Влияние природы мономера на процессы электрополимеризации и физико-химические свойства пленок на основе гидрокси-замещенных тетрафенилпорфиринов

М. В. Тесакова, В. И. Парфенюк

Исследованы производные тетрафенилпорфирина: 5,10,15,20-тетракис(4-гидроксифенил) порфин, 5,10,15,20-тетракис(3-гидроксифенил)порфин, Zn-5,10,15,20-тетракис(4-гидроксифенил)порфин, Zn-5,10,15,20-тетракис(3-гидроксифенил)порфин — на способность к окислительной электрополимеризации из раствора в этаноле. Полимеризации 5,10,15,20-тетракис(3-гидроксифенил)порфина не происходит, три из четырех исследованных порфиринов образуют тонкие прозрачные полипорфириновые пленки, плотно сцепленные с поверхностью электродов. Исследовано влияние природы мономера, режима осаждения и используемой фоновой соли на процесс электрополимеризации и свойства осажденных полипорфириновых пленок. Процесс электроосаждения полипорфиринов изучали с использованием метода электрохимического кварцевого микробаланса. Физико-химические свойства пленок определяли спектроскопическими методами, морфологию поверхности изучали с использованием сканирующей электронной микроскопии. Электронные спектры полглощения и ИК-спектры осажденных пленок свидетельствуют, что формирование полипорфириновой пленки происходит через образование С-О-С связей, и о сохранении порфиринового макрогетероцикла в полипорфирине.

Ключевые слова: полипорфириновые пленки, электрополимеризация, ИК-спектроскопия, электронные спектры поглощения, сканирующая электронная микроскопия.

DOI: 10.30791/1028-978X-2021-3-30-41

Введение

Синтезу и электрохимическим свойствам проводящих полимерных пленок, нанесенных на поверхность электродов, в последние годы уделяется значительное внимание в научных исследованиях [1 – 4]. Модифицированные полимерами электроды используют в различных областях [5], таких как: в датчиках для жидкостной хроматографии, для анализа с электрохимическим детектированием, в электрохромных дисплеях [6, 7], в солнечных элементах [8 – 10], в антикоррозионных покрытиях [11]. Эти применения, однако, требуют, прежде всего, чтобы подходящий полимер был надежно сцеплен с поверхностью электрода [12]. В результате в научной литературе имеются работы о многочисленных стратегиях модификации электродной поверхности проводящими полимерами [13 – 16]. Одним из наиболее широко используемых методов модификации поверхности электрода полимерными пленками является электрохимическая полимеризация подходящего мономера [17, 18].

Электрохимическая полимеризация может быть проведена тремя разными способами: гальваностатическим методом, потенциостатическим методом, или методом циклической вольтамперометрии, где потенциал электрода изменяется в диапазоне, в котором происходит полимеризация [19 – 22]. Следует отметить, что последний метод очень удобен, потому что дает возможность непрерывного мониторинга процесса электрополимеризации и гарантирует высокую степень контроля

процесса получения пленки. Более того, этот метод прост в использовании и возможно осаждение полимера на различных проводящих подложках.

Недавние исследования по разработке новых электродных материалов направлены на использование макрогетероциклических соединений и их металлокомплексов в качестве мономеров для получения проводящих полимеров [16, 23]. Среди ряда макроциклических лигандов чаще всего изучают порфирины с определенными заместителями. Это отчасти связано с тем, что, после металлирования некоторыми переходными металлами и после полимеризации порфирины образуют проводящую полимерную пленку, которая проявляет хорошие каталитические свойства в ряде реакций [24 – 28]. Совсем недавно нами были получены полипорфириновые пленки на основе металлокомплексов 5,10,15,20-тетракис(4-аминофенил)порфина и показано, что они обладают электрокаталитической активностью в реакции электровосстановления кислорода [29]. Нами также была показана каталитическая активность 5,10,15,20-тетракис(4-гидроксифенил)порфина [28], в связи с этим представляет интерес получение полипорфириновых пленок на основе металлокоплексов гидроксизамещенных тетрафенилпорфинов и дальнейшее исследование их электрокаталитических свойств.

Цель работы — исследование влияние строения порфиринового макроцикла на процесс электрохимического формирования и свойства полипорфириновых пленок на примере гидрокси-замещенных тетрафенилпорфиринов.

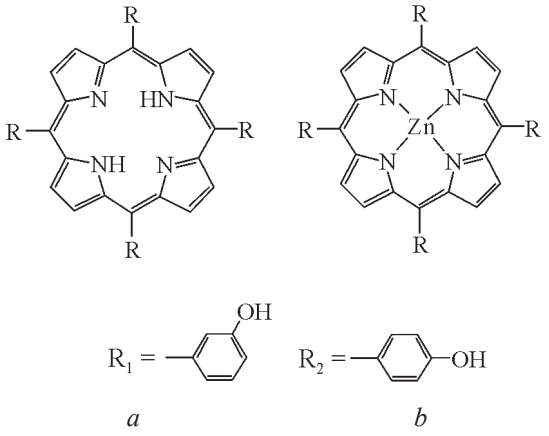


Рис. 1. Структурные формулы порфиринов: *a*, R = R_1: 5,10,15,20-тетракис(3-гидроксифенил)порфин, *a*, R = R_2: 5,10,15,20-тетракис(4-гидроксифенил) порфин, *b*; R = R_1: Zn-5,10,15,20-тетракис(3-гидроксифенил)порфин, *b*, R = R_2: Zn-5,10,15,20-тетракис(4-гидроксифенил)порфин.

Fig. 1. Structural formulas of porphyrins: *a*, R = R_1: 5,10,15,20-tetrakis(3-hydroxyphenyl)porphyrin, *a*, R = R_2: 5,10,15,20-tetrakis(4-hydroxyphenyl)porphyrin; *b*, R = R_1: Zn-5,10,15,20-tetrakis(3-hydroxyphenyl)porphyrin, *b*, R = R_2: Zn-5,10,15,20-tetrakis(4-hydroxyphenyl)porphyrin

Методика эксперимента

Синтез порфиринов

Синтез гидрокси-замещенных порфиринов и их Zn-комплексов: 5,10,15,20-тетракис(4-гидроксифенил)порфина — далее H_2T(4-OHPh)P, 5,10,15,20-тетракис(3-гидроксифенил)порфина — H_2T(3-OHPh)P, Zn-5,10,15,20-тетракис(4-гидроксифенил)порфина — ZnT(3-OHPh)P, Zn-5,10,15,20-тетракис(3-гидроксифенил)порфина — ZnT(4-OHPh)P, осуществляли по известной методике описанной в [30 – 32].

На рис. 1 схематично представлены формулы полученных соединений.

Электрохимические измерения и электрополимеризацию проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке. В качестве рабочего электрода использовали ITO-электроды и кварцевые электроды-резонаторы, покрытые Pt. Электрохимические измерения проводили с помощью потенциостата SP-150, фирмы (Bio-Logic Science Instruments, France) и кварцевого микробаланса на приборе QCM922A (SEIKO EG & G, Japan). В качестве электрода сравнения использовали насыщенный каломельный электрод (н.к.э.). Противоэлектродом служила платиновая проволока. Изучение процесса электрохимической полимеризации полипорфиринов проводили в потенциостатическом и потенциодинамическом режимах из свежеприготовленных растворов порфиринов в этаноле с добавлением фонового электролита — тетрабутиламмония перхлората (0,02 моль/л) или тетрабутиламмония гексафторфторфосфата (0,01 моль/л). Концентрация порфиринов в растворе составляла 10^{-3} моль/л. Циклические вольтамперограммы (ЦВА) получали со скоростью развертки потенциала 20 мВ/с.

