

Электропроводящие полипорфириновые пленки на основе 5,10,15,20-тетракис(4'-аминофенил)порфина

М. В. Тесакова, В. И. Парфенюк

Методом электрохимической полимеризации получены пленки поли-5,10,15,20-тетракис(4'-аминофенил)порфина из растворов дихлорметана и этанола. Полученные пленки исследованы спектральными и электрохимическими методами. Анализ результатов ИК-спектроскопии и электронных спектров поглощения позволяет предположить, что полипорфириновые пленки образуются в процессе электроокисления мономера с образованием дигидрофеназиновых фрагментов. Электропроводность пленок обеспечивается допированием анионами фонового электролита. Морфология поверхности пленок изучена методом атомно-силовой микроскопии. Пленки, полученные из дихлорметана и этанола, имеют одинаковый химический состав, но различную пространственную организацию. Полипорфириновые пленки, полученных из разных растворителей, отличаются по типу проводимости.

Ключевые слова: порфирины, полипорфириновая пленка, электрополимеризация, электропроводящие свойства.

Введение

Одной из наиболее активно развивающихся областей материаловедения являются исследования по применению органических электропроводящих материалов в различных электронных и оптико-электронных устройствах, таких как солнечные батареи, органические светодиоды и органические тонкопленочные транзисторы [1 – 9]. Развитие органических полимеров с заданными оптическими и электронными свойствами позволит сделать значительный шаг вперед в создании и применении оптико-электронных устройств. Тем не менее, использование электропроводящих полимеров связано с рядом трудностей, основным из которых является осаждение полимерной пленки на проводящие и полупроводниковые контакты [10]. Перспективным методом получения проводящих пленок является электрополимеризация электроактивных мономеров. Тонкие пленки, полученные этим методом, проявляя высокую электропроводность и фотоактивность, являются потенциальной альтернативой материалам для изготовления высокоэффективных устройств. Метод электрополимеризации широко используется для создания электропроводящих полимеров: полианилина, полипиррола,

полиптофена и полифенола, позволяет получать плотно сцепленные с электродом, однородные, электропроводящие пленки. Преимущество электрополимеризации заключается в одношаговом синтезе полимеров, позволяет точно контролировать толщину пленки, меняя параметры электролиза.

Разработка электронных устройств и устройств преобразования энергии включает исследования порфиринов и их металлокомплексов [11 – 18]. Порфирины легко принимают и отдают электроны через большие π -электронные структуры, обладая электронной проводимостью, и, вместе с тем, имеют уникальные оптические свойства. В ряде работ [19 – 22] показано, что многие порфирины могут образовывать агрегаты через π - π связь, полимеры и порфирин-полимерные цепи. Большое количество работ посвящено изучению электрохимических свойства мономеров порфиринов в растворе [23, 24], электрополимеризации порфиринов [25 – 27], имеющих электроактивные заместители на периферии порфиринового кольца, использованию порфиринов в качестве электрокатализаторов восстановления кислорода [28, 29]. Многие исследования посвящены изучению свойств порфиринов, например, антиоксидантных свойств, связанных с их окислительно-восстановительной активностью [30].

Электрохимические свойства, фотоактивность и другие физико-химические свойства пленок полипорфиринов, полученных методом электрохимической полимеризации, на сегодняшний день активно изучаются.

Цель данной работы — исследование спектральных и электропроводящих свойств пленок поли-5,10,15,20-тетракис(4'-аминофенил)порфина, полученных методом электрохимической полимеризации из разных растворителей, и определение их фотоактивности.

Экспериментальная часть

Методика синтеза 5,10,15,20-тетракис(4'-аминофенил)порфина представлена в работе [31].

Растворы мономера 5,10,15,20-тетракис(4'-аминофенил)порфина готовили в дихлорметане ACS (Sigma-Aldrich, Inc.) и в этиловом спирте с добавлением фонового электролита (0,1 М тетрабутиламония перхлората (ТБАП), (Sigma-Aldrich, Co.)). Электрохимические измерения и электрополимеризацию проводили в атмосфере аргона в трехэлектродной электрохимической ячейке. В качестве рабочих электродов использовали стержень из стеклоуглерода (Siggradur, Germany) или платиновую пластину. В качестве электрода сравнения использовали промышленный насыщенный каломельный электрод, который отделяли от основного объема раствора капилляром Лuggина. Противозэлектродом служила платиновая проволока. Все значения потенциалов, приведенные в статье, представлены относительно насыщенного каломельного электрода. Поляризацию рабочего электрода проводили с помощью потенциостата Р-30SM, фирмы Elins (г. Черноголовка). Потенциостат обеспечивает вывод измеряемых сигналов в цифровом формате, что позволяет проводить компьютерную обработку экспериментальных данных. Циклические вольтамперограммы снимали при скорости развертки потенциала 20 мВ/с. Перед проведением электрохимических измерений и электрополимеризации для удаления кислорода через раствор пропускали аргон в течении 40 минут. Во время измерений в ячейке создавалась инертная атмосфера. Все эксперименты были выполнены при комнатной температуре.

Электронные спектры поглощения растворов 5,10,15,20-тетракис(4'-аминофенил)порфина и полипорфириновой пленки на платиновом электроде записывали в диапазоне 350 – 900 нм с помощью спектрофотометра Avantes AvaSpec-2048-2 (Нидерланды), снабженного оптоволоконным оптическим зондом.

ИК-спектрометрические измерения исследуемых соединений были получены на спектрометре Bruker Vertex 80 в области 4500 – 350 см⁻¹ с разрешением 0,1 см⁻¹ в таблетках спектрально чистого KBr.

Поверхности пленки, осажденной на электроде, изучали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на SolverP47-PRO (ЗАО “НТ-МДТ”). Визуализацию проводили в полуконтактном режиме на воздухе при комнатной температуре. АСМ-изображения получены с использованием кремниевых кантилеверов NSG11 (ЗАО “НТ-МДТ”) длиной 100 мкм с коэффициентом жесткости 11,5 Н/м. Резонансная частота составляла 255 кГц. Сканирование проводили с разрешением 1024 × 1024 точек. Обработку АСМ-изображений сканированных объектов проводили с помощью программного обеспечения Nova RC 1.0. 26.578 для зондовых микроскопов (ЗАО “НТ-МДТ”). Скорость сканирования и расстояние между накопчиком и поверхностью были оптимизированы так, чтобы поверхность образца не изменялась в процессе исследования и была хорошо отображена.

