

**ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И ЭЛЕКТРОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА  
ПОЛИПОРФИРИНОВЫХ ПЛЕНОК  
НА ОСНОВЕ Zn-ТЕТРАКИС(3-(ГИДРОКСИФЕНИЛ)ПОРФИРИНА**

**Ю.А. Филимонова, С.А. Чуловская, С.М. Кузьмин, В.И. Парфенюк**

Юлия Александровна Филимонова (ORCID 0000-0003-2900-0920)\*, Светлана Альбертовна Чуловская (ORCID 0000-0003-4069-7335), Сергей Михайлович Кузьмин (ORCID 0000-0002-5197-5479), Владимир Иванович Парфенюк (ORCID 0000-0003-3747-5416)

Лаборатория «Новые материалы на основе макроциклических соединений», Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045

E-mail: allergia@inbox.ru\*, chulovskaya@yandex.ru, smk@isc-ras.ru, vip@isc-ras.ru

*В настоящей работе представлены результаты электрохимического осаждения и окислительно-восстановительного поведения полипорфириновых пленок на основе Zn(II) тетракис(3-(гидроксифенил)порфирина (ZnT(3-OHPh)P). Показано, что метод иницированного супероксид анион-радикалом электрохимического осаждения может быть применен для формирования пленок на основе ZnT(3-OHPh)P. Определены области потенциалов, при которых происходит электрохимическое осаждение поли-ZnT(3-OHPh)P на ITO электродах. Толщина полученных пленок на основе ZnT(3-OHPh)P определена методом атомно-силовой микроскопии и составляет порядка 90 нм. Представленные результаты исследования электронных спектров поглощения пленок на основе ZnT(3-OHPh)P показали, что при электрохимическом осаждении не происходит разрушения тетрапиррольного макроцикла. В работе представлены результаты рамановской спектроскопии, которые подтверждают, что основной причиной связывания молекул гидроксифенилпорфиринов в полипорфириновой плёнке является образование C–O–C мостиков между боковыми заместителями. Спектроэлектрохимическим методом исследованы окислительно-восстановительные процессы в поли-ZnT(3-OHPh)P. Электрохромные отклики пленок на основе ZnT(3-OHPh)P определены в широком диапазоне потенциалов. Процесс электровосстановления приводит к уменьшению и смещению в коротковолновую область полосы Core. Электроокисление плёнок на основе ZnT(3-OHPh)P приводит к уменьшению интенсивности полосы Core и исчезновению Q-полос. Показано, что наблюдаемые спектральные изменения хорошо согласуются с известными литературными данными и указывают на локализацию избыточного отрицательного или положительного зарядов на макроцикле. За счёт изменения своих оптических свойств в зависимости от приложенного напряжения пленки на основе ZnT(3-OHPh)P можно рекомендовать в качестве перспективного электрохромного покрытия.*

**Ключевые слова:** электрохимическое осаждение, гидроксифенилпорфирины, электрохромное покрытие

**FORMATION FEATURES AND ELECTROCHROMIC PROPERTIES  
OF POLYPORPHYRIN FILMS BASED ON Zn-TETRAKIS(3-(HYDROXYPHENYL)PORPHYRIN**

**Yu.A. Filimonova, S.A. Chulovskaya, S.M. Kuzmin, V.I. Parfenyuk**

Yuliya A. Filimonova (ORCID 0000-0003-2900-0920)\*, Svetlana A. Chulovskaya (ORCID 0000-0003-4069-7335), Sergey M. Kuzmin (ORCID 0000-0002-5197-5479), Vladimir I. Parfenyuk (ORCID 0000-0003-3747-5416)

Laboratory "New materials based on macrocyclic compounds", G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the RAS, Akademicheskaya st., 1, Ivanovo, 153045, Russia

E-mail: allergia@inbox.ru\*, chulovskaya@yandex.ru, smk@isc-ras.ru, vip@isc-ras.ru

