

Электрохимическое получение проводящих полипорфириновых пленок на основе 5,10,15,20-тетракис(4-гидроксифенил)порфина

*М. В. Тесакова, **В. И. Парфенюк

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,
г. Иваново, 153045, Россия, *e-mail: mvt@isc-ras.ru, **e-mail: vip@isc-ras.ru*

Поступила 12.02.2020
После доработки 20.03.2020
Принята к публикации 20.03.2020

Проведена окислительная электрополимеризация гидрокси-замещенного тетрафенилпорфина из растворов в этаноле. Процесс электрополимеризации проводили и изучали с помощью циклической вольтамперометрии, абсорбционной спектроскопии и электрохимического кварцевого микробаланса. Результаты инфракрасных и электронных спектров поглощения показывают, что при осаждении из этанола формирование полимера происходит через О-Н группу в фенильном заместителе с формированием С-О-С связей. Механизм образования полипорфина аналогичен полимеризации простых органических соединений. Поверхность полипорфириновой пленки гладкая, толщина составляет около 80 нм. С использованием подхода Мотта-Шоттки определено, что пленки обладают дырочной проводимостью (полупроводник *p*-типа). Потенциал плоских зон для поли-5,10,15,20-тетракис(4-гидроксифенил)порфина составляет 0,33 В. Под действием положительных потенциалов в растворе фонового электролита проведено дальнейшее окисление пленки с включением анионов фонового электролита в полипорфирин.

Ключевые слова: электрополимеризация, 5,10,15,20-тетракис(4-гидроксифенил)порфин, полипорфирины, *p*-тип проводимости, электрохимическое окисление

УДК 544.653.2/.3

DOI: 10.5281/zenodo.3970475

Порфирины представляют собой класс ароматических гетероциклических соединений, которые распространены повсеместно в природе. Они участвуют в жизненно важных биохимических процессах, а именно в транспорте кислорода (гем) и фотосинтезе (хлорофиллы). Благодаря уникальности их физико-химических свойств порфирины в настоящее время используются в различных направлениях, начиная от искусственного фотосинтеза, фотовольтаических устройств [1], окислительного катализа [2–10], сенсоров [11–13] до нелинейной оптики и наноматериалов для фотодинамической терапии рака и фотоинактивации микроорганизмов [14]. Использование порфиринов во всех этих областях применения ставит сложные задачи перед химиками-синтетиками для разработки производных порфина с химическими, физическими и электронными свойствами, подходящими для каждого конкретного применения. Физико-химические свойства порфиринов определяются главным образом наличием функциональных заместителей на периферии макрогетероцикла. Ключевая роль хлорофилла в естественном фотосинтезе привела исследователей к изучению порфиринов как компонентов органических солнечных элементов [15].

Для использования порфиринов во многих вышеперечисленных областях применения необходимо нанести тонкую пленку вещества на

проводящую подложку. Известны различные методы формирования тонких пленок порфиринов: вакуумная сублимация [16], спиновое покрытие [17], образование пленок методом Ленгмюра-Блоджетт [18], покрытие методом погружения [19], электрополимеризация. Преимущество метода электрополимеризации заключается в одношаговом синтезе полимеров и возможности контролировать толщину пленки, меняя параметры электролиза. Модификация электродных поверхностей проводящими полипорфиринами, полученными электрохимическим осаждением, позволяет получить намного более устойчивые покрытия, чем модифицированные адсорбированным слоем. Управлять электропроводящими свойствами полученных полипорфиринов можно путем химического или электрохимического окисления или восстановления (допирования).

В настоящей работе мы впервые представляем синтез и характеристики поли-5,10,15,20-тетракис(4-гидроксифенил)порфина, электрохимически осажденного из раствора этанола с использованием метода циклической вольтамперометрии. Мы показываем возможность изменения оптоэлектронных свойств полипорфириновой пленки электрохимическим методом. В представленной работе нами определены некоторые из молекулярных связей, соеди-

няющих порфириновые мономеры, и предложен механизм процесса полимеризации.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Изучение процесса электрохимической полимеризации и свойств полипорфириновой пленки осуществляли с использованием метода кварцевого микробаланса в потенциостатическом и потенциодинамическом режимах.

Электрохимические измерения, электрополимеризацию проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке. В качестве рабочего электрода использовали ИТО-электроды и кварцевые электроды-резонаторы, покрытые Pt. Электрохимические измерения совершали с помощью потенциостата SP-150 фирмы (Bio-Logic Science Instruments, France) и кварцевого микробаланса QCM922A (SEIKO EG & G, Japan). В качестве электрода сравнения использовали насыщенный каломельный электрод (н.к.э.). Противоеlectродом служила платиновая проволока. Электрополимеризацию проводили из свежеприготовленных растворов 5,10,15,20-тетраakis(4-гидроксифенил)порфина в этаноле с добавлением фонового электролита – тетрабутиламмония перхлората (0,02 моль/л). Концентрация порфирина 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 ИТО электроде записывали с помощью спектрофотометра Cary 50 (Varian, США).