Фотоэлектрохимические свойства осажденной на электроде полимерной пленки исследовали в растворе 0,1 М Na₂SO₄, измеряя ЭДС фотоэлектрической поляризации. Рабочий электрод освещали единичными импульсами неразложенного света ртутной лампы ДРШ-250, питаемой от выпрямителя ВСА-111. Длительность светового импульса, регулируемая фотозатвором, составляла 5 · 10⁻² с. Возникающую фото-ЭДС измеряли с относительной погрешностью 5 %.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведена схематичная структура 5,10,15,20-тетракис(4'-аминофенил)порфина. В

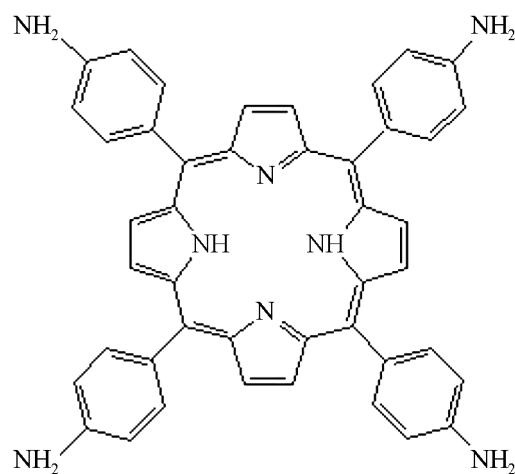


Рис. 1. Структурная формула 5,10,15,20-тетракис(4'-аминофенил)порфина.

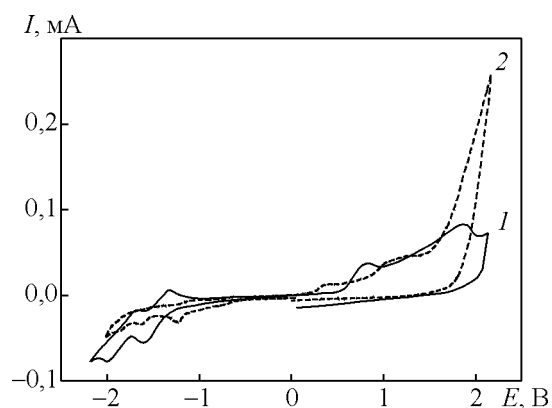
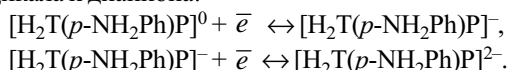


Рис. 2. ЦВА процесса электрополимеризации $H_2T(p-NH_2Ph)P$: 1 — из раствора в дихлорметане; 2 — из раствора в этиловом спирте при скорости развертки потенциала 20 мВ/с.

действительности фенильные кольца расположены практически перпендикулярно плоскости макрогетероцикла. Молекула этого соединения содержит 4 фенильных кольца в *мезо*-положении. В каждом фенильном кольце в *пара*-положении ($4'$ -) водород замещен на NH_2 -группу. В процессе электрополимеризации амино-группы окисляются, образуя катион-радикалы, которые взаимодействуют с атомами углерода фенильного кольца нейтральных молекул. Образование полимера происходит за счет образования новых связей с участием амино-групп. Этот вид электрополимеризации можно отнести к анилинподобной полимеризации, где порфириновые замещенные катион-радикалы соединяются друг с другом, образуя полимерные цепи, подобно полианилину [32].

На рис. 2 приведена циклическая вольтамперограмма (ЦВА), соответствующая электрополимеризации $H_2T(p-NH_2Ph)P$ в дихлорметане и этиловом спирте. На ЦВА имеются несколько окислительных и восстановительных пиков. В области отрицательных потенциалов для $H_2T(p-NH_2Ph)P$ в дихлорметане наблюдаются две пары пиков (рис. 1), соответствующие обратимому восстановлению мономеров порфирина в растворе с образованием π -анион радикала и дианиона:



Аналогичные окислительно-восстановительные превращения характерны для порфиринов-лигандов, имеющих заместители различной природы [33, 34]. На ЦВА в процессе электрополимеризации $H_2T(p-NH_2Ph)P$ из этилового спирта пики в области отрицательных потенциалов менее выражены и смещены в сторону положительных потенциалов.

При дальнейшем сканировании потенциалов и переходе в область положительных потенциалов на анодной ветви ЦВА наблюдаются два широких пика, соответствующих необратимым окислительным процессам. Для раствора порфирина в этиловом спирте пики окисления смещены в сторону отрицательных потенциалов по отношению к раствору в дихлорметане. Пики в положительной области потенциалов соответствуют окислению порфирина с образованием на электроде полипорфириновой пленки. Первый пик соответствует окислению NH_2 -группы с образованием катион-радикалов и началу электрополимеризации $H_2T(p-NH_2Ph)P$ [35]. Окисление амино-группы является ключевым шагом в процессе электрополимеризации. Если в процессе циклирования потенциал окисления NH_2 -группы не достигается, то электрополимеризации не происходит [36]. В этом интервале потенциалов в процессе электроокисления $H_2T(p-NH_2Ph)P$ на электроде образуется плотно сцепленная и прочная пленка *поли- $H_2T(p-NH_2Ph)P$* , не растворимая в органических растворителях: дихлорметане, этаноле, ацетоне, ацетонитриле, диметилформамиде и минеральных кислотах. При циклировании в более узком интервале потенциалов (от 0 до 1 В) в дихлорметане на поверхности электрода образуется чуть заметная желтая пленка. Дальнейшее рост тока при увеличении анодного потенциала электрода, вероятно, связан с процессом нарастания цепи олигомера и возрастанием толщины пленки. Второй пик, расположенный около 1,0 В в этиловом спирте и 1,8 В в дихлорметане, по-видимому, связан с обрывом олигомерной цепи и завершением процесса электрополимеризации $H_2T(p-NH_2Ph)P$. Таким образом, при циклировании в более широком интервале потенциалов (до +2 В) в процессе электроокисления $H_2T(p-NH_2Ph)P$ на электроде образуется плотно сцепленная с электродом прочная полипорфириновая пленка. При многократном циклировании происходит рост полипорфириновой пленки, при этом пики на ЦВА постепенно уменьшаются и к седьмому циклу полностью пропадают, что связано с пассивацией поверхности электрода пленкой *поли- $H_2T(p-NH_2Ph)P$* .

Наиболее вероятно, что процесс электрополимеризации $H_2T(p-NH_2Ph)P$ в органических растворителях происходит подобно электрополимеризации простых ароматических соединений, имеющих функциональные группы, например анилина, фенола или пиррола [19, 37].