*This paper presents the results of electrochemical deposition and the redox behavior of polyporphyrin films based on Zn(II) tetrakis(3-(hydroxyphenyl)porphyrin (ZnT(3-OHPh)P). It has been shown that electrochemical deposition initiated by superoxide anion-radical can be used to form films based on ZnT(3-OHPh)P. The potential ranges at which the electrochemical deposition of poly-ZnT(3-OHPh)P occurs on ITO electrodes were determined. The thickness of the obtained films based on ZnT(3-OHPh)P was determined by atomic force microscopy (AFM) and is about 90 nm. The presented results of studying the electronic absorption spectra of films based on ZnT(3-OHPh)P showed that the tetrapyrrole macrocycle is not destroyed during electrochemical deposition. The paper presents the results of Raman spectroscopy, which confirm that the main reason for the binding of hydroxyphenylporphyrin molecules in a polyporphyrin film is the formation of C–O–C bridges between side substituents. The redox processes in poly-ZnT(3-OHPh)P were studied by the spectroelectrochemical method. Electrochromic responses of films based on ZnT(3-OHPh)P have been determined in a wide range of potentials. Process of electroreduction leads to a decrease and a shift to the short-wavelength region of the Soret band. Electrooxidation of films based on ZnT(3-OHPh)P leads to a decrease in the intensity of the Soret band and the disappearance of the Q bands. It is shown that the observed spectral changes are in good agreement with the known literature data and indicate the localization of excess negative or positive charges on the macrocycle. Due to the change in their optical properties depending on the applied voltage, films based on ZnT(3-OHPh)P can be recommended as a promising electrochromic coating.*

**Key words:** electrochemical deposition, hydroxyphenyl porphyrins, electrochromic covering

**Для цитирования:**

Филимонова Ю.А., Чуловская С.А., Кузьмин С.М., Парфенюк В.И. Особенности формирования и электрохромные свойства полипорфириновых пленок на основе Zn-тетраakis(3-(гидроксифенил)порфирина. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 4. С. 35–42. DOI: 10.6060/ivkkt.20236604.6796.

**For citation:**

Filimonova Yu.A., Chulovskaya S.A., Kuzmin S.M., Parfenyuk V.I. Formation features and electrochromic properties of polyporphyrin films based on Zn-tetrakis(3-(hydroxyphenyl)porphyrin. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 4. P. 35–42. DOI: 10.6060/ivkkt.20236604.6796.

## ВВЕДЕНИЕ

В последнее время большой интерес направлен на исследование соединений порфиринового ряда. Порфирины и производные порфиринов являются важными функциональными молекулами и классом органических хромофоров [1]. По сравнению с мономером порфирина материалы на их основе имеют заметные преимущества в том, что могут значительно улучшать функциональные возможности, расширяя область их применения [2–4]. Благодаря уникальным оптическим свойствам материалы на основе порфиринов нашли применение в качестве фотосенсибилизаторов [5, 6], органических солнечных элементов [7] и в функциональных устройствах [2]. Разработка способов осаждения полипорфириновых материалов и получение информации об их свойствах имеет принципиальное значение для практического применения.

Проведенные нами ранее [8–11] исследования показали, что замещенные тетрафенилпорфирины могут образовывать пленку на поверхности рабочего электрода в насыщенных кислородом растворах диметилсульфоксида (ДМСО). Было установлено, что пленки, полученные методом

инициированного супероксидом электрохимического осаждения, обладают полупроводниковыми свойствами и могут применяться как компоненты защитного органического покрытия и использоваться в качестве электрокатализаторов в реакции восстановления молекулярного кислорода.

В настоящей работе получены полипорфириновые пленки на основе Zn-тетраakis(3-(гидроксифенил)порфирина методом инициированного супероксид анион-радикалом электрохимического осаждения. Исследованы спектральные и электрохромные свойства полипорфириновых пленок, методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) охарактеризована их толщина. Методом Рамановской спектроскопии определен тип связывания порфиринов в полимере.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Осаждение пленок проводили из растворов ZnT(3-OHPh)P с концентрацией  $1 \cdot 10^{-3}$  М в диметилсульфоксиде (ДМСО > 99,5%, Aldrich). В качестве фонового электролита использовали 0,02 М тетрабутиламмония перхлорат (ТБАП > 98,0, Aldrich). Растворы порфиринов готовили весовым методом («Sartorius» ME215S).

### Синтез Zn(II) 5,10,15,20-тетракис(3-гидроксифенил)порфина

Металлокомплекс ZnT(3-ОНPh)P синтезирован по известной методике [12, 13]. Для получения Zn(II)5,10,15,20-тетракис(3-гидроксифенил)порфина смесь 0,10 г (0,15 ммоль) 5,10,15,20-тетракис(3-гидроксифенил)порфина и 0,10 г (0,46 ммоль) ацетата цинка дигидрата в 10 мл ДМФА кипятили 1 ч, затем выливали в воду и осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали на воздухе при 70 °С. Осадок растворяли в этилацетате и хроматографировали на силикагеле, элюируя этилацетатом. Элюат упаривали и комплекс осаждали петролейным эфиром, отфильтровывали, промывали и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Выход 60 мг (54%). ЭСП  $\lambda_{\max}$ , нм ( $\epsilon \cdot 10^{-3}$ ): 595 (7,1); 556 (16,2); 422 (425,7) (метанол); 595, 554, 424 (хлороформ). Rf: 0,19 (смесь бензола и метанола в соотношении 10:1) (силуфол). Структура синтезированного порфирина представлена на рис. 1.