Инфракрасные (ИК) спектры исследуемых соединений были получены на спектрометре Bruker Vertex 80 в области $4500\text{--}350\text{ см}^{-1}$ с разрешением $0,1\text{ см}^{-1}$ в таблетках спектрально чистого KBr.

Морфологию поверхности пленок изучали методом сканирующей электронной микроскопии с использованием микроскопа Hitachi TM4000 (Hitachi, Япония). Разрешение микроскопа 30 нм, ускоряющее напряжение – от 5 до 15 кВ, увеличение – от 10 до 100000. Микрофотографии поверхности полипорфириновых пленок получали при ускоряющем напряжении 10 кВ.

Полупроводниковые характеристики пленок оценивали на основании полученных характеристик электродного импеданса, используя подход Мотта-Шоттки [20–26]. Измерения электрохимического импеданса проводили в дегазированном водном растворе $0,5\text{ М КСl} + 0,001\text{ М К}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)$. Потенциал рабочего электрода изменяли с шагом 0,02 В, амплитуда

синусоидального измерительного напряжения составляла величину 10 мВ при частоте измерительного сигнала 1000 Гц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Осаждение полипорфириновых пленок поли-5,10,15,20-тетраakis(4-гидроксифенил)порфина проводили из раствора этанола в потенциодинамическом режиме с использованием метода циклической вольтамперометрии (ЦВА) (рис. 1а). Потенциал изменяли циклически в области положительных значений от 0 до +2 В, при этом на рабочем электроде образуется оптически прозрачная, золотистая полипорфириновая пленка. Образование полимеров на основе схожих по структуре порфирин-мономеров происходит по радикальному механизму [27–29]. Первый пик на ЦВА при осаждении 5,10,15,20-тетраakis(4-гидроксифенил)порфина, расположенный около +0,8 В, можно отнести к процессу окисления порфирин-мономера с образованием радикалов и началу электрополимеризации. Дальнейший рост тока при увеличении анодного потенциала можно связать с процессом нарастания цепи олигомера. Второй пик, расположенный около +1,2 В, можно отнести к завершению процесса электрополимеризации и обрыву олигомерной цепи.

Наибольший прирост массы пленки, определенный методом электрохимического кварцевого микробаланса, происходит в течение 1-го цикла потенциала (3,1 мкг) (рис. 1б). При дальнейшем циклическом изменении потенциала масса пленки уменьшается и к завершению 5-го цикла снижается на 0,5 мкг. С помощью сканирующего электронного микроскопа определена толщина пленки, для этого исследовали боковую поверхность электрода с осажденной пленкой. Толщина пленки составляет около 80 нм (рис. 2а). Поверхность поли- $\text{H}_2\text{T}(4\text{-OHPh})\text{P}$ гладкая, отчетливо просматриваются редкие трещины (рис. 2б).

Исходя из результатов, полученных методом кварцевого микробаланса, установлено, что наибольший прирост массы пленки происходит на чистой поверхности электрода. При дальнейшем осаждении пленки на электроде, покрытом полипорфирином, рост массы пленки прекращается.

ИК спектроскопия и электронные спектры применялись нами для установления химического состава пленок. Для записи электронных спектров поглощения полипорфириновые пленки осаждались на ИТО-электродах. Спектры получали для полипорфириновой пленки и мономера порфирина в растворе. Сохранение в спектре пленок характерного порфиринового пика Core свидетельствует о