Электронные спектры поглощения в диапазоне 350 – 800 нм раствора порфирина в этаноле и полипорфириновой пленки на ITO (Indium tin oxide) электроде записывали с помощью спектрофотометра Cary 50 (Varian, США).

ИК-спектры исследуемых соединений были получены на спектрометре Bruker Vertex 80 в об-

ласти 4500 – 350 $см^{-1}$ с разрешением 0,1 $см^{-1}$ в таблетках спектрально чистого KBr.

Морфологию поверхности пленок изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на сканирующем электронном микроскопе “VEGA 3 SBH” (Tescan, Чехия) с разрешением до 3 нм при ускоряющем напряжении 30 кВ (изображение во вторичных электронах), диапазон ускоряющего напряжения — от 0,2 до 30 кВ, увеличение — от 3 до 1000000, ток пучка электронов — до 2 мкА. Микрофотографии поверхности полипорфириновых пленок получали при ускоряющем напряжении 5 кВ, поле обзора составляло от 10 до 150 мкм.

Обсуждение результатов

Осаждение пленок в потенциодинамическом режиме осуществляли методом циклической вольтамперометрии. При циклическом изменении потенциала в области положительных значений от 0 до +2 В для трех из четырех изученных соединений получены полипорфириновые пленки, которые осаждаются на электроде в процессе электроокисления. Плёнки, осажденные на электроде прозрачные, золотистые, плотно сцеплены с поверхностью электрода. Осаждение пленки не происходило для 5,10,15,20-тетракис(3-гидроксифенил)порфина. В отличие от лиганда, для Zn-комплекса этого соединения на электроде образовывалась прозрачная полипорфириновая пленка. Еще одним способом получения пленок является электрополимеризация при постоянном потенциале. Образование полипорфирина происходит в процессе окисления, поэтому осаждение проводили при потенциале +2 В. Для H_2T(3-OHPh)P в потенциостатическом режиме осаждение пленки также не происходит.

Увеличение тока на ЦВА при достижении потенциала около 0,5 В вероятно происходит из-за процесса окисления порфирин-мономера с обра-

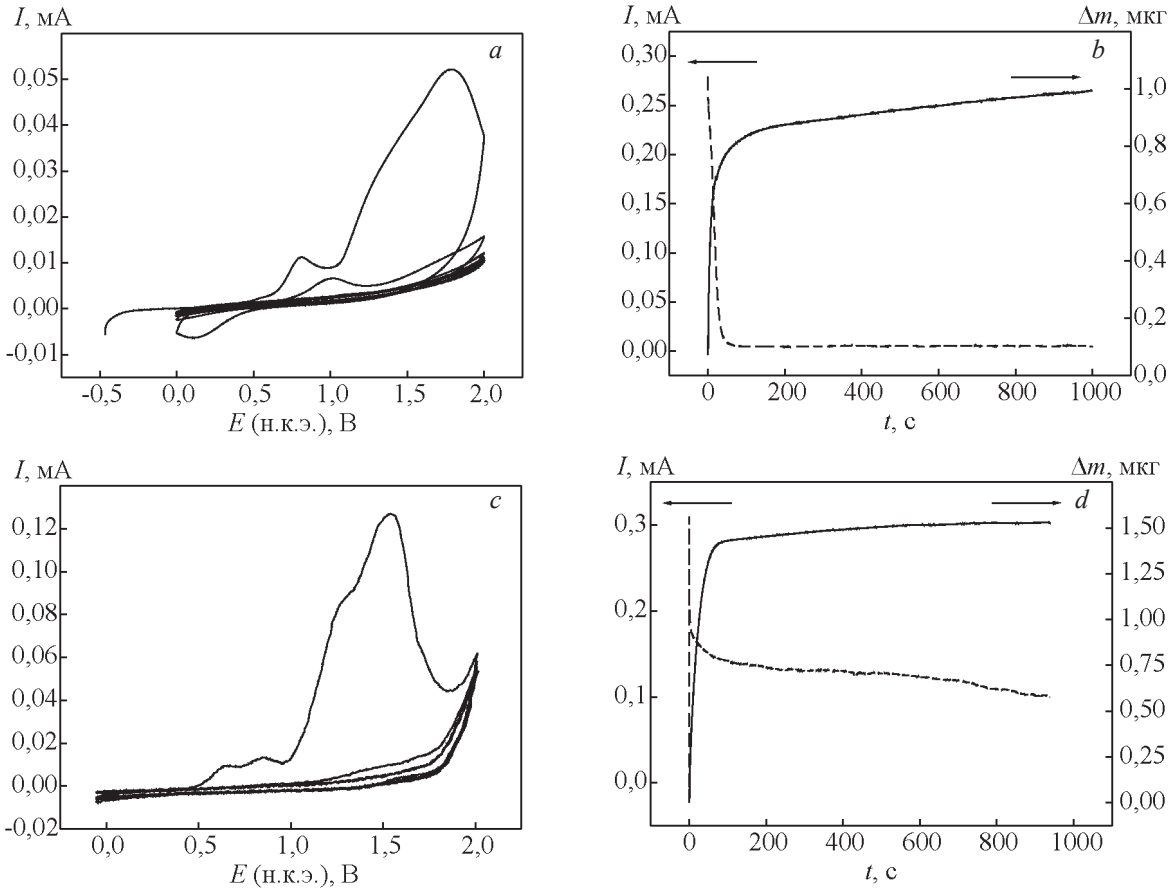


Рис. 2. ЦВА электроосаждения в потенциодинамическом режиме (*a*, *c*) и хроноамперограммы и изменение массы в потенциостатическом режиме при +2 В (*b*, *d*): *a*, *b* — ZnT(3-OHPh)P, *c*, *d* — ZnT(4-OHPh)P.

Fig. 2. CV of film deposition in potentiodynamic conditions (*a*, *c*) and chronoamperograms of film deposition in potentiostatic conditions at +2 V and change in the film mass (*b*, *d*) of: *a*, *b* — ZnT(3-OHPh)P, *c*, *d* — ZnT(4-OHPh)P.

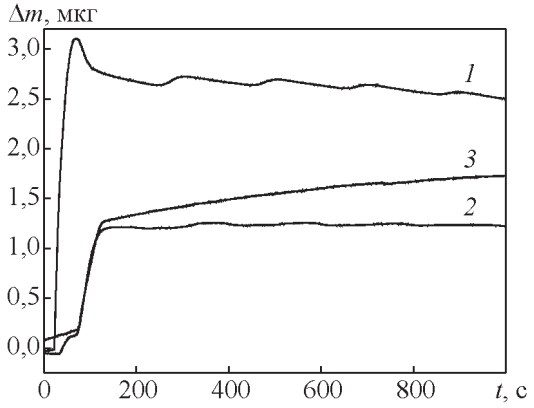


Рис. 3. Изменение массы пленки в процессе электроосаждения в потенциодинамическом режиме: *1* — *поли*-H_2T(4-OHPh)P, *2* — *поли*-ZnT(4-OHPh)P, *3* — *поли*-ZnT(3-OHPh)P.