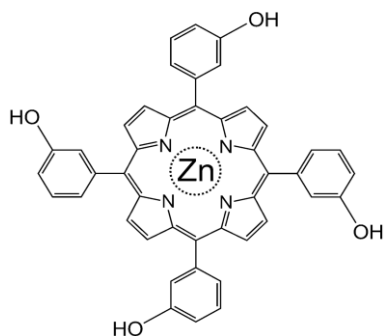


Рис. 1. Структурная формула ZnT(3-ОНPh)P  
Fig. 1. Structural formula of ZnT(3-ОНPh)P

Формирование пленок проводили методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) на потенциостате SP-150 (Bio-Logic Science Instruments, France) в трехэлектродной электрохимической ячейке. В качестве рабочего электрода использовали слой оксида индия-олова (ITO), нанесенный на стеклянную пластину. Потенциал рабочего электрода задавали относительно каломельного (Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Cl<sup>-</sup> (1 M LiCl)) электрода сравнения, используя капилляр Лuggина. Вспомогательным электродом служил диск из платинированной платины диаметром 25 мм. Погрешность измерений на потенциостате составляет  $\pm 0,004\%$  от измеряемой величины. Разрешение по напряжению: 5 мкВ в диапазоне 200 мВ.

Исследования поверхностных свойств полипорфириновых пленок выполняли на микроскопе Solver-47-Pro (НТ-МДТ, Россия). Обработка изображений проведена с помощью программного обеспечения Nova RC. Разрешающая способность

данного метода составляет примерно 0,10-1 нм по горизонтали и 0,01 нм по вертикали.

Рамановские спектры получены на микроскопе InVia Basic (Renishaw, UK), оснащенном оптическим объективом с увеличением 50х. Спектры, имеющие спектральное разрешение 2 см<sup>-1</sup>, записаны с использованием 532 нм лазера мощностью 100 мВт. Чтобы образцы не горели, использовали 0,1% мощности лазера и дефокусировку 50%. Время сбора сигнала 1 с (exposure time), количество накоплений – 200 (accumulation). Обработка спектров проводилась в программе WiRE 4.1 (Renishaw, UK).

Для спектроскопических исследований полипорфириновых пленок использовали кварцевую кювету, заполненную ацетонитрилом в качестве иммерсионной среды, содержащим 0,02 М ТБАП. Потенциал рабочего электрода, в качестве которого служила полипорфириновая пленка, осажденная на ITO, задавали относительно Ag/Ag<sup>+</sup> квазиэлектрода сравнения. Вспомогательным электродом служила платиновая проволока. Значения потенциала рабочего электрода изменяли с шагом 0,1 В ступенчато. При заданном потенциале записывали спектр поглощения пленки в диапазоне 350-800 нм на спектрометре Cary 50 (Varian, USA) через 100 с потенциостатической поляризации рабочего электрода.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом циклической вольтамперометрии исследован процесс формирования пленки на основе ZnT(3-ОНPh)P (рис. 2) при 20-кратном циклировании потенциала. На циклической вольтамперограмме в насыщенных кислородом растворах металлокомплекса порфирина в ДМСО на ITO-электроде при потенциалах отрицательнее  $-0,70$  В наблюдается интенсивный необратимый пик электровосстановления кислорода, что свидетельствует об эффективном взаимодействии между супероксидом и исследуемым порфирином. При многократном циклировании потенциала в насыщенных кислородом растворах порфирина происходит изменение ЦВА кривых от цикла к циклу, что связано с формированием полипорфириновой пленки на поверхности рабочего электрода [14, 15].

В положительной области наблюдаются пики электроокисления продуктов электрохимического процесса. ЦВА кривые 1-го цикла ZnT(3-ОНPh)P существенно отличаются от последующих, что говорит о значительном изменении характеристик поверхности ITO для данных порфиринов именно в первом цикле.