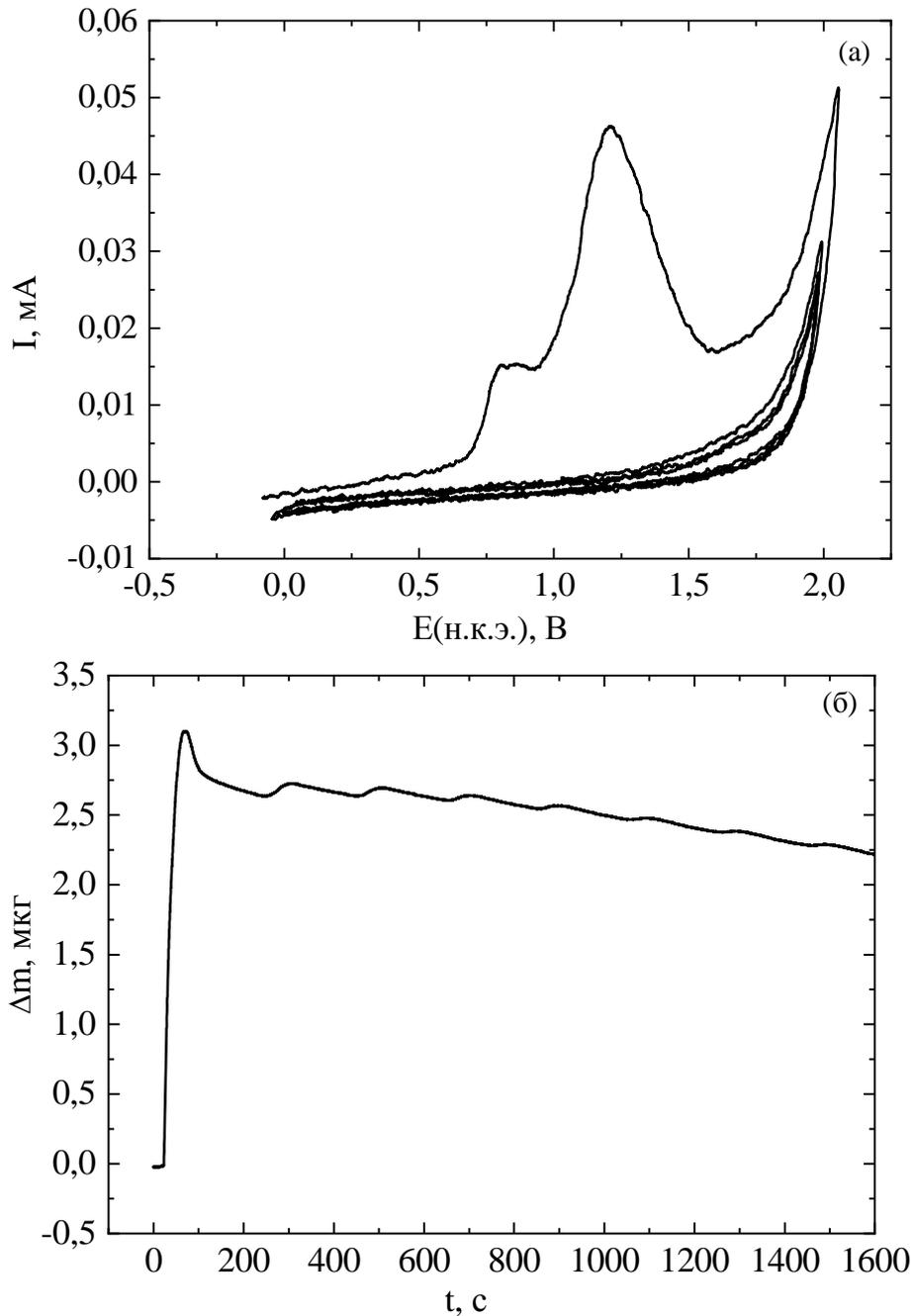


Рис. 1. ЦВА электроосаждения 5,10,15,20-тетракис(4-гидроксифенил)порфина в этаноле при скоростях развертки потенциала 20 мВ/с (а); изменение массы пленки в процессе электроосаждения в потенциодинамическом режиме (б).

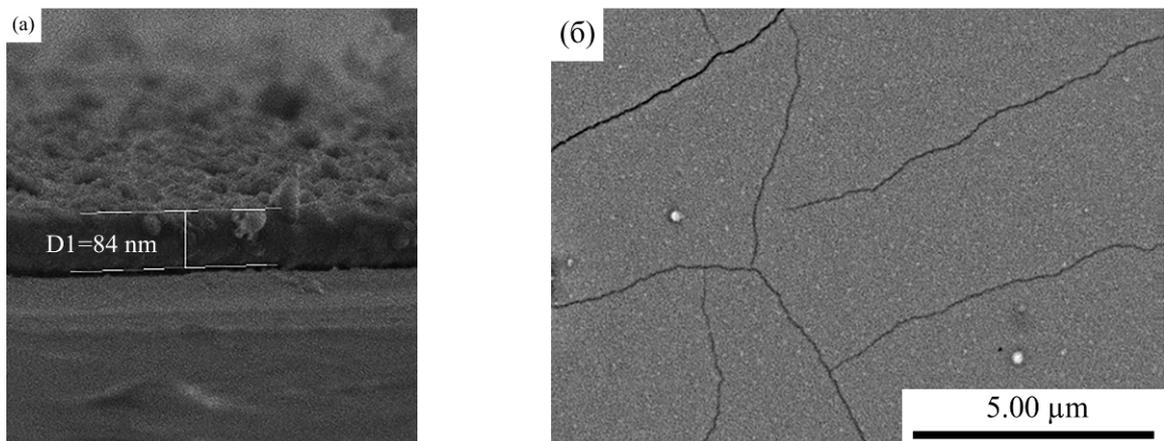


Рис. 2. СЭМ-изображение боковой поверхности электрода с нанесенной пленкой поли- $H_2T(4-OHPh)P$ (а); СЭМ-изображение поверхности электрода с нанесенной пленкой поли- $H_2T(4-OHPh)P$ (б).

том, что π -сопряженная платформа порфирина в процессе электрополимеризации не была затронута (рис. 3).