Молекулярную структуру полипорфириновых пленок, полученных в процессе электроокисления 5,10,15,20-тетракис(4'-аминофенил)порфирина, изучали методом ИК-спектроскопии. Спектры мономера и

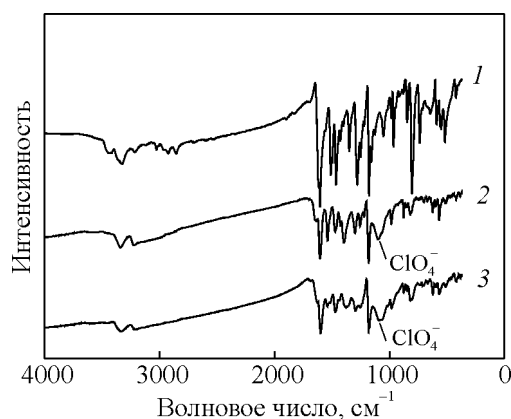


Рис. 3. ИК-спектры: 1 – мономера $H_2T(p-NH_2Ph)P$, 2 – поли- $H_2T(p-NH_2Ph)P$, электроосажденного на Pt-электроде из раствора этанола, 3 – поли- $H_2T(p-NH_2Ph)P$, электроосажденного на Pt-электроде из раствора дихлорметана.

полипорфириновых пленок, электроосажденных на Pt-электроде, в таблетках КВг приведены на рис. 3. Спектры для полипорфириновых пленок, осажденных из разных растворителей, очень близки, но имеют отличия от спектра мономера. В области $3300 - 3450\text{ см}^{-1}$ наблюдаются полосы, соответствующие валентным колебаниям N–H связи аминогруппы, и при 3210 см^{-1} — полосы деформационных колебаний N–H связи пиррольных колец макрогетероцикла. Ярко выраженная полоса деформационных колебаний N–H связи расположена около 1600 см^{-1} . Для полипорфириновых пленок происходит уширение пиков, которые вероятно относятся к образованию межмолекулярных N–H-связей, что не характерно для мономера $H_2T(p-NH_2Ph)P$. Аналогичный эффект наблюдается для полианилина, который относят к межцепочечным N–H-связям [38, 39]. В ИК-спектрах пленок, полученных из растворов дихлорметана и этанола, при $1296 - 1298$ и 1233 см^{-1} наблюдаются пики валентных колебаний связи C–NH–C, характерные для дигидрофеназина [40]. Эти пики отсутствуют на спектре моно- $H_2T(p-NH_2Ph)P$. Исходя из этого можно предположить, что электрополимеризация 5,10,15,20-тетраakis(4'-аминофенил)порфина происходит через окисление NH_2 -группы с образованием дигидрофеназиновых фрагментов [40].

В электронном спектре поглощения полипорфириновой пленки, полученной из дихлорметана, присутствует полоса поглощения при 428 нм , совпадающая с полосой Sore, характерной для молекулярной формы мономера в рабочем растворе (рис. 4). Это обстоятельство указывает на то, что в процессе электроокисления не затрагивается порфириновая

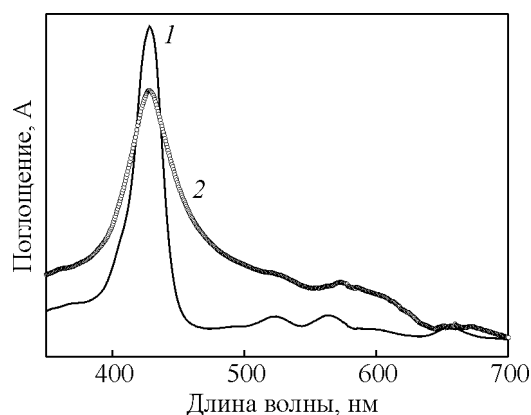


Рис. 4. Электронные спектры поглощения: 1 – раствора $H_2T(p-NH_2Ph)P$ в дихлорметане + $0,1\text{ М ТБАП}$, 2 – полипорфириновой пленки, полученной из дихлорметана на поверхности платинового электрода.

платформа 5,10,15,20-тетраakis(4'-аминофенил)порфина, а порфириновые хромофоры в полипорфирине не взаимодействуют.

Морфологию поверхности пленок изучали методом АСМ. Как видно из рис. 5 поверхность полипорфириновых пленок, полученных в течение 1 цикла из дихлорметана и этанола сильно отличаются. Толщина пленок составляет более $2 - 3\text{ мкм}$. Определить точную величину толщины пленки данным методом не позволяет. Пленка, полученная из раствора дихлорметана более рыхлая, чем полученная из этанола. Поверхность образована округлыми структурами размером $1 - 2\text{ мкм}$, в высоту до 850 нм . На рис. 5 в представлены изображения поверхности, полученные с помощью cross-section анализа. Микронеровности для пленки, осажденной из дихлорметана, составляют $200 - 300\text{ нм}$. Пленка поли- $H_2T(4'-NH_2Ph)P$, полученная из этанола, более плотная, визуально более тонкая. На АСМ изображениях отчетливо видны волокнистые микроструктуры длиной $2 - 3\text{ мкм}$ и толщиной $0,3\text{ мкм}$ и высотой до 350 нм . Поверхность более гладкая, микронеровности составляют около 100 нм .

Для изучения электропроводящих свойств пленку, осажденную на электроде, циклировали в растворе фонового электролита. При циклировании пленки в течение 30 циклов в интервале потенциалов от $-0,05$ до $0,8\text{ В}$ на ЦВА наблюдается увеличение пика около $+0,45\text{ В}$ (рис. 6). Электропроводность полипорфириновых пленок, вероятно, обеспечивается за счет допирования (включения анионов фонового электролита в полипорфирин). Аналогичный механизм электропроводности описан для других электропроводящих полимеров, например, полианилина и