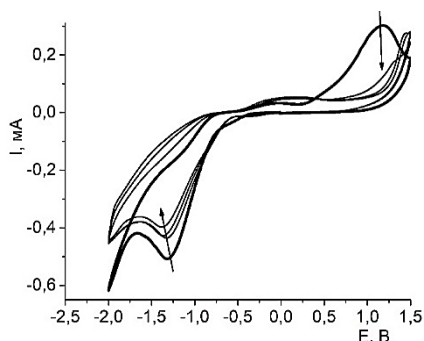


Рис. 2. ЦВА процесса осаждения пленки из раствора  $10^{-3}$  М ZnT(3-ОНPh)P в ДМСО на ИТО-электроде. Скорость сканирования потенциала 20 мВ/сек. Представлены циклы: 1, 2, 5, 10, 15

Fig. 2. CV of film deposition from a solution of  $10^{-3}$  M ZnT(3-OHPh)P in DMSO on an ITO electrode. The scan rate is 20 mV/s. Presented cycles: 1, 2, 5, 10, 15

В электронных спектрах поли-ZnT(3-ОНPh)P (рис. 3 а, кр. 2) наблюдаются две основные области поглощения: интенсивная полоса Sore в области 433 нм и относительно слабые Q-полосы в области 562 и 603 нм. Наличие этих полос указывает на сохранение как структуры порфиринового макроцикла в процессе электрополимеризации, так и на сохранение металлокомплекса в осажденной пленке. При формировании полипорфириновой пленки полоса поглощения Sore уширяется, максимум полосы сдвигается в длинноволновую область на 5-7 нм, что характерно для порфиринов в полимеризованном состоянии с сохраненной структурой порфиринового ядра [16].

Также были получены рамановские спектры ZnT(3-ОНPh)P (рис. 3 б), которые находятся в хорошем согласии с известными литературными данными [17-19]. Положение колебаний тетрапиррольного цикла в спектре поли-ZnT(3-ОНPh)P (рис. 3 б, кр. 2) смещается в область более низких частот, что свидетельствует об увеличении эффективной массы заместителя [20]. Предположительно это происходит благодаря формированию порфиринового полимера. Ранее [21, 22] нами было показано, что образование полимера происходит преимущественно благодаря С-О-С мостикам, образованным между боковыми заместителями. Это также подтверждается рамановскими спектрами за счет наличия в спектре поли-ZnT(3-ОНPh)P достаточно интенсивных пиков в области 1033 и 1067  $\text{cm}^{-1}$  [20].

Оценка толщины пленок на основе ZnT(3-ОНPh)P проведена в рамках метода атомно-силовой микроскопии. Часть поверхности пленки, полученной в результате 20-кратного циклирования потенциала, удаляли с подложки при помощи мик-

порезака. Получившийся профиль позволяет наблюдать ступеньку, высота которой соответствует толщине пленки. Анализ образовавшейся ступеньки (рис. 4) показывает, что при осаждении из насыщенных кислородом растворов порфирина формируется поли-ZnT(3-ОНPh)P толщиной около 90 нм.

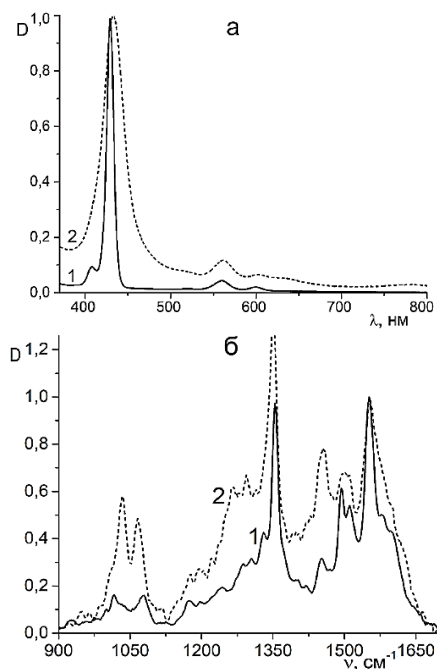


Рис. 3. Электронные спектры поглощения ZnT(3-ОНPh)P (а). Цифрами обозначены: спектр прекурсора в ДМСО (1); спектр плёнки на ИТО-электроде (2). Спектры пленок получены при использовании ДМСО в качестве иммерсионной среды. Рамановские спектры (б) исходного порфирина (1) и поли-ZnT(3-ОНPh)P (2)

Fig. 3. UV-Vis spectra of ZnT(3-OHPh)P (a). The numbers indicate: precursor in DMSO (1); spectrum of the film on an ITO electrode (2). The spectra of the films were obtained using DMSO as an immersion medium. Raman spectra (b) of initial porphyrin (1) and poly-ZnT(3-OHPh)P (2)

