- 186 D'ans lax, Taschenbuch. 1. díl. Springer Verlag. 1967. str. 1-1205.