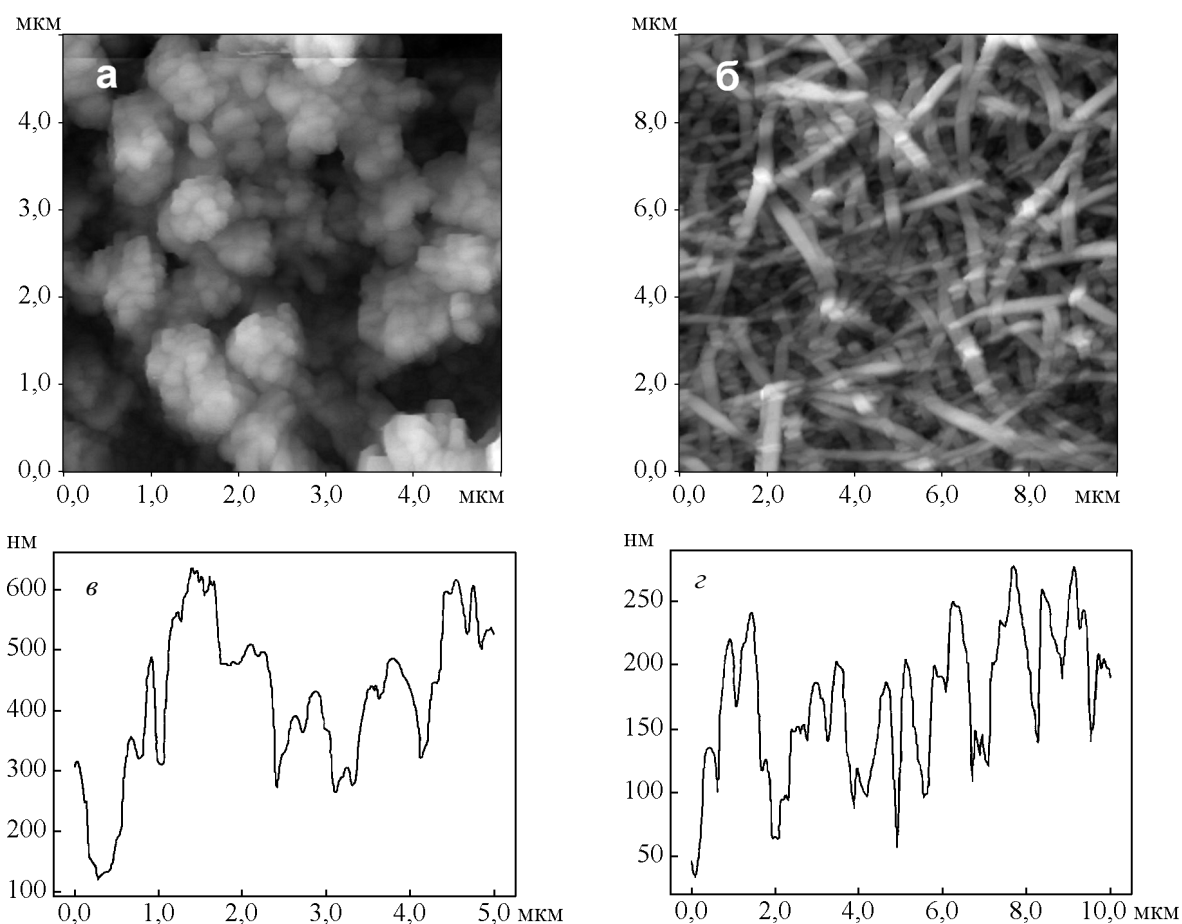


Рис. 5. АСМ-изображения *поли-Н₂Т(р-НН₂Ph)Р* пленок, электроосажденных на электроде из растворов: *а* – дихлорметана, *б* – этанола (режим топографии), *в*, *г* – cross-section анализ пленок, полученных из дихлорметана и этанола, соответственно.

полипиррола [41, 37]. Установлено, что нейтральный недопированный полипиррол является диэлектриком с шириной запрещенной зоны 4 эВ [42], при окислении (допировании) полимер становится полупроводником. Проводимость пленок полипиррола зависит от аниона, используемого при синтезе. В работе [43] отмечено, что допант не только компенсирует заряд свободных носителей, но и увеличивает вероятность межцепного переноса носителей вследствие сильного перекрытия атомных орбиталей допанта с π -орбиталями атомов углерода.

Учитывая сходство пленки *поли-Н₂Т(р-НН₂Ph)Р* с полианилином, механизм электропроводности полианилина может быть использован для описания электропроводности полипорфириновой пленки. В ИК-спектрах пленки в области 1140 – 1060 см^{-1} присутствует полоса, характерная для ClO_4^- , что свидетельствует о допировании полипорфириновой пленки анионами фонового электролита.

Фото-ЭДС для электрода из стеклогуглерода, покрытого пленкой *поли-Н₂Т(р-НН₂Ph)Р*, электро-

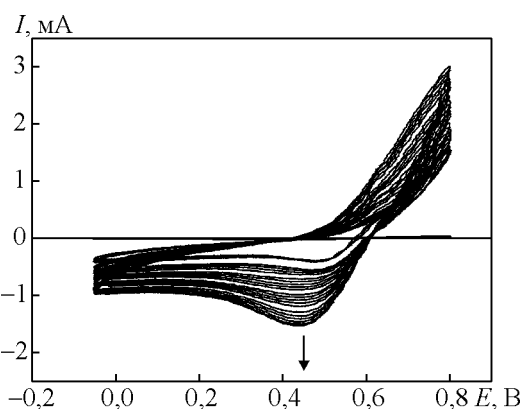


Рис. 6. ЦВА осажденной на электроде полипорфириновой пленки в растворе фоновой соли (0,1 М ТБАП) в дихлорметане.

осажденной из этанола, в 0,1 М растворе Na₂SO₄, дает фото-ответ отрицательного знака (−0,8 мВ). Отрицательный знак фото-ЭДС свидетельствует о том, что пленка на поверхности электрода обладает полупроводниковыми свойствами *n*-типа. Пленка, осажденная из дихлорметана, дает фото-ответ положительного знака (+0,4 мВ), что свидетельствует о полупроводниковых свойствах пленки *p*-типа. Можно предположить, что основным фактором влияния природы растворителя на полупроводниковые свойства пленок является наличие (в этаноле) и отсутствие (в дихлорметане) воды. В настоящее время нами проводятся исследования, посвященные детальному изучению влияния воды на процесс электрополимеризации порфиринов с образованием полипорфириновых пленок.

Выводы

Полипорфириновые пленки, полученные в процессе электроокисления 5,10,15,20-тетраakis(4'-аминофенил)порфина из растворов в дихлорметане и этаноле, обладают электропроводностью и проявляют полупроводниковые свойства. Электрополимеризация происходит в процессе электроокисления мономера через образование дигидрофеназиновых фрагментов. Электропроводность пленок, вероятно, обеспечивается за счет допирования анионами фонового электролита. Пленки *поли-5,10,15,20-тетраakis(4'-аминофенил)порфина*, полученные из разных растворителей имеют схожий химический состав, но различную морфологию. На АСМ изображениях отчетливо видны округлые структуры для пленки, полученной из дихлорметана, и волокнистые микроструктуры для пленки, полученной из этанола. Пленка *поли-N₂T(p-NH₂Ph)P*, электроосажденная из этанола, обладает полупроводниковыми свойствами *n*-типа; пленка, осажденная из дихлорметана, обладает полупроводниковыми свойствами *p*-типа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ №15-43-03006 p_центр_a).