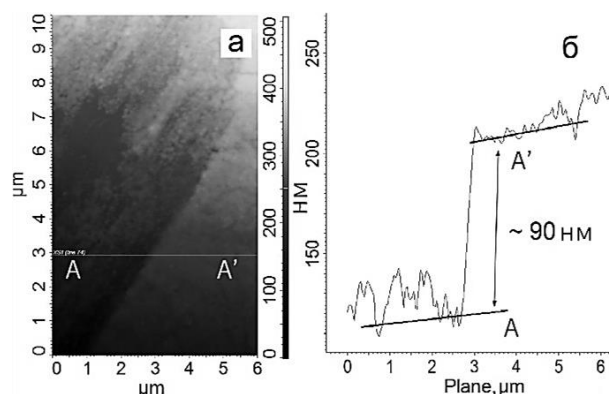


Рис. 4. АСМ изображение сформированной ступеньки между осажденной на подложке поли-ZnT(3-ОНPh)P и чистой подложкой (а); профиль высот по линии AA' (б)

Fig. 4. AFM image of the step formed between the poly-ZnT(3-OHPh)P deposited on the substrate and the clean substrate (a); elevation profile along line AA' (b)

На рис. 5 представлены спектроэлектрохимические исследования пленок на основе ZnT(3-ОНPh)P. Спектры поглощения пленок на поверхности ИТО-электрода регистрировали при приложенном потенциале, который изменяли ступенчато с шагом 0,1 В. При варьировании потенциала изменяется интенсивность полосы Соре, что использовалось для определения области спектральных изменений полученных пленок. Как следует из полученных данных, интенсивность полосы Соре снижается (рис. 5 а) как при электрохимическом окислении пленки, так и при ее восстановлении. Области потенциалов, в которых спектральные отклики исходной пленки изменяются незначительно, составили от  $-0,25$  до  $+0,20$  В.

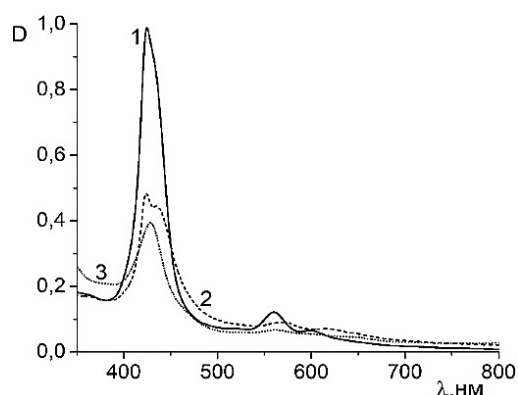


Рис. 5. Спектры поли-ZnT(3-ОНPh)P (а): начальное состояние (1), восстановленная форма (2), окисленная форма (3); Относительно Ag/Ag<sup>+</sup> электрода  
Fig. 5. UV-Vis spectra of poly-ZnT(3-ОНPh)P (а): initial state (1), reduced form (2), oxidized form (3); relative to Ag/Ag<sup>+</sup> electrode

Согласно полученным данным, спектры поли-ZnT(3-ОНPh)P аналогичны спектрам мономеров порфиринов. Поэтому ожидалось, что спектральные изменения пленок при электрохимическом редокс воздействии могут быть похожими на изменения спектров индивидуальных порфиринов. Спектральные характеристики поли-ZnT(3-ОНPh)P в нейтральном, окисленном и восстановленном состояниях обобщены в таблице.

При электровосстановлении поли-ZnT(3-ОНPh)P происходит постепенное снижение интенсивности полосы Соре и сдвиг максимума пика в длинноволновую область. Такие изменения характерны в случае появления отрицательного заряда на макроцикле, что хорошо согласуется с приведенными в литературе данными по депротонированию порфирина [23]. При этом электроокисление пленок приводит к появлению избыточного положительного заряда. Избыточный положительный

заряд на макроцикле возникает в результате протонирования порфирина [24-27] или в результате образования комплексов с переносом заряда [28]. Согласно литературным данным, присутствие на макроцикле избыточного положительного заряда приводит к исчезновению Q-полос и возникновению пиков в области 450-490 и 650-800 нм.

Наблюдаемый характер изменения спектров поли-ZnT(3-ОНPh)P типичен для многих исследованных нами ранее полипорфиринов [29, 30] и указывает на изменение зарядового состояния макроцикла в порфириновом полимере, полученном методом иницированного супероксид анион-радикалом электрохимического осаждения.