Fig. 3. The changes in film mass during electrodeposition in the potentiodynamic mode: *1* — poly-H_2T(4-OHPh)P, *2* — poly-ZnT(4-OHPh)P, *3* — poly-ZnT(3-OHPh)P.

зованием радикалов и началу электрополимеризации. Известно, что образование полимеров на основе схожих по структуре порфирин-мономеров осуществляется по радикальному механизму [33, 34]. Дальнейший рост тока при увеличении анодного потенциала можно связать с процессом нарастания цепи олигомера. Интенсивный максимум, расположенный около + 1,8 В для ZnT(3-OHPh)P и около +1,5 В для ZnT(4-OHPh)P, можно отнести к завершению процесса электрополимеризации и обрыву олигомерной цепи. ЦВА процесса электрополимеризации H_2T(4-OHPh)P имеет схожий вид и также показывает протекание двух окислительных процессов. Подробно процесс электрополимеризации лиганда рассмотрен в нашей предыдущей работе [35]. Пики на ЦВА для всех изученных соединений присутствуют только на первом цикле, что связано с пассивацией поверхности электрода полипорфирином (рис. 2*a*, 2*c*).

Наибольший прирост массы пленки наблюдается в начальный момент времени осаждения для трех исследуемых порфиринов (рис. 3). В потенциодинамическом режиме прирост массы происходит в течение первого цикла изменения потенциала (рис. 3). В потенциостатическом режиме нарастание массы пленки также происходит в начальный момент времени (рис. 2*b*, 2*d*). После интенсивного прироста массы, дальнейший рост пленок не происходит, в некоторых случаях наблюдается уменьшение массы около 0,5 мкг (рис. 3). Наибольший прирост массы пленки наблюдается на чистой поверхности электрода. При дальнейшем осаждении пленки на электроде, покрытом полипорфирином, рост пленки прекращается. Наиболее интенсивный рост пленки наблюдается для H_2T(4-OHPh)P. По сравнению с Zn-комплексами масса пленки лиганда в два раза больше. Масса пленок, осажденных в потенциодинамическом режиме, несколько больше, чем в потенциостатическом, за исключением *поли*-ZnT(4-OHPh)P (табл. 1).

Использование в качестве фонового электролита TBAP способствует протеканию процесса электроосаждения, поскольку процесс электрополимеризации протекает при меньших значениях потенциала (табл. 1). Определенное методом кварцевого микробаланса число электронов, участвующих в процессе электрополимеризации, практически не изменяется при замене фоновой соли (табл. 1).

Таблица 1

Характеристики пленок, полученных в процессе электроосаждения

Table 1

Characteristics of films obtained by electrodeposition

Пленки	Фоновый электролит	Число электронов в реакции электрополимеризации, z	Потенциал пика завершения процесса электрополимеризации, E_{OX}, В	Прирост массы в потенцио-динамическом режиме в течение 5 циклов, Δm_1, мкг	Прирост массы в потенцио-статическом режиме, Δm_2, мкг
поли-H_2T(4-OHPh)P	TBAP	21	1,21	2,5	2,0
поли-H_2T(4-OHPh)P	TBAHFP	22	1,29	2,8	2,0
поли-ZnT(4-OHPh)P	TBAP	27	1,54	1,3	1,5
поли-ZnT(4-OHPh)P	TBAHFP	16	1,76	1,2	1,5
поли-ZnT(3-OHPh)P	TBAP	57	1,79	1,7	0,9
поли-ZnT(3-OHPh)P	TBAHFP	55	1,83	2,3	2,0

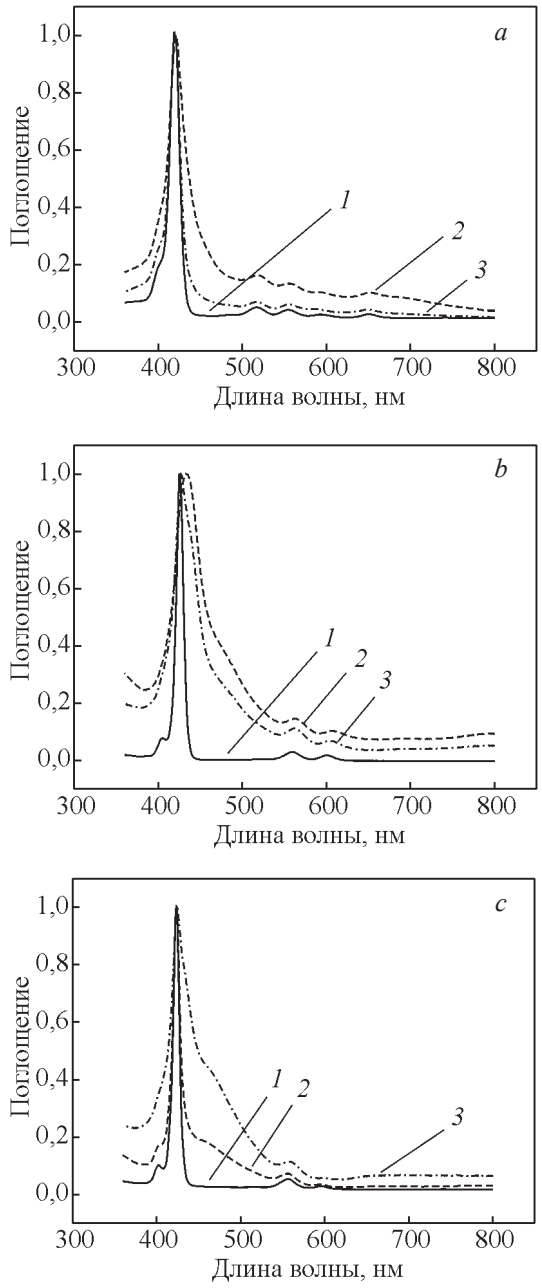


Рис. 4. Электронные спектры поглощения мономеров порфиринов в растворе и полипорфириновых пленок, осажденных на ITO-электроде: *a* — H_2T(4-OHPh)P; *b* — ZnT(4-OHPh)P; *c* — ZnT(3-OHPh)P. *1* — мономер в растворе, *2* — пленка, осажденная из раствора этанола с TBAP, *3* — пленка, осажденная из раствора этанола с TBAHFP.

Fig. 4. Electronic absorption spectra of porphyrin monomerds in solution and polyporphyrin films deposited on ITO-electrode: *a* — H_2T(4-OHPh)P; *b* — ZnT(4-OHPh)P; *c* — ZnT(3-OHPh)P. *1* — porphyrin monomer in solution, *2* — polyporphyrin film deposited from ethanol with TBAP, *3* — polyporphyrin film deposited from ethanol with TBAHFP.