Литература

1. Thelakkat M. Star-shaped, dendrimeric and polymeric triaryl amines as photoconductors and hole transport materials for electro-optical applications. *Macromol. Mater. Eng.*, 2002, v. 287, no. 7, p. 442 – 461.
2. Hou L., Huang F., Peng J., Wu H., Wen S., Mo Y., Cao Y. Polymer light-emitting diodes with novel environment-friendly alcohol-soluble conjugated copolymer. *Thin Solid Films*, 2006, v. 515, p. 2632 – 2634.

3. Argun A.A., Aubert P.-H., Thompson B.C., Schwendeman I., Gaupp C.L., Hwang J., Pinto N.J., Tanner D.B., MacDiarmid A.J., Reynolds J.R. Multicolored electrochromism in polymers: structures and devices. *Chem. Mater.*, 2004, v. 16, p. 4401 – 4412.
4. Lee C.-W., Lu H.-P., Lan C.-M., Huang Y.-L., Liang Y.-R., Yen W.-N., Liu Y.-C., Lin Y.-S., Diao E.W.-G., Yeh C.-Y. Novel zinc porphyrin sensitizers for dye-sensitized solar cells: synthesis and spectral, electrochemical, and photovoltaic properties. *Chem. Eur. J.*, 2009, v. 15, p. 1403 – 1412.
5. Zhou Y.-H., Zhang F., Tvingstedt K., Barrau S., Li F., Tian W., Inganäs O. Investigation on polymer anode design for flexible polymer solar cells. *App. Phys. Lett.*, 2008, v. 92, p. 233308-1 – 233308-3.
6. Drobizhev M., Karotki A., Dzenis Y., Rebane A., Suo Z.Y., Spangler C.W. Strong cooperative enhancement of two-photon absorption in dendrimers. *J. Phys. Chem. B*, 2003, v. 107, p. 7540 – 7543.
7. Hughes G., Bryce M.R. Electron-transporting materials for organic electroluminescent and electrophosphorescent devices. *J. Mater. Chem.*, 2005, v. 15, p. 94 – 107.
8. Friend R.H., Gymer R.W., Holmes A.B., Burroughes J.H., Marks R.N., Taliani C., Bradley D.D.C., Dos Santos D.A., Bredas J.L., Logdlund M., Salaneck W.R. Electroluminescence in conjugated polymers. *Nature*, 1999, v. 397, p. 121 – 128.
9. Noh Y.Y., Azumi R., Goto M., Jung B.J., Lim E., Shim H.-K., Yoshida Y., Yase K., Kim D.-Y. Organic field effect transistors based on biphenyl, fluorene end-capped fused bithiophene oligomers. *Chem. Mater.*, 2005, v. 17, p. 3861 – 3870.
10. Durantini J., Morales G.M., Santo M., Funes M., Durantini E.N., Fungo F., Dittrich Th., Otero L., Gervaldo M. Synthesis and characterization of porphyrin electrochromic and photovoltaic electropolymers. *Org. Electron.*, 2012, v. 13, no. 4, p. 604 – 614.
11. Deng H., Lu Z., Shen Y., Mao H., Xu H. Improvement in photoelectric conversion of a phthalocyanine-sensitized TiO₂ electrode by doping with porphyrin. *Chem. Phys.*, 1998, v. 231, p. 95 – 103.
12. Takahashi K., Nakajima I., Imoto K., Yamaguchi T., Komura T., Murata K., Sensitization effect by porphyrin in polythiophene/perylene dye two-layer solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2003, v. 76, p. 115 – 124.
13. Chen J., Burrell A.K., Campbell W.M., Officer D.L., Too C.O., Wallace G.G. Photoelectrochemical cells based on a novel porphyrin containing light harvesting conducting copolymer. *Electrochim. Acta*, 2004, v. 49, p. 329 – 337.
14. Miyairi K., Itoh E., Hashimoto Y. Photovoltaic properties of double layer devices consisting of titanium dioxide and porphyrin dispersed hole transporting material layer. *Thin Solid Films*, 2003, v. 438, p. 147 – 152.
15. Yu J.H., Li F., Wang X., Huang Y., Zhang B., Huang C., Cao Y., Chain-length dependence of photoelectric conversion from a porphyrin monolayer modified electrode. *Opt. Mater.*, 2003, v. 21, p. 467 – 473.
16. Wróbel D., Lukaszewicz J., Goc J., Waszkowiak A., Ion R. Photocurrent generation in an electrochemical cell