Таблица

Положение и интенсивность полос поглощения поли-ZnT(3-ОНPh)P в нейтральном, окисленном и восстановленном состояниях

Table. Position and intensity of poly-ZnT(3-ОНPh)P absorption bands in the neutral, oxidized, and reduced states

|   | Sore<br>λ, нм<br>(D) |               | Q <sub>2</sub><br>λ, нм<br>(D) | Q <sub>1</sub><br>λ, нм<br>(D) |
|---|----------------------|---------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Исходная пленка                             | 424<br>(1,0)         | -             | 560<br>(0,12)                  | 599<br>(0,07)                  |
| Пленка в восстановленном состоянии (-1,2 В) | 424<br>(0,48)        | 435<br>(0,44) | 569<br>(0,09)                  | 615<br>(0,07)                  |
| Пленка в окисленном состоянии (+1,2 В)      | 428<br>(0,40)        | -             | 562<br>(0,07)                  | 600<br>(0,05)                  |

## ВЫВОДЫ

Рассмотрен процесс формирования пленки на основе Zn-тетраakis(3-(гидроксифенил)порфирина в насыщенных кислородом растворах ДМСО. Для пленок на основе ZnT(3-ОНPh)P определены области потенциалов электрохимического осаждения. Методом рамановской спектроскопии показано, что основным типом связывания порфиринового полимера являются С-О-С мостики, образованные между боковыми заместителями. Результаты исследования методом АСМ позволили оценить толщину пленки (порядка 90 нм). По данным спектроэлектрохимического исследования наблюдаемые спектральные отклики поли-ZnT(3-ОНPh)P указывают на локализацию избыточного отрицательного или положительного заряда на макроцикле. Можно предположить, что электрохромные свойства полученных пленок перспективны для ряда практических приложений, таких как создание сенсоров и устройств преобразования света.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность проф., д.х.н. А.С. Семейкину (ИГХТУ) за предоставление объектов исследования. Исследования морфологии поверхности проведены на оборудовании центра коллективного пользования “Верхне-Волжский региональный центр физико-химических исследований” (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors are grateful to Prof., Dr. Sc. A.S. Semeikin (ISUCT) for providing the objects of study. Surface morphology studies were carried out using the equipment of the Upper Volga Regional Center for Physical and Chemical Research (Federal State Budgetary Institution of Science, G.A. Krestov Institute of Chemistry of Solutions, RAS, Ivanovo).

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

### ЛИТЕРАТУРА

1. **Obraztsov I., Kutner W., D'Souza F.** Evolution of molecular design of porphyrin chromophores for photovoltaic materials of superior light-to-electricity conversion efficiency. *Sol. RRL*. 2017. V. 1. N 2. P. 1600002. DOI: 10.1002/solr.201600002.
2. **Tian J., Zhang W.** Synthesis, self-assembly and applications of functional polymers based on porphyrins. *Prog. Polym. Sci.* 2019. V. 95. P. 65-117. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2019.05.002.
3. **Парфенюк В.И., Коифман О.И.** Макрогетероциклические соединения – ключевое звено в создании новых функциональных материалов и молекулярных устройств. *Макрогетероциклы*. 2020. Т. 13. № 4. С. 373-378. DOI: 10.6060/mhc200814k.
4. **Клетиков С.С., Тесакова М.В., Кулагин В.Р., Парфенюк В.И.** Оценка антиоксидантных свойств 5,10,15,20-тетракис(4-гидрокси-фенил)порфина на основе электрохимических и биологических исследований. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 3. С. 57-63. DOI: 10.6060/ivkkt.20196203.5869.
5. **Kolesnikov I.E., Kurochkin M.A., Meshkov I.N., Akasov R.A., Kalinichev A.A., Kolesnikov E.Yu., Gorbunova Y.G., Lähderanta E.** Water-soluble multimode fluorescent thermometers based on porphyrins photosensitizers. *Mater. Des.* 2021. V. 203. P. 109613. DOI: 10.1016/j.matdes.2021.109613.
6. **Zhang Q., He J., Yu W., Li Y., Liu Z., Zhou B. Liu Y.** A promising anticancer drug: a photosensitizer based on the porphyrin skeleton. *RSC Med. Chem.* 2020. V. 11. P. 427. DOI:10.1039/C9MD00558G.
7. **Gao K., Kan Y., Chen X., Liu F., Kan B., Nian L., Wan X., Chen Y., Peng X., Russell T.P., Cao Y., Jen A.K-Y.** Low-bandgap porphyrins for highly efficient organic solar cells: materials, morphology, and applications. *Adv. Mater.* 2020. V. 32. P. 1906129. DOI: 10.1002/adma.201906129.
8. **Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I., Koifman O.I.** Superoxide-assisted electrochemical deposition of semiconductor poly-hydroxyphenyl porphyrin films. *Mendeleev Commun.* 2019. V. 29. P. 309-311. DOI: 10.1016/j.mencom.2019.05.023.
9. **Тесакова М.В., Викола Л.К., Кузьмин С.М., Парфенюк В.И.** Композитные полипорфириновые пленки на основе металлокомплексов 5,10,15,20-тетракис(3-аминофенил)порфина для электрокаталитического восстановления кислорода. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 5. С. 58-67. DOI: 10.6060/ivkkt.20226505.6554.