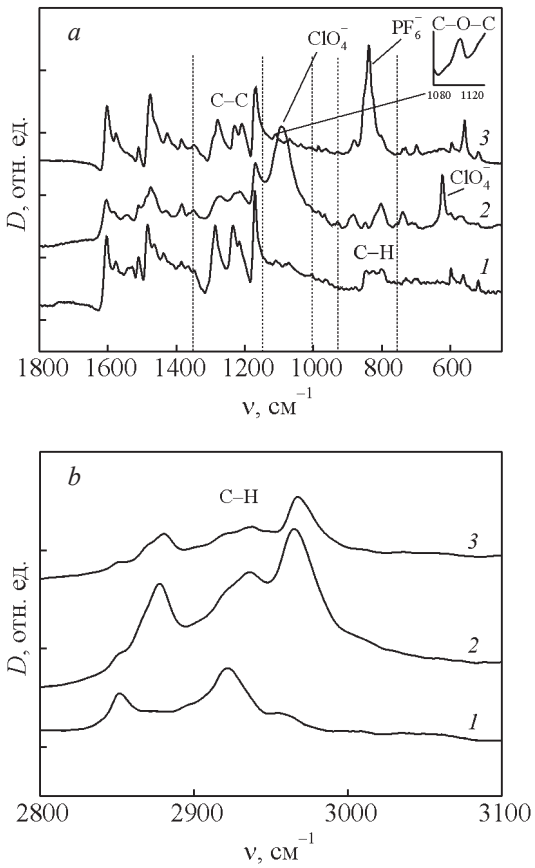
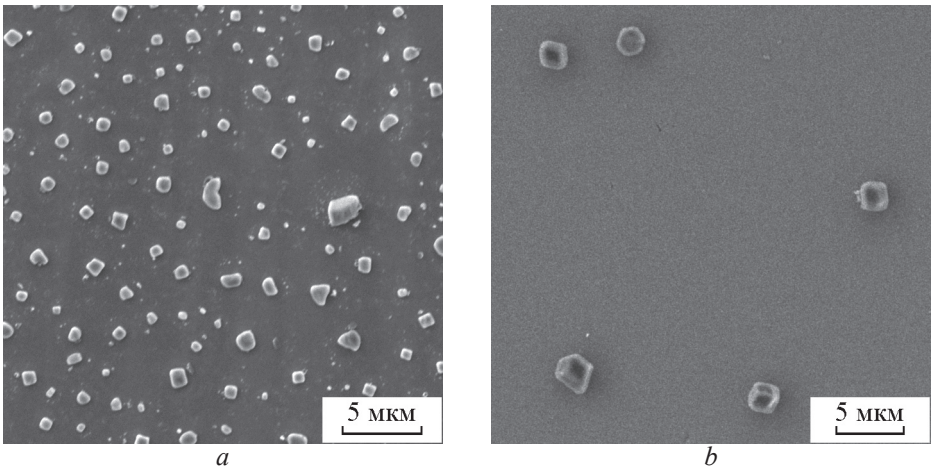


Рис. 5. ИК-спектры: *1* — мономера H_2T(4-OHPh)P, *2* — *поли*-H_2T(4-OHPh)P, осажденного из раствора этанола с TBAP, *3* — *поли*-H_2T(4-OHPh)P, осажденного из раствора этанола с TBAHFP.

Fig. 5. IR spectra: *1* — porphyrin monomer H_2T(4-OHPh)P; *2* — poly-H_2T(4-OHPh)P electrodeposited from ethanol with TBAP; *3* — poly-H_2T(4-OHPh)P electrodeposited from ethanol with TBAHFP.

В электронных спектрах поглощения всех полученных пленок характерная для порфиринов полоса Соре остается неизменной, что свидетельствует о сохранении π-сопряженной системы порфиринов в процессе электрополимеризации (рис. 4). Увеличение интенсивности поглощения пленок по сравнению со спектром мономера в растворе при 460 – 480 нм показывает, что порфирин в составе пленки находится в окисленном состоянии [36].

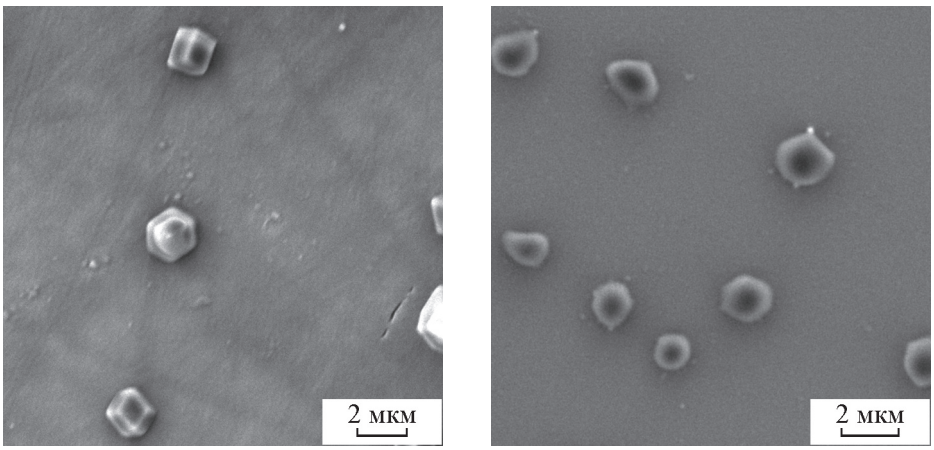
ИК-спектры пленок *поли*-H_2T(4-OHPh)P, полученных из этанола с использованием двух фоновых солей, схожи между собой и спектром мономера (рис. 5). Полосы колебаний тетрапиррольного макрогетероцикла пленок смещаются в область низких частот по сравнению со спектром мономера (1475 – 1476 $см^{-1}$ для пленок и



a *b*

Рис. 6. СЭМ изображения поверхности полипорфириновых пленок *поли*-ZnT(4-OHPh)P, электроосажденных в потенциодинамическом режиме: *a* — из раствора этанола с TBAP; *b* — из раствора этанола с TBAHFP.

Fig. 6. SEM-images of poly-ZnT(4-OHPh)P films surfaces electrodeposited in potentiodynamic conditions: *a* — from an ethanol solution with TBAP, *b* — from an ethanol solution with TBAHFP.



a *b*

Рис. 7. СЭМ изображения поверхности полипорфириновых пленок *поли*-ZnT(3-OHPh)P, электроосажденных: *a* — из раствора этанола с TBAP в потенциостатическом режиме; *b* — из раствора этанола с TBAHFP в потенциодинамическом режиме.

Fig. 7. SEM-images of poly-ZnT(3-OHPh)P films surfaces electrodeposited from: *a* — an ethanol solution with TBAP in potentiostatic conditions, *b* — from an ethanol solution with TBAHFP in potentiodynamic conditions.