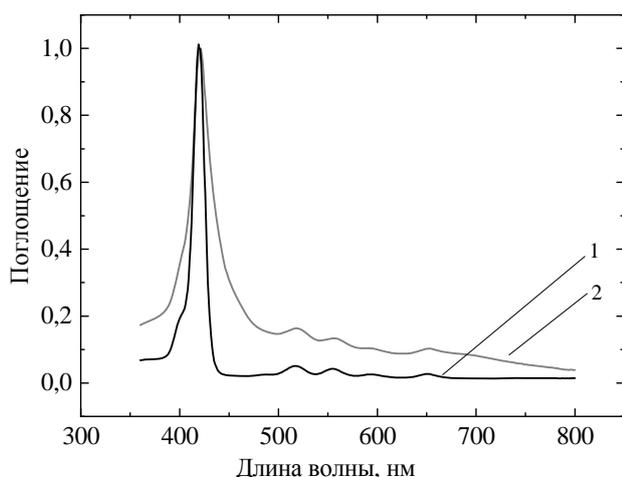


Рис. 3. Электронные спектры поглощения мономера порфирина в растворе (1) и полипорфириновой пленки поли- $\text{H}_2\text{T}(4\text{-OHPh})\text{P}$, осажденной на ГТО-электроде, (2).

Провести измерение ИК спектров пленок затруднительно из-за маленьких количеств веществ. Несмотря на это, для поли- $\text{H}_2\text{T}(4\text{-OHPh})\text{P}$ удалось записать ИК спектры. Исследуемое соединение счищали с электрода, перемешивали со спектрально чистым KBr и формировали таблетки. Полосы колебаний тетрапиррольного цикла пленок смещаются в область низких частот ($1475\text{--}1476\text{ см}^{-1}$ для пленки поли- $\text{H}_2\text{T}(4\text{-OHPh})\text{P}$ и 1484 см^{-1} для мономера) (рис. 4), что свидетельствует об увеличении эффективной массы заместителя [30]. В нашем случае увеличение эффективной массы заместителя происходит благодаря образованию полипорфирина через гидроксифенильный боковой заместитель. Это подтверждается изменениями в области $900\text{--}700\text{ см}^{-1}$: триплет с положением максимумов 848 , 824 и 798 см^{-1} , относящийся к внеплоскостным колебаниям связи C-H -фенильного заместителя, исчезает, вместо него в спектрах пленок появляются полосы с положением 884 , 842 и 802 см^{-1} . Спектры пленок, полученных из этанола, схожи со спектром мономера. В спектре осажденной пленки в области $1150\text{--}1050\text{ см}^{-1}$ присутствует ярко выраженная полоса валентных колебаний перхлорат иона (рис. 4а), которая также была обнаружена на всех спектрах полученных нами ранее пленок аминозамещенных тетрафенилпорфинов [31, 32]. Наличие этих полос показывает присутствие противоиона фоновой соли в составе полимера. О включении в состав пленок катионов фоновой соли свидетельствует появление в спектре пленки полос валентных колебаний C-H связей

алифатических углеводородов в области 2965 и 2878 см^{-1} (рис. 4б).

Ранее в нашей лаборатории были получены пленки поли- $\text{H}_2\text{T}(4\text{-OHPh})\text{P}$ из раствора в диметилсульфоксиде методом осаждения, инициированного супероксид анион-радикалом. Было сделано предположение, что формирование полимера происходит в результате разрыва OH связи в фенильном заместителе [33], что приводит к образованию феноксильного радикала и радикально-цепному механизму формирования полимерной цепи. Появление полосы 1123 см^{-1} говорит о формировании C-O-C связей [34–36].

Зафиксировать полосу около 1120 см^{-1} , которая говорит о формировании C-O-C связей [34–36], для пленок, полученных из раствора этанола с фоновой солью ТВАР, не удалось, так как в этой области частот расположен широкий пик валентных колебаний перхлорат иона [37, 38]. Для пленки, полученной с ТВАР, обнаружено только слабо выраженное плечо около 1112 см^{-1} . Несмотря 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 [39–41].

Дальнейшее окисление пленки поли- $\text{H}_2\text{T}(4\text{-OHPh})\text{P}$ осуществлялось и наблюдалось с использованием спектроэлектрохимического метода. Электронные спектры поглощения снимались в растворе фоновой соли (ТВАР) в этаноле при пошаговом изменении потенциала: от 0 до $+2\text{ В}$ и от $+2$ до 0 В с шагом 50 мВ . При изменении потенциала от 0 до $+2\text{ В}$ происходит постепенное изменение в электронных спектрах поглощения (рис. 5а). Интенсивность спектральных линий при наложении потенциала на систему увеличивается на 7% по сравнению со спектром полипорфирина при разомкнутой цепи. После достижения потенциала $+1,0\text{ В}$ интенсивность поглощения полосы Sore уменьшается быстрее с увеличением потенциала и при достижении $+1,5\text{ В}$ уменьшается приблизительно на 50% (рис. 5б). При достижении потенциала $+1,0\text{ В}$ появляются полосы при 460 и 703 нм . Поглощение при 520 нм сначала уменьшается до $+1,0\text{ В}$ и при достижении потенциала 1 В начинает увеличиваться и возвращается к исходному значению. При 562 и 595 нм интенсивность поглощения уменьшается приблизительно на 35% . Вид спектра, полученного при окислении пленки, соответствует полипорфиру в окисленном состоянии. Появившиеся полосы характерны для катионов $\text{H}_2\text{T}(4\text{-OHPh})\text{P}^{2+}$ [42] (рис. 5а).