- with substituted metalloporphyrins. *J. Mol. Struct.*, 2000, v. 555, p. 407 – 417.
17. Wróbel D. Organic photovoltaic solar cells: spectroscopic and photoelectric properties of photoactive dyes. *Comptes Rendus Chimie*, 2003, v. 6, p. 417 – 429.
 18. Wróbel D., Boguta A., Wójcik A., Ion R.M. Time-resolved photocurrent generation in a photoelectrochemical cell with phthalocyanine. *Spectrochim. Acta A*, 2005, v. 61, p. 1127 – 1132.
 19. Bettelheim A., White B.A., Raybuck S.A., Murray R.W. Electrochemical polymerization of amino-, pyrrole-, and hydroxyl-substituted tetraphenylporphyrins. *Inorg. Chem.*, 1987, v. 26, p. 1009 – 1017.
 20. Macro K.A., Su Y.O., Miller L.A., Spiro T.G. Electrochemical and resonance Raman spectroscopic characterization of polyaniline and polyaniline-metalloporphyrin electrode films. *Inorg. Chem.*, 1987, v. 26, p. 2594 – 2598.
 21. Seo E.T., Nelson R.F., Fritsch J.M., Marcoux L.S., Leedy D.W., Adams N.R. Anodic oxidation pathways of aromatic amines. Electrochemical and electron paramagnetic resonance studies. *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, v. 88, p. 3498 – 3503.
 22. Kuester S.N., McGuire M.M., Drew S.M. Electrochemically initiated polymerization of zinc(II)5-vinyl-10,15,20-triphenylporphyrin. *J. Electroanal. Chem.*, 1998, v. 452, p. 13 – 18.
 23. Popov I.A., Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Semeikin A.S., Parfenyuk V.I. Influence of tetrakis(4'-decaoxyphenyl)porphyrin addition on electrochemical reduction of oxygen on Pt electrode in dimethylformamide. *Macroheterocycles*, 2012, v. 5, no. 2, p. 131 – 135.
 24. Попов И.А., Семейкин А.С., Парфенюк В.И. Влияние длины углеводородной цепи боковых заместителей на электрохимические свойства растворов тетраакис(4'-алкоксифенил)порфинов в дихлорметане. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 2012, т. 55, № 8, с. 31 – 34.
 25. Тесакова М.В., Попов И.А., Шейнин В.Б., Семейкин А.С., Парфенюк В.И., Койфман О.И. Электрохимические свойства и электрополимеризация тетраакис(параминофенил)порфина в дихлорметане. *Макрогетероциклы*, 2013, т. 6, № 2, с. 152 – 157.
 26. Tesakova M.V., Sheinin V.B., Parfenyuk V.I. Physicochemical properties of an electroconductive film based on tetrakis(*p*-aminophenyl)porphine. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2014, v. 88, no. 2, p. 323 – 328.
 27. Tesakova M.V., Popov I.A., Parfenyuk V.I. Electrochemical properties of derivatives of tetraphenylporphyrin in dichloromethane. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2014, v. 50, no. 6, p. 517 – 522.
 28. Tesakova M.V., Noskov A.V., Parfenyuk V.I., Bazanov M.I., Berezina N.M. Kinetic parameters of the electroreduction of oxygen on a graphitized carbon electrode activated by tetrakis(4-methoxyphenyl)porphyrin and its cobalt complexes. *Russian journal of physical chemistry A*, 2012, v. 86, no. 1, p. 9 – 13.
 29. Носков А.В., Тесакова М.В., Попов И.А., Парфенюк В.И. Кинетика реакции электровосстановления кислорода на вращающемся электроде, активированном производными тетрафенилпорфина. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 2011, т. 54, № 12, с. 55 – 58.
 30. Кузьмин С.М., Чуловская С.А., Тесакова М.В., Семейкин А.С., Парфенюк В.И. Замещенные тетрафенилпорфирины как перспективные молекулярные системы с высокой антиоксидантной активностью. *Макрогетероциклы*, 2014, т. 7, № 3, с. 218 – 224.
 31. Semeikin A.S., Koifman O.I., Berezina N.M. Synthesis of tetraphenylporphyrins with active groups in the phenyl rings. 1. Preparation of tetrakis(4-aminophenyl)porphyrin. *Chemistry of heterocyclic compounds*, 1983, v. 18, no. 10, p. 1046 – 1047.
 32. Ellis C.D., Margerum L.D., Murray R.W., Meyer T.J. Oxidative electropolymerization of polypyridyl complexes of ruthenium. *Inorg. Chem.*, 1983, v. 22, no. 9, p. 1283 – 1291.
 33. Worthington P., Hambright P., Williams R.F.X., Reid J., Burnham C., Shamim A., Turay J., Bell D.M., Kirkland R., Little R.G., Datta-Gupta N., Eisner U. Reduction potentials of seventy-five free base porphyrin molecules: reactivity correlations and the prediction of potentials. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 1980, v. 12, p. 281 – 291.
 34. Kadish K.M., Morrison M.M. Solvent and substituent effects on the redox reactions of para-substituted tetraphenylporphyrin. *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, v. 98, no. 11, p. 3326 – 3328.
 35. Chen S.-M., Chen Y.-L. The electropolymerization and electrocatalytic properties of polymerized MnTAPP film modified electrodes in aqueous solutions. *J. Electroanal. Chem.*, 2004, v. 573, iss. 2, p. 277 – 287.
 36. Armijo F., Goya M. C., Gimeno Y., Are'valo M. C., Aguirre M.J., Creus A.H. Study of the electropolymerization of tetrakis(3-aminophenyl)porphyrin Fe(III) chloride on Au electrodes by cyclic voltammetry and STM. *Electrochemistry Communications*, 2006, v. 8, p. 779 – 784.
 37. Vernitskaya T.V. Polypyrrole: A conducting polymer; its synthesis, properties and applications. *Russian chemical reviews*, 1997, v. 66, no. 5, p. 443 – 457.
 38. Zujovic Z.D., Zhang L., Bowmaker G.A., Kilmartin P.A., Travas-Sejdic J. Self-assembled, nanostructured aniline oxidation products: A structural investigation. *Macromolecules*, 2008, v. 41, p. 3125 – 3135.
 39. Trchova M., Sedenkova I., Konyushenko E., Stejskal J., Holler P., Ciric-Marjanovic G. Evolution of polyaniline nanotubes: the oxidation of aniline in water. *J. Phys. Chem. B*, 2006, v. 110, no. 19, p. 9461 – 9468.
 40. Wheaton G., Stoel L., Stevens N., Frank C. Optical spectra of phenazine, 5,10-dihydrophenazine, and the phenazhydri-ns. *Appl. Spectrosc.*, 1970, v. 24, no. 3, p. 339 – 343.
 41. Nekrasov A.A., Vannikov A.V. Spectroelectrochemical processes in polyaniline films prepared by different methods. *Russian journal of electrochemistry*, 2011, v. 47, no. 1, p. 1 – 14.
 42. Bredas J.L. In *Handbook of Conducting Polymers*. Vol. 2. (Ed. T.A.Skotheim). Marcel Dekker, New York, Basel, 1986, 859 p.
 43. Гуцев Г. Л., Болдырев А. И., Овчинников А. А. Теоретическое исследование электронной структуры

полиацетилена, допированного литием. Докл. АН СССР, 1987, т. 292, № 2, с. 391 – 394.