### REFERENCES

1. **Obraztsov I., Kutner W., D'Souza F.** Evolution of molecular design of porphyrin chromophores for photovoltaic materials of superior light-to-electricity conversion efficiency. *Sol. RRL*. 2017. V. 1. N 2. P. 1600002. DOI: 10.1002/solr.201600002.
2. **Tian J., Zhang W.** Synthesis, self-assembly and applications of functional polymers based on porphyrins. *Prog. Polym. Sci.* 2019. V. 95. P. 65-117. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2019.05.002.
3. **Parfenyuk V.I., Koifman O.I.** Macrocyclic compounds - a key building block in new functional materials and molecular devices. *Macrocyclics*. 2020. V. 13. N 4. P. 373-378 (in Russian). DOI: 10.6060/mhc200814k.
4. **Kletikov S.S., Tesakova M.T., Parfenyuk V.I., Kulagin V.R.** Estimation of antioxidant properties of 5,10,15,20-tetrakis(4-hydroxyphenyl)porphyrin based on electrochemical and biological researches. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2019. V. 62. N 3. P. 57-63 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20196203.5869.
5. **Kolesnikov I.E., Kurochkin M.A., Meshkov I.N., Akasov R.A., Kalinichev A.A., Kolesnikov E.Yu., Gorbunova Y.G., Lähderanta E.** Water-soluble multimode fluorescent thermometers based on porphyrins photosensitizers. *Mater. Des.* 2021. V. 203. P. 109613. DOI: 10.1016/j.matdes.2021.109613.
6. **Zhang Q., He J., Yu W., Li Y., Liu Z., Zhou B. Liu Y.** A promising anticancer drug: a photosensitizer based on the porphyrin skeleton. *RSC Med. Chem.* 2020. V. 11. P. 427. DOI:10.1039/C9MD00558G.
7. **Gao K., Kan Y., Chen X., Liu F., Kan B., Nian L., Wan X., Chen Y., Peng X., Russell T.P., Cao Y., Jen A.K-Y.** Low-bandgap porphyrins for highly efficient organic solar cells: materials, morphology, and applications. *Adv. Mater.* 2020. V. 32. P. 1906129. DOI: 10.1002/adma.201906129.
8. **Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I., Koifman O.I.** Superoxide-assisted electrochemical deposition of semiconductor poly-hydroxyphenyl porphyrin films. *Mendeleev Commun.* 2019. V. 29. P. 309-311. DOI: 10.1016/j.mencom.2019.05.023.
9. **Tesakova M.V., Vikol L.K., Kuzmin, S.M., Parfenyuk V.I.** Composite polyporphyrin films based on 5,10,15,20-tetrakis(3-aminophenyl)porphyrin metal complexes for electrocatalytic oxygen reduction. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 5. P. 58-67 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226505.6554.