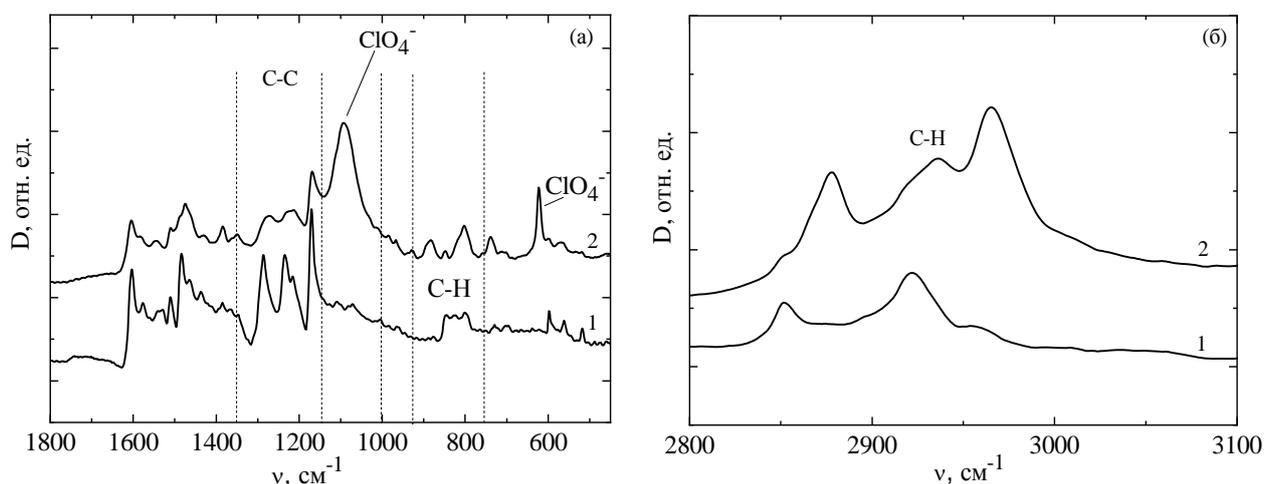


Рис. 4. ИК спектры: мономера $H_2T(4-OHPh)P$ (1), поли- $H_2T(4-OHPh)P$, электроосажденного из раствора этанола (2).

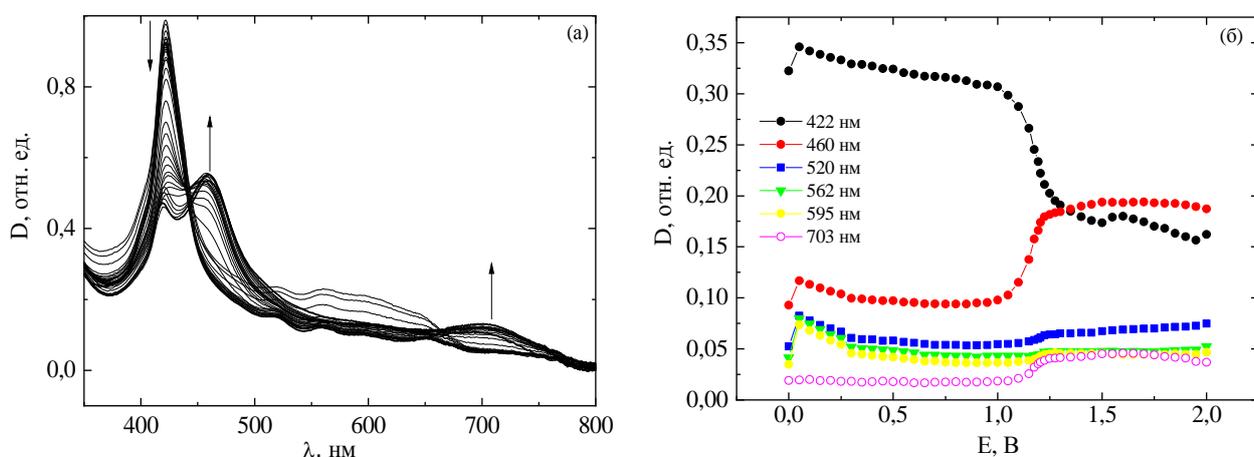


Рис. 5. Электронные спектры поглощения при окислении полипорфириновой пленки в этаноле с ТВАР от 0 до +2 В (а), изменение интенсивности поглощения пленки для выделенных длин волн при изменении потенциала от 0 до +2 В (б).