1484 $см^{-1}$ для мономера), что свидетельствует об увеличении эффективной массы заместителя [37, 38]. В нашем случае повышение эффективной массы заместителя происходит благодаря образованию полипорфирина через гидроксифенильный боковой заместитель. Это подтверждается изменениями в области 900 – 700 $см^{-1}$: триплет с положением максимумов 848, 824 и 798 $см^{-1}$, относящийся к внеплоскостным колебаниям связи C – H-фенильного заместителя, исчезает, вместо него в спектрах для пленки, полученной с TBAP появляются полосы с положением 884, 842 и 802 $см^{-1}$, а для пленки, полученной с TBAHFP — 880, 838 и 802 $см^{-1}$. В спектре пленки, осажденной с использованием TBAP, в области 1150 – 1050 $см^{-1}$ присутствует ярко выраженная полоса валентных колебаний ClO_4^- (рис. 5*a*), которая также была обнаружена на всех спектрах пленок амино-замещенных тетрафенилпорфиринов. Спектр пленки, полученной с TBAHFP, близок к спектру мономера, появляется очень сильная полоса при 837 $см^{-1}$, характерная для PF_6^-. Наличие этих полос свидетельствует о присутствии противоиона фоновой соли в составе полимера. В спектре пленки, полу-

ченной с TBAHFP, наблюдается слабо выраженное плечо около 1112 $см^{-1}$ (рис. 5*а*, вставка), которое говорит о формировании C – O – C связей [39 – 41]. Зафиксировать подобную полосу в спектре пленки, полученной с TBAP, не удалось, так как в этой области частот расположен широкий пик валентных колебаний ClO_4^- [42, 43]. Не смотря на этот факт, мы предполагаем, что при осаждении из этанола формирование полимера также происходит через O – H группу в фенильном заместителе, подобно электрохимической окислительной полимеризации замещенных фенолов [44, 45].

Ранее в нашей лаборатории были получены пленки *поли*-H_2T(4-OHPh)P из раствора в диметилсульфоксиде методом осаждения, инициированного супероксид анион-радикалом. Сделано предположение, что формирование полимера происходит в результате разрыва O – H связи в фенильном заместителе [47], что приводит к образованию феноксильного радикала и радикально-цепному механизму формирования полимерной цепи. Появление в спектре пленки полосы при 1123 $см^{-1}$ говорит о формировании C – O – C связей [39 – 41]. Мы предполагаем, что при осаждении из этанола формирование полимера также происходит через O – H группу в фенильном заместителе [47].

Записать ИК-спектры пленок на основе Zn-комплексов не удалось, так как масса вещества, снятого с электрода, недостаточна для получения ИК-спектров. В случае металлокомплексов мы предполагаем, что электрополимеризация происходит аналогично образованию полипорфирина *поли*-H_2T(p-OHPh)P.

На поверхности пленок *поли*-H_2T(4-OHPh)P, электроосажденных из раствора этанола с различными фоновыми солями в потенциостатическом режиме, просматриваются волокнистые образования размером менее 100 нм [35]. Пленки как на основе лиганда, так и Zn-комплексов, полученные в потенциодинамическом режиме, имеют гладкую поверхность с отчетливо выраженными частицами неопределенной формы на поверхности (рис. 6, 7). На поверхности пленок: *поли*-H_2T(4-OHPh)P, электроосажденных в потенциодинамическом режиме, и пленок *поли*-ZnT(4-OHPh)P и *поли*-ZnT(3-OHPh)P, находятся отдельно лежащие кубические или шарообразные частицы размером 1 – 2 мкм. В работе [48] на микрофотографиях самоорганизующихся наноструктур гидроки-замещенного тетрафенилпорфирина, полученных из насыщенных растворов порфиринов методом фазового переноса, присутствуют схожие частицы — наноразмерные полые сферы.

Выводы

Исследовано влияние природы мономера на процессы электрополимеризации и физико-химические свойства пленок на основе гидроксифенилпорфиринов.

Установлено, что положение OH-группы в фенильном кольце оказывает влияние на способность гидрокси-замещенных тетрафенилпорфиринов образовывать полипорфириновые пленки в процессе электроокисления. Для мета-замещенного тетрафенилпорфирина осаждение пленки не наблюдалось. На основе пара-замещенного тетрафенилпорфирина получена полипорфириновая пленка. Образование пленки для Zn-комплекса 5,10,15,20-тетракис(3-гидроксифенил)порфина показывает, что в данном случае наличие металла-комплексообразователя способствует образованию полипорфирина.

Использование в качестве фонового электролита TBAP способствует протеканию процесса электроосаждения, поскольку процесс электрополимеризации протекает при меньших значениях потенциала.

Масса пленок, осажденных в потенциодинамическом режиме, несколько больше, чем в потенциостатическом, за исключением *поли*-ZnT(4-OHPh)P.

Для всех полученных пленок сохраняется порфириновая структура исходных мономеров, которые связаны между собой в полипорфирине через формирование C – O – C связей.

Наиболее развитой поверхностью обладает пленка *поли*-H_2T(4-OHPh)P, электроосажденная из раствора этанола с TBAHFP в потенциостатическом режиме, что, вероятно, будет способствовать протеканию электрокаталитических процессов при использовании электродов с нанесенными полипорфириновыми пленками в качестве электрокатализаторов.

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

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

Авторы выражают благодарность центру коллективного пользования научным оборудованием (ИГХТУ, Иваново) за предоставление оборудования для исследований.

Литература

1. Некрасов А.А., Ванников А.В. Спектроэлектрохимические процессы в слоях полианилина, полученных