References

1. Thelakkat M. Star-shaped, dendrimeric and polymeric triaryl amines as photoconductors and hole transport materials for electro-optical applications. *Macromol. Mater. Eng.*, 2002, vol. 287, no. 7, pp. 442 – 461.
2. Hou L., Huang F., Peng J., Wu H., Wen S., Mo Y., Cao Y. Polymer light-emitting diodes with novel environment-friendly alcohol-soluble conjugated copolymer. *Thin Solid Films*, 2006, vol. 515, pp. 2632 – 2634.
3. Argun A.A., Aubert P.-H., Thompson B.C., Schwendeman I., Gaupp C.L., Hwang J., Pinto N.J., Tanner D.B., MacDiarmid A.J., Reynolds J.R. Multicolored electrochromism in polymers: structures and devices. *Chem. Mater.*, 2004, vol. 16, pp. 4401 – 4412.
4. Lee C.-W., Lu H.-P., Lan C.-M., Huang Y.-L., Liang Y.-R., Yen W.-N., Liu Y.-C., Lin Y.-S., Diao E.W.-G., Yeh C.-Y. Novel zinc porphyrin sensitizers for dye-sensitized solar cells: synthesis and spectral, electrochemical, and photovoltaic properties. *Chem. Eur. J.*, 2009, vol. 15, pp. 1403 – 1412.
5. Zhou Y.-H., Zhang F., Tvingstedt K., Barrau S., Li F., Tian W., Inganäs O. Investigation on polymer anode design for flexible polymer solar cells. *App. Phys. Lett.*, 2008, vol. 92, pp. 233308-1 – 233308-3.
6. Drobizhev M., Karotki A., Dzenis Y., Rebane A., Suo Z.Y., Spangler C.W. Strong cooperative enhancement of two-photon absorption in dendrimers. *J. Phys. Chem. B*, 2003, vol. 107, pp. 7540 – 7543.
7. Hughes G., Bryce M.R. Electron-transporting materials for organic electroluminescent and electrophosphorescent devices. *J. Mater. Chem.*, 2005, vol. 15, pp. 94 – 107.
8. Friend R.H., Gymer R.W., Holmes A.B., Burroughes J.H., Marks R.N., Taliani C., Bradley D.D.C., Dos Santos D.A., Bredas J.L., Logdlund M., Salaneck W.R. Electroluminescence in conjugated polymers. *Nature*, 1999, vol. 397, pp. 121 – 128.
9. Noh Y.Y., Azumi R., Goto M., Jung B.J., Lim E., Shim H.-K., Yoshida Y., Yase K., Kim D.-Y. Organic field effect transistors based on biphenyl, fluorene end-capped fused bithiophene oligomers. *Chem. Mater.*, 2005, vol. 17, pp. 3861 – 3870.
10. Durantini J., Morales G. M., Santo M., Funes M., Durantini E. N., Fungo F., Dittrich Th., Otero L., Gervaldo M. Synthesis and characterization of porphyrin electrochromic and photovoltaic electropolymers. *Org. Electron.* 2012, vol. 13, no. 4, pp. 604 – 614.
11. Deng H., Lu Z., Shen Y., Mao H., Xu H. Improvement in photoelectric conversion of a phthalocyanine-sensitized TiO₂ electrode by doping with porphyrin. *Chem. Phys.*, 1998, vol. 231, pp. 95 – 103.
12. Takahashi K., Nakajima I., Imoto K., Yamaguchia T., Komura T., Murata K., Sensitization effect by porphyrin in polythiophene/perylene dye two-layer solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2003, vol. 76, pp. 115 – 124.
13. Chen J., Burrell A.K., Campbell W.M., Officer D.L., Too C.O., Wallace G.G. Photoelectrochemical cells based on a novel porphyrin containing light harvesting conducting copolymer. *Electrochim. Acta*, 2004, vol. 49, pp. 329 – 337.
14. Miyairi K., Itoh E., Hashimoto Y. Photovoltaic properties of double layer devices consisting of titanium dioxide and porphyrin dispersed hole transporting material layer. *Thin Solid Films*, 2003, vol. 438, pp. 147 – 152.
15. Yu J.H., Li F., Wang X., Huang Y., Zhang B., Huang C., Cao Y., Chain-length dependence of photoelectric conversion from a porphyrin monolayer modified electrode. *Opt. Mater.*, 2003, vol. 21, pp. 467 – 473.
16. Wróbel D., Lukaszewicz J., Goc J., Waszkowiak A., Ion R., Photocurrent generation in an electrochemical cell with substituted metalloporphyrins. *J. Mol. Struct.*, 2000, vol. 555, pp. 407 – 417.
17. Wróbel D. Organic photovoltaic solar cells: spectroscopic and photoelectric properties of photoactive dyes. *Comptes Rendus Chimie*, 2003, vol. 6, pp. 417 – 429.
18. Wróbel D., Boguta A., Wójcik A., Ion R.M., Time-resolved photocurrent generation in a photoelectrochemical cell with phthalocyanine. *Spectrochim. Acta A*, 2005, vol. 61, pp. 1127 – 1132.
19. Bettelheim. A., White B.A., Raybuck S.A., Murray R.W. Electrochemical polymerization of amino-, pyrrole-, and hydroxyl-substituted tetraphenylporphyrins. *Inorg. Chem.*, 1987, vol. 26, pp. 1009 – 1017.
20. Macro K.A., Su Y.O., Miller L.A., Spiro T.G. Electrochemical and resonance Raman spectroscopic characterization of polyaniline and polyaniline-metalloporphyrin electrode films. *Inorg. Chem.*, 1987, vol. 26, pp. 2594 – 2598.
21. Seo E.T., Nelson R.F., Fritsch J.M., Marcoux L.S., Leedy D.W., Adams N.R. Anodic oxidation pathways of aromatic amines. Electrochemical and electron paramagnetic resonance studies. *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, vol. 88, pp. 3498 – 3503.
22. Kuester S.N., McGuire M.M., Drew S.M. Electrochemically initiated polymerization of zinc(II)-5-vinyl-10,15,20-triphenylporphyrin. *J. Electroanal. Chem.*, 1998, vol. 452, pp. 13 – 18.
23. Popov I.A., Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Semeikin A.S., Parfenyuk V.I. Influence of tetrakis(4'-decaoxyphenyl)porphyrin addition on electrochemical reduction of oxygen on Pt electrode in dimethylformamide. *Macrocyclics*, 2012, vol. 5, no. 2, pp. 131 – 135.
24. Popov I.A., Semeikin A.S., Parfenyuk V.I. Vliyaniye dliny uglevododorodnoy stepi bokovyh zamestiteley na elektrokhimicheskie svoystva pastvorov tetrakis(4'-alkoksimetil)porfinov v dihlormetane. [Influence of hydrocarbon chain length of lateral substitutes on electrochemical properties of tetrakis (4'-alkoxyphenyl) porphyrins solutions in methylene chloride]. *Izv. VUZov. Khim. Khim. Tekhnol. — Chemistry and chemical technology*, 2012, vol. 55, no. 8, pp. 31 – 34.
25. Tesakova M.V., Popov I.A., Sheinin V.B., Semeikin A.S., Parfenyuk V.I., Koifman O.I. Electrochemical properties and electropolymerization of tetrakis(para-aminophenyl)porphyrin in dichloromethane. *Macrocyclics*, 2013, vol. 6, no. 2, pp. 152 – 157.