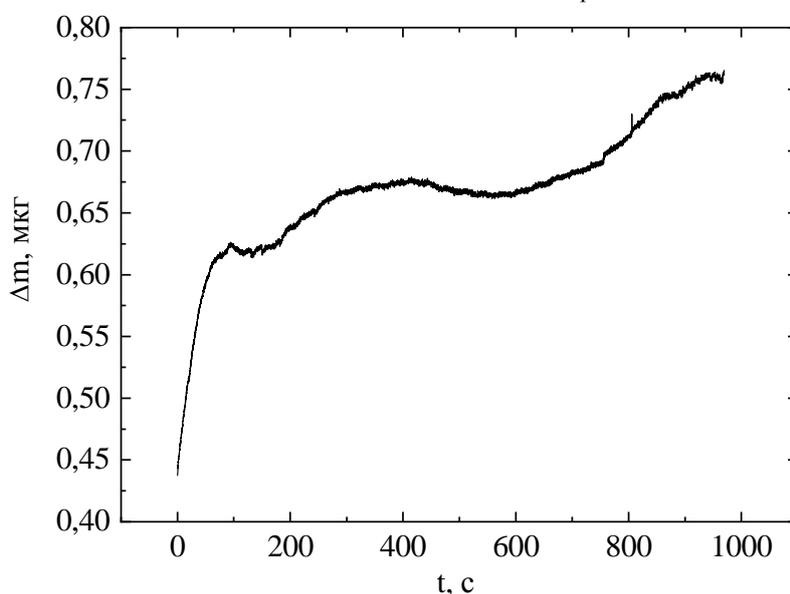


Рис. 6. Изменение массы пленки во времени при циклическом изменении потенциала в растворе фонового электролита в этаноле.

По данным электрохимического кварцевого микробаланса при циклическом изменении потенциала в растворе фонового электролита без мономера происходит увеличение массы пленки на 0,3 мкг, вероятнее всего, за счет насыщения пленки анионами фонового электролита (рис. 6).

Увеличение массы пленки на 0,5 мкг при длительном осаждении в потенциодинамическом режиме (рис. 16) также можно связать с насыщением пленки анионами фонового электролита и молекулами растворителя. Включение анионов фонового электролита в

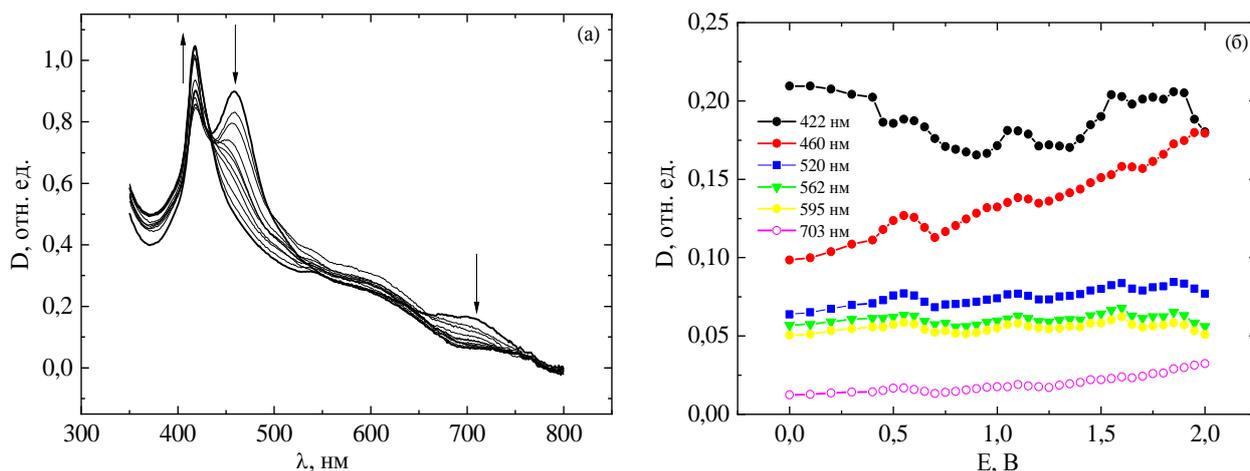


Рис. 7. Электронные спектры поглощения при восстановлении полипорфириновой пленки в этаноле с ТВАР от +2 до 0 В (а), изменение интенсивности поглощения пленки для выделенных длин волн при изменении потенциала от +2 до 0 В (б).

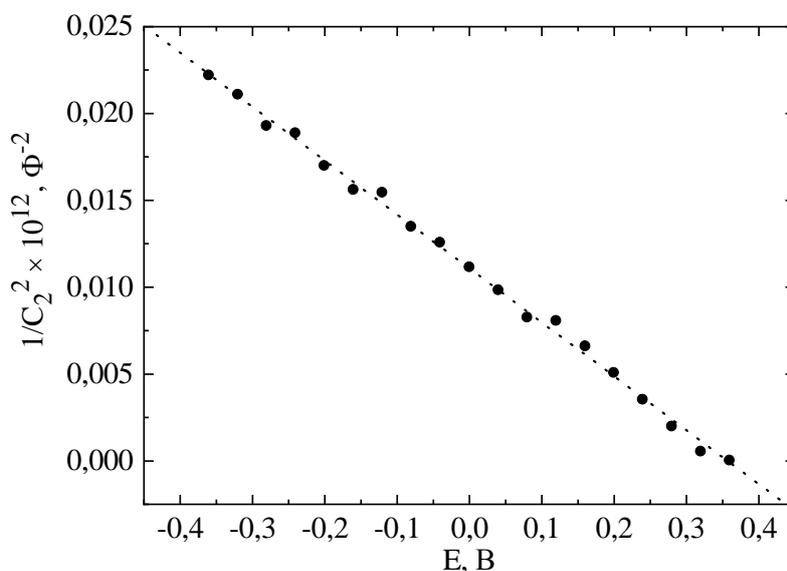


Рис. 8. Зависимость величины обратного квадрата емкости межфазной границы от потенциала рабочего электрода с полипорфириновой пленкой поли- $\text{H}_2\text{T}(4\text{-OHPh})\text{P}$.