различными методами. Электрохимия, 2011, т. 47, № 1, с. 3 – 17.
2. Верницкая Т.В., Ефимов О.Н. Полипиррол как представитель класса проводящих полимеров (синтез, свойства, приложения). Успехи химии, 1997, т. 66, № 5, с. 489 – 505.
3. Abruña H.D. Coordination chemistry in two dimensions: chemically modified electrodes Coord. Chem. Rev., 1988, v. 86, p. 135 – 189.
4. Murray R.W., in Bard A.J. (Ed.). Electroanalytical Chemistry, v. 13, New York: Marcel Dekker, 1984, 191 p.
5. Katz H.E., Huang J. Thin-film organic electronic devices. Annu. Rev. Mater. Res., 2009, v. 39, pp. 71 – 92.
6. Gervaldo M., Funes M., Durantini J., Fernandez L., Fungo F., Otero L. Electrochemical polymerization of palladium(II) and free base 5,10,15,20-tetrakis(4-N,N-diphenylaminophenyl)porphyrins: its applications as electrochromic and photoelectric materials. Electrochim. Acta, 2010, v. 55, pp. 1948 – 1957.
7. Kobayashi T., Yoneyama H., Tamura H. Electrochemical reactions concerned with electrochromism of polyaniline film-coated electrodes. J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem. 1984, v. 177, iss. 1 – 2. pp. 281 – 291.
8. Gendron D., Leclerc M. New conjugated polymers for plastic solar cells. Energy Environ. Sci., 2011, v. 4, pp. 1225 – 1237.
9. 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, v. 76, pp. 115 – 124.
10. Yang Y., Wudl F. Organic electronics: From materials to devices. Advanced Materials, 2009, v. 21, iss. 14 – 15, pp. 1401 – 1403.
11. Noufi R., Tenth D., Warren L.F. Protection of n-GaAs photoanodes with photoelectrochemically generated polypyrrole films. J. Electrochem. Sot., 1980, v. 127, no. 10, pp. 2310 – 2312.
12. 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, pp. 604 – 614.
13. Harima Y., Miyatake M., Yamashita K. Synergism in photocurrent induced by simultaneous illumination of porphyrin solids with visible and near-infrared lights. Chem. Phys. Lett., 1992, v. 200, no. 3, pp. 263 – 266.
14. Gregg B.A., Kim Y.I.J. Redox polymer contacts to molecular semiconductor films: toward kinetic control of interfacial exciton dissociation and electron-transfer processes. Phys. Chem., 1994, v. 98, no. 9, pp. 2412 – 2417.
15. Kroon J.M., Schenkels P.S., Van Dijk M., Sudhölter E.J.R. Thermotropic phase behaviour and aggregation properties of tetraphenylporphyrins carrying oligo(ethylene oxide) alkoxy units. J. Mater. Chem., 1995, v. 5, no. 9, pp. 1309 – 1316.
16. Ramachandraiah G., Bedioui F., Devynck J., Serrar M., Bied-Charreton C. Electrochemical preparation and characterization of zinc porphyrin-coated electrodes. J. Electroanal. Chem., 1991, v. 319, no. 1 – 2, pp. 395 – 402.
17. Ureta-Zanartu M.S., Alarcon A., Berrios C., Cardenas-Jiron G.I., Zagal J., Gutierrez C. Electropreparation and characterization of polyNiTSPc films. An EQCM study. J. Electroanal. Chem., 2005, v. 580, iss. 1, pp. 94 – 104.
18. Ozoemena K.I., Nyokong T. Electrocatalytic oxidation and detection of hydrazine at gold electrode modified with iron phthalocyanine complex linked to mercaptopyridine self-assembled monolayer. Talanta, 2005, v. 67, no. 1, pp. 162 – 168.
19. Tesakova M.V., Semeikin A.S., Parfenyuk V.I. Electroconductive films based on amino-substituted tetraphenylporphyrins and their metal copper complexes. J. Porph. Phthalocyanines, 2016, v. 20, pp. 793 – 803.
20. Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Koifman O.I., Parfenyuk V.I. Poly-porphyrin electrocatalytic films obtained via new superoxide-assisted electrochemical deposition method. Electrochem. Commun., 2017, v. 83, pp. 28 – 32.
21. Тесакова М.В., Парфенюк В.И. Электропроводящие полипорфириновые пленки на основе 5,10,15,20-тетракис(4'-аминофенил)порфина. Перспективные материалы, 2015, № 10, с. 12 – 21.
22. Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Tesakova M.V., Semeikin A.S., Parfenyuk V.I. Solvent and electrode influence on electrochemical forming of poly-Fe(III)-aminophenylporphyrin films. J. Porphyrins Phthalocyanines, 2017, v. 21, pp. 555 – 567.
23. Ureta-Zañartu M.S., Berríos C., Pavez J., Zagal J., Marco J.F. Electrooxidation of 2-chlorophenol on polyNiTSPc-modified glassy carbon electrodes. J. Electroanal. Chem. 2003, v. 553, p. 147 – 156.
24. Shen Y., Liu J., Jiang J., Liu B., Dong S. Fabrication of metalloporphyrin-polyoxometalyte hybrid film by layer-by-layer method and its catalysis for dioxygen reduction. Electroanalysis. 2002, v. 14, no. 22, pp. 1557 – 1563.
25. Носков А.В., Тесакова М.В., Попов И.А., Парфенюк В.И. Кинетика реакции электровосстановления кислорода на вращающемся электроде, активированном производными тетрафенилпорфина. Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2011, т. 54 (12), с. 51 – 54.
26. Тесакова М.В., Носков А.В., Базанов М.И., Березина Н.М., Парфенюк В.И. Кинетические параметры электровосстановления кислорода на углеграфитовом электроде, активированном тетракис(4-метоксифенил)порфином и его кобальтовыми комплексами. Журнал физической химии, 2012, т. 86, № 1, с. 13 – 17.
27. Kimura M., Yamaguchi Y., Koyama T., Hanabusa K., Shirai H. Catalytic oxidation of 2-mercaptoethanol by cationic water-soluble phthalocyaninatocobalt(II) complexes. J. Phorph. Phthalocyanines. 1997, v. 1, pp. 309 – 313.

28. Тесакова М.В., Парфенюк В.И. Модификация поверхности электродов полипорфириновыми пленками для электрокаталитического восстановления кислорода. Гальванотехника и обработка поверхности. 2019, т. 27, № 4, с. 19 – 27.
29. Tesakova M.V., Lutovac M., Parfenyuk V.I. Electrodeposition of catalytically active polyporphyrin films of metal complexes of amino-substituted tetraphenylporphyrins J. Porph. Phthalocyanines, 2018, v. 22, p. 1047 – 1053.
30. Сырбу С.А., Семейкин А.С. Синтез (гидроксифенил) порфиринов. Журн. орган. химии, 1999, т. 35, с. 1262 – 1265.
31. Семейкин А.С., Койфман О.И., Березин Б.Д. Сырбу С.А. Синтез тетрафенилпорфинов с активными группами в фенильных кольцах. 2. Получение тетра(оксифенил)порфинов,. Химия гетероцикл. соед., 1983, №10, с. 1359 – 1361.
32. Adler A.D., Longo F.R., Kampas F., Kim J. On the preparation of metalloporphyrins, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1970, v. 32, iss. 7, pp. 2443 – 2445.
33. Walter M.G., Wamser C.C. Synthesis and characterization of electropolymerized nanostructured aminophenylporphyrin films. J. Phys. Chem. C, 2010, v. 114, pp. 7563 – 7574.
34. Day N.U., Walter M.G., Wamser C.C. Preparations and electrochemical characterizations of conductive porphyrin polymers. J. Phys. Chem. C, 2015. v. 119, pp. 17378 − 17388.
35. Tesakova M.V., Kuzmin S.M., Parfenyuk V.I. An electrochemical quartz crystal microbalance study of 5,10,15,20-tetrakis(4-hydroxyphenyl)porphyrin electropolymerization process. J. Porph. Phthalocyanines, 2019, v. 23, no. 11 – 12, pp. 1495 – 1504.
36. De Luca G., Romeo A., Scolaro L.M. Aggregation properties of hyperporphyrins with hydroxyphenyl substituents. J. Phys. Chem. B, 2006, v. 110, no. 29, pp. 14135 – 14141.
37. Mason S.F. The infrared spectra of N-heteroaromatic systems. Part I. The porphins. J. Chem. Soc., 1958, pp. 976 – 982.
38. Мамардашвили Н.Ж., Голубчиков О.А. Спектральные свойства порфиринов и их предшественников и производных. Успехи химии, 2001, т. 70, № 7, с. 656 – 686.
39. Socrates G. Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts john. Wiley & Sons, 2004, 347 p.
40. Mohan J. Organic spectroscopy: principles and applications. CRC Press, 2004, 548 p.
41. Smith B.C. Infrared spectral interpretation: a systematic approach. CRC Press, 2018, 288 p.
42. Pejov L., Petrusevski V.M. Fourier transform infrared study of perchlorate anions isomorphously isolated in potassium permanganate matrix. Vibrational anharmonicity and pseudo-symmetry effects. J. Phys. Chem. Solids, 2002, v. 63, no. 10, pp. 1873 – 1881.
43. Zapata F., García-Ruiz C. The discrimination of 72 nitrate, chlorate and perchlorate salts using IR and Raman spectroscopy. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2018, v. 189, p. 535-542.
44. Samet Y., Kraiem D., Abdelhédi R. Electropolymerization of phenol, o-nitrophenol and o-methoxyphenol on gold and carbon steel materials and their corrosion protection effects. Prog. Org. Coat. 2010, v. 69, p. 335 – 343.
45. Sayyah S.M., Khaliel A.B., Azooz R.E., Mohamed F. Electropolymerization of some ortho-substituted phenol derivatives on Pt-electrode from aqueous acidic solution; kinetics, mechanism, electrochemical studies and characterization of the polymer obtained, Electropolymerization, Dr. Ewa Schab-Balcerzak (Ed.), 2011, 214 p.
46. Kiss L., Bősz D., Kovács F., Li H., Nagy G., Kunsági-Máté S. Investigation of phenol electrooxidation in aprotic non-aqueous solvents by using cyclic and normal pulse voltammetry. Polym. Bull., 2019, v. 76, pp. 5849 – 5864.
47. Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I. Mechanism and superoxide scavenging activity of hydroxy substituted tetraphenylporphyrins via coulometric approach. J. Electroanal. Chem., 2016, v. 772, pp. 80 – 88.
48. Lu G., Zhang X., Cai X., Jiang J. Tuning the morphology of self-assembled nanostructures of amphiphilic tetra(p-hydroxyphenyl)porphyrins with hydrogen bonding and metal–ligand coordination bonding. J. Mater. Chem., 2009, v. 19, pp. 2417 – 2424.