26. Tesakova M.V., Sheinin V.B., Parfenyuk V.I. Physico-chemical properties of an electroconductive film based on tetrakis(*p*-aminophenyl)porphine. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2014, vol. 88, no. 2, pp. 323 – 328.
27. Tesakova M.V., Popov I.A., Parfenyuk V.I. Electrochemical properties of derivatives of tetraphenylporphyrin in dichloromethane. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2014, vol. 50, no. 6, pp. 517 – 522.
28. Tesakova M.V., Noskov A.V., Parfenyuk V.I., Bazanov M.I., Berezina N.M. Kinetic parameters of the electroreduction of oxygen on a graphitized carbon electrode activated by tetrakis(4-methoxyphenyl)porphyrin and its cobalt complexes. *Russian journal of physical chemistry A*, 2012, vol. 86, no. 1, p. 9 – 13.
29. Noskov A.V., Tesakova M.V., Popov I.A., Parfenyuk V.I. Kinetika reaktsii elektrosostanovleniya kisloroda na vrashchayushchemsya electrode, aktivirovannom proizvodnymi tetrafenilporfina. [Kinetics of oxygen electroreduction reaction on rotating electrode activated by derivatives of tetraphenylporphin]. *Izv. VUZov. Khim. Khim. Tekhnol. — Chemistry and chemical technology*, 2011, vol. 54, no. 12, pp. 55 – 58.
30. Kuz'min S.M., Chulovskaya S.A., Tesakova M.V., Semeikin A.S., Parfenyuk V.I. Substituted tetraphenylporphyrins as promising molecular systems with high antioxidant activity. *Macroheterocycles*, 2014, vol. 7, no. 3, pp. 218 – 224.
31. Semeikin A.S., Koifman O.I., Berezin B.D. Synthesis of tetraphenylporphins with active groups in the phenyl rings. 1. Preparation of tetrakis(4-aminophenyl)porphin. *Chemistry of heterocyclic compounds*, 1983, vol. 18, no. 10, pp. 1046 – 1047.
32. Ellis C.D., Margerum L.D., Murray R.W., Meyer T.J. Oxidative electropolymerization of polypyridyl complexes of ruthenium. *Inorg. Chem.*, 1983, vol. 22, no. 9, pp. 1283 – 1291.
33. Worthington P., Hambricht P., Williams R.F.X., Reid J., Burnham C., Shamim A., Turay J., Bell D.M., Kirkland R., Little R.G., Datta-Gupta N., Eisner U. Reduction potentials of seventy-five free base porphyrin molecules: reactivity correlations and the prediction of potentials. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 1980, vol. 12, pp. 281 – 291.
34. Kadish K.M., Morrison M.M. Solvent and substituent effects on the redox reactions of para-substituted tetraphenylporphyrin. *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, vol. 98, no. 11, pp. 3326 – 3328.
35. Chen S.-M., Chen Y.-L. The electropolymerization and electrocatalytic properties of polymerized MnTAPP film modified electrodes in aqueous solutions. *J. Electroanal. Chem.*, 2004, vol. 573, iss. 2, pp. 277 – 287.
36. Armijo F., Goya M. C., Gimeno Y., Are'valo M.C., Aguirre M.J., Creus A.H. Study of the electropolymerization of tetrakis(3-aminophenyl)porphyrin Fe(III) chloride on Au electrodes by cyclic voltammetry and STM. *Electrochemistry Communications*, 2006, vol. 8, pp. 779 – 784.
37. Vernitskaya T.V. Polypyrrole: A conducting polymer; its synthesis, properties and applications. *Russian chemical reviews*, 1997, vol. 66, no. 5, pp. 443 – 457.
38. Zujovic Z.D., Zhang L., Bowmaker G.A., Kilmartin P.A., Travas-Sejdic J. Self-assembled, nanostructured aniline oxidation products: A structural investigation. *Macromolecules*, 2008, vol. 41, pp. 3125 – 3135.
39. Trchova M., Sedenkova I., Konyushenko E., Stejskal J., Holler P., Ciric-Marjanovic G. Evolution of polyaniline nanotubes: the oxidation of aniline in water. *J. Phys. Chem. B*, 2006, vol. 110, no. 19, pp. 9461 – 9468.
40. Wheaton G., Stoel L., Stevens N., Frank C. Optical spectra of phenazine, 5,10-dihydrophenazine, and the phenazhydriens. *Appl. Spectrosc.*, 1970, vol. 24, no. 3, pp. 339 – 343.
41. Nekrasov A.A., Vannikov A.V. Spectroelectrochemical processes in polyaniline films prepared by different methods. *Russian journal of electrochemistry*, 2011, vol. 47, no. 1, pp. 1 – 14.
42. Bredas J.L. In *Handbook of Conducting Polymers*. Vol. 2. (Ed. T.A.Skotheim). Marcel Dekker, New York, Basel, 1986, 859 p.
43. Gutsev G.L., Boldyrev A.I., Ovchinnikov A.A. The theoretical investigation of the electronic structure of trans-polyacetylene doped with Li. *Doklady physical chemistry*, 1987, vol. 292, no. 2, pp. 391 – 394.

Статья поступила в редакцию 18.03.2015 г.

Тесакова Мария Васильевна — Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН (153045, Иваново, ул. Академическая, 1), кандидат технических наук, научный сотрудник, специалист в области электрохимии и материаловедения. E-mail: mvt@isc-ras.ru.

Парфенюк Владимир Иванович — Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН (153045, Иваново, ул. Академическая, 1), доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, специалист в области химии материалов. E-mail: vip@isc-ras.ru.

Electroconductive poliporphyrin films based on 5,10,15,20-tetrakis(4'-aminophenyl)porphyrin

M. V. Tesakova, V. I. Parfenyuk

Poly-5,10,15,20-tetrakis(4'-aminophenyl)porphyrin films prepared by electrochemical polymerization from solutions of dichloromethane and ethanol. The obtaining films spectral and electrochemical methods were studied. Analysis of the results of IR spectroscopy and electronic absorption spectra suggests that poliporphyrin films formed during the electrooxidation of monomer with formation of digidrofenzin fragments. The electroconductivity of the films provided by doping anions of the supporting electrolyte. The surface morphology of the films was studied by atomic force microscopy. The films obtained from dichloromethane and ethanol have the same chemical composition but different dimensional organization. Photo EMF of films obtained from different solvents have different conductivity type.

Keywords: porphyrins, poliporphyrin films, electropolymerization, electroconductive properties.

***Tesakova Mariya** — G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Science (1, Akademicheskaya St., Ivanovo, 153045 Russia), PhD, research worker, specialist in electrochemistry and material science. E-mail: mvt@isc-ras.ru.*

***Parfenyuk Vladimir** — G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Science (1, Akademicheskaya St., Ivanovo, 153045 Russia), DrSci (chem.), professor, main scientist, specialist in chemistry of materials. E-mail: vip@isc-ras.ru.*