полипорфирине подтверждается ИК спектрами (рис. 4).

Восстановление полипорфирина при изменении потенциала в обратную сторону (от +2 до 0 В) приводит к возрастанию интенсивности полосы C_{ore} на 13%, интенсивность поглощения при 460 нм уменьшается на 55%, при 703 нм – на 44% (рис. 7). Спектр пленки после восстановления приближается к спектру в исходном состоянии. Однако интенсивность полосы C_{ore} уменьшается на 66%.

Оценка полупроводниковых свойств пленок продемонстрирована в рамках подхода Мотта-Шоттки [26]. Для полученных пленок построены зависимости в координатах уравнения Шоттки (рис. 8). На рис. 8 приведен участок зависимости C^{-2} от E , который укладывается в модель Мотта-Шоттки. Для исследуемых пленок, полученных в разных режимах, наклон зависимости отрицательный, что свидетельствует о дырочной проводимости пленок (полупроводник p -типа).

В исследуемом интервале потенциалов проведена аппроксимация экспериментальной зависимости функцией вида $C^{-2} = a + bE$ с коэффициентом корреляции $R^2 = 0,997$. Рассчитаны параметры аппроксимирующей прямой: a и b . Экстраполяция зависимостей к нулевому значению ординат позволяет определить потенциал плоских зон E_{fb} полученных полупроводниковых пленок. Потенциал E_{fb} соответствует состоянию, при котором энергия зарядов внутри полупроводника равна энергии зарядов на его поверхности. При условии $E \geq E_{fb}$ возможен безактивационный перенос заряда через межфазную границу, что является благоприятным для применения материала в фото- и электрокаталитических приложениях. Значение потенциала плоских зон для поли- $\text{H}_2\text{T}(4\text{-OHPh})\text{P}$ составляет 0,33 В. Более низкий потенциал плоских зон расширяет область потенциалов безактивационного переноса заряда через межфазную границу. Это позволяет ожидать

большую эффективность в сенсорных и электрокаталитических приложениях для осажденных пленок.

ВЫВОДЫ

В области положительных значений потенциалов в процессе электроокисления из раствора этанола получены пленки поли-5,10,15,20-тетраakis(4-гидроксифенил)порфина. Наибольший прирост массы пленки происходит на чистой поверхности электрода. При дальнейшем осаждении пленки на электроде, покрытом полипорфирином, рост массы пленки прекращается. Толщина пленки составляет около 80 нм. Установлено, что электрополимеризация происходит через О-Н группу в фенильном заместителе с формированием С-О-С связей, при этом порфириновый макрогетероцикл не участвует в процессе электрополимеризации. Механизм полимеризации аналогичен полимеризации простых органических соединений. С использованием подхода Мотта-Шоттки определено, что пленки поли-Н₂T(4-ОНPh)P обладают дырочной проводимостью (полупроводник *p*-типа). Потенциал плоских зон составляет 0,33 В. Под действием положительных потенциалов в растворе фонового электролита проведено дополнительное окисление полипорфина с включением анионов фонового электролита в полипорфирин.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность компании ООО «Сайтегра» за проведение исследований на сканирующем электронном микроскопе.