References

1. Nekrasov A.A., Vannikov A.V. Spectroelectrochemical processes in polyaniline films prepared by different methods. Russ. J. Electrochem., 2011, vol. 47, no. 1, pp. 1 – 14.
2. Vernitskaya T.V., Efimov O.N. Polypyrrole: A conducting polymer (synthesis, properties and applications). Russ. Chem. Rev., 1997, vol. 66, no. 5, pp. 443 – 457.
3. Abruña H.D. Coordination chemistry in two dimensions: chemically modified electrodes Coord. Chem. Rev., 1988, vol. 86, pp. 135 – 189.
4. Murray R.W. in Ed. Bard A.J., Electroanalytical Chemistry, vol. 13, Marcel Dekker, New York, 1984, 191 p.
5. Katz H.E., Huang J. Thin-film organic electronic devices. Annu. Rev. Mater. Res., 2009, vol. 39, pp. 71 – 92.
6. Gervaldo M., Funes M., Durantini J., Fernandez L., Fungo F., Otero L. Electrochemical polymerization of palladium (II) and free base 5,10,15,20-tetrakis(4-N,N-diphenylaminophenyl) porphyrins: its applications as electrochromic and photoelectric materials. Electrochim. Acta, 2010, vol. 55, pp. 1948 – 1957.
7. Kobayashi T., Yoneyama H., Tamura H. Electrochemical reactions concerned with electrochromism of polyaniline

film-coated electrodes. J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem. 1984, vol. 177, iss. 1 – 2, pp. 281 – 291.
8. Gendron D., Leclerc M. New conjugated polymers for plastic solar cells. Energy Environ. Sci., 2011, vol. 4, pp. 1225 – 1237.
9. 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.
10. Yang Y., Wudl F. Organic electronics: From materials to devices. Advanced Materials, 2009, vol. 21, iss. 14 – 15, pp. 1401 – 1403.
11. Noufi R., Tenth D., Warren L.F. Protection of n-GaAs photoanodes with photoelectrochemically generated polypyrrole films. J. Electrochem. Sot., 1980, vol. 127, no. 10, pp. 2310 – 2312.
12. 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.
13. Harima Y., Miyatake M., Yamashita K. Synergism in photocurrent induced by simultaneous illumination of porphyrin solids with visible and near-infrared lights. Chem. Phys. Lett., 1992, vol. 200, no. 3, pp. 263 – 266.
14. Gregg B.A., Kim Y.I.J. Redox polymer contacts to molecular semiconductor films: toward kinetic control of interfacial exciton dissociation and electron-transfer processes. Phys. Chem., 1994, vol. 98, no. 9, pp. 2412 – 2417.
15. Kroon J.M., Schenkels P.S., Van Dijk M., Sudhölter E.J.R. Thermotropic phase behaviour and aggregation properties of tetraphenylporphyrins carrying oligo(ethylene oxide) alkoxy units. J. Mater. Chem., 1995, vol. 5, no. 9, pp. 1309 – 1316.
16. Ramachandraiah G., Bedioui F., Devynck J., Serrar M., Bied-Charreton C. Electrochemical preparation and characterization of zinc porphyrin-coated electrodes. J. Electroanal. Chem., 1991, vol. 319, no. 1 – 2, pp. 395 – 402.
17. Ureta-Zanartu M.S., Alarcon A., Berrios C., Cardenas-Jiron G.I., Zagal J., Gutierrez C. Electropreparation and characterization of polyNiTSPc films. An EQCM study. J. Electroanal. Chem., 2005, vol. 580, iss. 1, pp. 94 – 104.
18. Ozoemena K.I., Nyokong T. Electrocatalytic oxidation and detection of hydrazine at gold electrode modified with iron phthalocyanine complex linked to mercaptopyridine self-assembled monolayer. Talanta, 2005, vol. 67, no. 1, pp. 162 – 168.
19. Tesakova M.V., Semeikin A.S., Parfenyuk V.I. Electroconductive films based on amino-substituted tetraphenylporphyrins and their metal copper complexes. J. Porph. Phthalocyanines, 2016, vol. 20, pp. 793 – 803.
20. Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Koifman O.I., Parfenyuk V.I. Poly-porphyrin electrocatalytic films obtained via new superoxide-assisted electrochemical deposition method. Electrochem. Commun., 2017, vol. 83, pp. 28 – 32.
21. Tesakova M.V., Parfenyuk V.I. Electroconductive poliporphyrin films based on 5,10,15,20-tetrakis(4'-aminophenyl)porphyrin. *Perspektivnye Materialy — Advanced Materials* (in Russ), 2015, no. 10, pp. 12 – 21.
22. Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Tesakova M.V., Semeikin A.S., Parfenyuk V.I. Solvent and electrode influence on electrochemical forming of poly-Fe(III)-aminophenylporphyrin films. J. Porphyrins Phthalocyanines, 2017, vol. 21, pp. 555-567.
23. Ureta-Zañartu M.S., Berríos C., Pavez J., Zagal J., Marco J.F. Electrooxidation of 2-chlorophenol on polyNiTSPc-modified glassy carbon electrodes. J. Electroanal. Chem. 2003, vol. 553, pp. 147 – 156.
24. Shen Y., Liu J., Jiang J., Liu B., Dong S. Fabrication of metalloporphyrin-polyoxometalyte hybrid film by layer-by-layer method and its catalysis for dioxygen reduction. Electroanalysis, 2002, vol. 14, no. 22, pp. 1557 – 1563.
25. Noskov A.V., Tesakova M.V., Popov I.A., Parfenyuk V.I. Kinetics of oxygen electroreduction reaction on rotating electrode activated by derivatives of tetraphenylporphyrin. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeny. Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya — Chemistry and Chemical Technology*, 2011, vol. 54, no. 12, pp. 55 – 58.
26. Tesakova M.V., Noskov A.V., Parfenyuk V.I., Bazanov M.I., Berezina N.M. Kinetic parameters of the electroreduction of oxygen on a graphitized carbon electrode activated by tetrakis(4-methoxyphenyl) porphyrin and its cobalt complexes. Russ. J. Phys. Chem. A., 2012, vol. 86, no. 1, pp. 9 – 13.
27. Kimura M., Yamaguchi Y., Koyama T., Hanabusa K., Shirai H. Catalytic oxidation of 2-mercaptoethanol by cationic water-soluble phthalocyaninatocobalt(II) complexes. J. Phorph. Phthalocyanines, 1997, vol. 1, pp. 309 – 313.
28. Tesakovaa M.V., Parfenyuk V.I. Electrocatalytic reduction of oxygen on electrodes modified by polyporphyrins. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti — Electroplating & Surface Treatment* (in Rus), 2019, vol. 27, no. 4, pp. 19 – 27.
29. Tesakova M.V., Lutovac M., Parfenyuk V.I. Electro-deposition of catalytically active polyporphyrin films of metal complexes of amino-substituted tetraphenylporphyrins J. Porph. Phthalocyanines, 2018, vol. 22, pp. 1047 – 1053.
30. Syrbu S.A., Semeikin A.S. Synthesis of (hydroxyphenyl) porphyrins. Russ. J. Org. Chem., 1999, vol. 35, no. 8, pp. 1236 – 1240.
31. Semeikin A.S., Koifman O.I., Berezin B.D., Syrbu S.A. Synthesis of tetraphenylporphins with active groups in the phenyl rings. 2. Preparation of tetrakis(hydroxyphenyl) porphins. Chemistry of Heterocyclic Compounds, vol. 19, no. 10, pp. 1082 – 1083.
32. Adler A.D., Longo F.R., Kampas F., Kim J. On the preparation of metalloporphyrins. Journal of

Inorganic and Nuclear Chemistry, 1970, vol. 32, iss. 7, pp. 2443 – 2445.
33. Walter M.G., Wamser C.C. Synthesis and characterization of electropolymerized nanostructured aminophenylporphyrin films. J. Phys. Chem. C, 2010, vol. 114, pp. 7563 – 7574.
34. Day N.U., Walter M.G., Wamser C.C. Preparations and electrochemical characterizations of conductive porphyrin polymers. J. Phys. Chem. C, 2015, vol. 119, pp. 17378 − 17388.
35. Tesakova M.V., Kuzmin S.M., Parfenyuk V.I. An electrochemical quartz crystal microbalance study of 5,10,15,20-tetrakis (4-hydroxyphenyl) porphyrin electropolymerization process. J. Porph. Phthalocyanines, 2019, vol. 23, no. 11 – 12, pp. 1495 – 1504.
36. De Luca G., Romeo A., Scolaro L.M. Aggregation properties of hyperporphyrins with hydroxyphenyl substituents. J. Phys. Chem. B, 2006, vol. 110, no. 29, pp. 14135 – 14141.
37. Mason S.F. The infrared spectra of N-heteroaromatic systems. Part I. The porphins. J. Chem. Soc., 1958, pp. 976 – 982.
38. Mamardashvili N.Z., Golubchikov O.A. Spectral properties of porphyrins, their precursors and derivatives. Russ. Chem. Rev., 2001, vol. 70, pp. 577 – 606.
39. Socrates G. Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts. John Wiley & Sons, 2004, 347 p.
40. Mohan J. Organic spectroscopy: principles and applications. CRC Press, 2004, 548 p.
41. Smith B.C. Infrared spectral interpretation: a systematic approach. CRC Press, 2018, 288 p.
42. Pejov L., Petrusevski V.M. Fourier transform infrared study of perchlorate anions isomorphously isolated in potassium permanganate matrix. Vibrational anharmonicity and pseudo-symmetry effects. J. Phys. Chem. Solids, 2002, vol. 63, no. 10, pp. 1873 – 1881.
43. Zapata F., García-Ruiz C. The discrimination of 72 nitrate, chlorate and perchlorate salts using IR and Raman spectroscopy. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2018, vol. 189, pp. 535 – 542.
44. Samet Y., Kraiem D., Abdelhédi R. Electropolymerization of phenol, o-nitrophenol and o-methoxyphenol on gold and carbon steel materials and their corrosion protection effects. Prog. Org. Coat., 2010, vol. 69, pp. 335 – 343.
45. Sayyah S.M., Khaliel A.B., Azooz R.E., Mohamed F. Electropolymerization of some ortho-substituted phenol derivatives on Pt-electrode from aqueous acidic solution; kinetics, mechanism, electrochemical studies and characterization of the polymer obtained. Electropolymerization, Dr. Ewa Schab-Balcerzak Ed., 2011, 214 p.
46. Kiss L., Bősz D., Kovács F., Li H., Nagy G., Kunsági-Máté S. Investigation of phenol electrooxidation in aprotic non-aqueous solvents by using cyclic and normal pulse voltammetry. Polym. Bull., 2019, vol. 76, pp. 5849 – 5864.
47. Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I. Mechanism and superoxide scavenging activity of hydroxy substituted tetraphenylporphyrins via coulometric approach. J. Electroanal. Chem., 2016, vol. 772, pp. 80 – 88.
48. Lu G., Zhang X., Cai X., Jiang J. Tuning the morphology of self-assembled nanostructures of amphiphilic tetra(p-hydroxyphenyl)porphyrins with hydrogen bonding and metal–ligand coordination bonding. J. Mater. Chem., 2009, vol. 19, pp. 2417 – 2424.

Статья поступила в редакцию — 25.05.2020 г.
после доработки — 07.09.2020 г.
принята к публикации — 08.09.2020 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.*

Influence of the nature of monomer on electropolymerization processes and physical and chemical properties of films based on hydroxy-substituted tetraphenylporphyrins

M. V. Tesakova, V. I. Parfenyuk

The ability to oxidatively polymerization from a solution in ethanol of tetraphenylporphyrin derivatives: 5,10,15,20-tetrakis(4-hydroxyphenyl)porphyrin, 5,10,15,20-tetrakis(3-hydroxyphenyl)porphyrin, Zn-5,10,15,20-tetrakis(4-hydroxyphenyl)porphyrin, Zn-5,10,15,20-tetrakis(3-hydroxyphenyl)porphyrin were studied. The polymerization of 5,10,15,20-tetrakis(3-hydroxyphenyl) porphyrin does not occur; three of the four studied porphyrins form thin transparent polyporphyrin films tightly adhered to the electrodes surface. The influence of the nature of the monomer, the deposition mode, and the supporting electrolyte used on the process of electropolymerization and the properties of the deposited polyporphyrin films were studied. The spectral changes observed during the deposition of the films indicate that the generation of the polyporphyrin films occurs through the formation of C–O–C bonds and the keep of the porphyrin macroheterocycle in polyporphyrin.

***Keywords**:* polyporphyrin films, electropolymerization, IR spectroscopy, electronic absorption spectra, scanning electron microscopy.

Tesakova Mariya *— G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Science (Akademicheskaya st., 1, Ivanovo, 153045, Russia), PhD (Eng), 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 (Akademicheskaya st., 1, Ivanovo, 153045, Russia), Dr Sci (Chem), professor, chief scientist, specialist in chemistry of materials. E-mail: vip@isc-ras.ru.*