ЛИТЕРАТУРА

- Imahori H., Fukuzumi S. *Adv Funct Mater.* 2004, **14**(6), 525–536.
- Shen Y., Liu J., Jiang J., Liu B., Dong S. *Electroanalysis.* 2002, **14**(22), 1557–1563.
- Носков А.В., Тесакова М.В., Попов И.А., Парфенюк В.И. *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология.* 2011, **54**(12), 51–54.
- Ureta-Zanartu M.S., Alarcon A., Berrios C., Cardenas-Jiron G.I. et al. *J Electroanal Chem.* 2005, **580**(1), 94–104.
- Tesakova M.V., Lutovac M., Parfenyuk V.I. *J Porphyr Phthalocya.* 2018, **22**, 1047–1053.
- Ureta-Zañartu M.S., Berrios C., Pavez J., Zagal J. et al. *J Electroanal Chem.* 2003, **553**, 147–156.
- Ozoemena K.I., Nyokong T. *Talanta.* 2005, **67**(1), 162–168.
- Tesakova M.V., Noskov A.V., Parfenyuk V.I., Bazanov M.I. et al. *Russ J Phys Chem A.* 2012, **86**(1), 9–13.
- Kimura M., Yamaguchi Y., Koyama T., Hanabusa K. et al. *J Porphyr Phthalocya.* 1997, **1**, 309–313.
- Тесакова М.В., Парфенюк В.И. *Гальванотехника и обработка поверхности.* 2019, **27**(4), 19–27.
- Bedioui F., Trevin S., Devynck J., Lantoin F. et al. *Biosens Bioelectron.* 1997, **12**(3), 205–212.
- Pontie M., Lecture H., Bedioui F. *Sens Actuators B.* 1999, **56**(1–2), 1–5.
- Mills A., Lepre A. *Anal Chem.* 1997, **69**(22), 4653–4659.
- Ed. Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R. *The Porphyrin Handbook. Vol. 6. Applications: Past, Present and Future.* San Diego: Academic Press, 2000.
- Savenije T.J., Koehorst R.B.M., Schaafsma T.J. *Chem Phys Lett.* 1995, **244**(5–6), 363–370.
- Harima Y., Miyatake M., Yamashita K. *Chem Phys Lett.* 1992, **200**(3), 263–266.
- Gregg B.A., Kim Y.I. *J. Phys Chem.* 1994, **98**(9), 2412–2417.
- Kroon J.M., Schenkels P.S., Van Dijk M., Sudhölter E.J.R. *J Mater Chem.* 1995, **5**(9), 1309–1316.
- Ramachandriah G., Bedioui F., Devynck J., Serrar M. et al. *J Electroanal Chem.* 1991, **319**(1–2), 395–402.
- McCann J.F., Badwal S.P.S. *J Electrochem Soc.* 1982, **129**(3), 551–559.
- Nogami G. *J Electrochem Soc.* 1986, **133**(3), 525–531.
- Dean M.H., Stimming U. *J Phys Chem.* 1989, **93**(24), 8053–8059.
- Bisquert J., Fabregat-Santiago F., Mora-Sero I., Garcia-Belmonte G. et al. *InorgChim Acta.* 2008, **361**(3), 684–698.
- Iqbal A., Hossain Md.S., Bevan K.H. *Phys Chem Chem Phys.* 2016, **18**(42), 29466–29477.
- Gelderman K., Lee L., Donne S.W. *J Chem Educ.* 2007, **84**(4), 685–688.
- Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I., Koifman O.I. *Mendeleev Commun.* 2019, **29**(3), 309–311.
- Tesakova M.V., Sheinin V.B., Parfenyuk V.I. *Russ J Phys Chem A.* 2014, **88**(2), 325–330.
- Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Tesakova M.V., Semeikin A.S. et al. *J Porphyr Phthalocya.* 2017, **21**, 555–567.
- Tesakova M.V., Popov I.A., Parfenyuk V.I. *Russ J Electrochem.* 2014, **50**(6), 517–522.
- Mason S.F. *J Chem Soc.* 1958, 976–982.

31. Tesakova M.V., Semeikin A.S., Parfenyuk V.I. *J Porphyr Phthalocya.* 2016, **20**, 793–803.
32. Tesakova M.V., Balmasov A.V., Parfenyuk V.I. *Inorg Mater Appl Res.* 2019, **10**(5), 1164–1170.
33. Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I. *J Electroanal Chem.* 2016, **772**, 80–88.
34. Socrates G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts* John. Wiley & Sons, 2004. 347 p.
35. Mohan J. *Organic Spectroscopy: Principles and Applications.* CRC Press, 2004. 548 p.
36. Smith B.C. *Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach.* CRC Press, 2018. 288 p.
37. Pejov L., Petrusovski V.M. *J Phys Chem Solids.* 2002, **63**(10), 1873–1881.
38. Zapata F., García-Ruiz C. *Spectrochim Acta A.* 2018, **189**, 535–542.
39. Samet Y., Kraiem D., Abdelhédi R. *Prog Org Coat.* 2010, **69**, 335–343.
40. 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, in *Electropolymerization*, Dr. Ewa Schab-Balcerzak (Ed.), InTechOpen, 2011, p. 21–52.
41. Kiss L., Bósz D., Kovács F., Li H., Nagy G., Kunsági-Máté S. *Polym Bull.* 2019, **76**, 5849–5864.
42. Luca G.De, Romeo A., Scolaro L.M. *J Phys Chem. B.* 2006, **110**(29), 14135–14141.

Summary

Hydroxy-substituted tetraphenylporphyrin was oxidatively electropolymerized from solutions in ethanol. The process of electropolymerization was carried out and studied using cyclic voltammetry, absorption spectroscopy, and electrochemical quartz microbalance. The results of the IR spectra and electronic absorption spectra show that, during the deposition from ethanol, the polymer is formed through the OH group in the phenyl substituent with the formation of C-O-C bonds. The mechanism of polyporphyrin formation is similar to the polymerization of simple organic compounds. The surface of the polyporphyrin film is smooth, the film thickness is about 80 nm. Using the Mott-Schottky approach, it was determined that the films have the hole conductivity (*p*-type semiconductor). The flat-band potential for poly-5,10,15,20-tetrakis (4-hydroxyphenyl) porphyrin is 0.33 V. Under the action of positive potentials in the supporting electrolyte solution, the film was further oxidized with the inclusion of supporting electrolyte anions in polyporphyrin.

Keywords: electropolymerization, 5,10,15,20-tetrakis (4-hydroxyphenyl) porphyrin, polyporphyrins, *p*-type conductivity, electrochemical oxidation