10. **Филимонова Ю.А., Чуловская С.А., Кузьмин С.М., Парфенюк В.И.** Влияние режима осаждения на полупроводниковые свойства пленок поли-Zn(II)5,10,15,20-тетракис(4-гидроксифенил)порфирина. *Перспектив. матер.* 2019. № 6 С. 5-12. DOI: 10.30791/1028-978X-2019-6-5-12.
11. **Лутовац М.В., Чуловская С.А., Кузьмин С.М., Парфенюк В.И.** Влияние металла в структуре порфирина на кинетику электрополимеризации и морфологию пленок на основе гидроксифенилпорфирина. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 12. С. 32-39. DOI 10.6060/tcct.20165912.5497.
12. **Semeikin A.S., Koifman O.I., Berezin B.D.** Improved method for synthesis of substituted tetraphenylporphins. *Chem. Heterocycl. Comp.* 1986. V. 22. P. 629-632. DOI: 10.1007/BF00575244.
13. **Syrbu S.A., Semeikin A.S.** Synthesis of (hydroxyphenyl)porphyrins. *Russ. J. Org. Chem.* 1999. V. 35. P. 1236-1239.
14. **Филимонова Ю.А., Холодков И.В., Чуловская С.А., Кузьмин С.М., Парфенюк В.И.** Электрохимическое формирование тонкопленочных полипорфириновых покрытий, ингибирующих электрохимический процесс на электродах. *Гальванотехн. и обработка пов-ти.* 2019. № 4. С. 12 – 18. DOI: 10.47188/0869-5326\_2019\_27\_4\_12.
15. **Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I.** Highly conductive polyporphyrin films obtained by superoxide-assisted electropolymerization of para – aminophenyl porphyrin. *Mater. Chem. Phys.* 2020. V. 241. P. 122394. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.122394.
16. **Schmitz R.A., Liddell P.A., Kodis G., Kenney M.J., Brennan B.J., Oster N.V., Moore T.A., Moore A.L., Gust D.** Synthesis and spectroscopic properties of a soluble semiconducting porphyrin polymer. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. V. 16. P. 17569-17579. DOI: 10.1039/C4CP02105C.
17. **Aydin M.** DFT and Raman spectroscopy of porphyrin derivatives: Tetraphenylporphine (TPP). *Vibr. Spectroscop.* 2013. V. 68. P. 141-152. DOI: 10.1016/j.vibspec.2013.06.005.
18. **Shi Y., Zhang F., Linhardt R.J.** Porphyrin-based compounds and their applications in materials and medicine. *Dyes Pigments.* 2021. V. 188. P. 109136. DOI: 10.1016/j.dyepig.2021.109136.
19. **Aydin M., Akins D.L.** Applications of molecular spectroscopy to current research in the chemical and biological sciences. Chapter 7. Infrared and raman spectroscopic characterization of porphyrin and its derivatives. London: IntechOpen. 2016. P. 141-162. DOI: 10.5772/64582.
20. **Socrates G.** Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies. UK: Wiley, West Sussex. 2001. 368 p.
21. **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. P. 80-88. DOI: 10.1016/j.jelechem.2016.04.024.
22. **Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I.** Effect of substituent structure on formation and properties of poly-hydroxyphenyl porphyrin films obtained by superoxide-assisted method. *Electrochim. Acta.* 2020. V. 342. P. 136064. DOI: 10.1016/j.electacta.2020.136064.
23. **Kari N., Zannotti M., Mamtmi G., Giovannetti R., Minofar B., Reha D., Maimaiti P., Kutilike B., Yimit A.** Substituent effect on porphyrin film-gas interaction by optical waveguide: spectrum analysis and molecular dynamic simulation. *Materials (Basel).* 2020. V. 13. P. 5613. DOI: 10.3390/ma13245613.
10. **Filimonova Y.A., Chulovskaya S.A., Kuzmin S.M., Parfenyuk V.I.** Influence of deposition condition on semiconductor properties of polyporphyrin films. *Perspektiv. Mater.* 2019. N 6. P. 5-12 (in Russian). DOI: 10.30791/1028-978X-2019-6-5-12.
11. **Chulovskaya S.A., Kuzmin S.M., Lutovac M.V., Parfenyuk V.I.** Inner metal influence on kinetic of electrodeposition and morphology of hydroxyphenylporphyrins based films. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2016. V. 59. N 12. P. 32-39. DOI: 10.6060/tcct.20165912.5497.
12. **Semeikin A.S., Koifman O.I., Berezin B.D.** Improved method for synthesis of substituted tetraphenylporphins. *Chem. Heterocycl. Comp.* 1986. V. 22. P. 629-632. DOI: 10.1007/BF00575244.
13. **Syrbu S.A., Semeikin A.S.** Synthesis of (hydroxyphenyl)porphyrins. *Russ. J. Org. Chem.* 1999. V. 35. P. 1236-1239.
14. **Filimonova Y.A., Kholodkov I.V., Chulovskaya S.A., Kuzmin S.M., Parfenyuk V.I.** Electrochemical formation of thin polyporphyrin coatings inhibiting corrosion process on electrodes. *Electroplat. Surf. Treat.* 2019. N 4. P. 12-18 (in Russian). DOI: 10.47188/0869-5326\_2019\_27\_4\_12.
15. **Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I.** Highly conductive polyporphyrin films obtained by superoxide-assisted electropolymerization of para – aminophenyl porphyrin. *Mater. Chem. Phys.* 2020. V. 241. P. 122394. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.122394.
16. **Schmitz R.A., Liddell P.A., Kodis G., Kenney M.J., Brennan B.J., Oster N.V., Moore T.A., Moore A.L., Gust D.** Synthesis and spectroscopic properties of a soluble semiconducting porphyrin polymer. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. V. 16. P. 17569-17579. DOI: 10.1039/C4CP02105C.
17. **Aydin M.** DFT and Raman spectroscopy of porphyrin derivatives: Tetraphenylporphine (TPP). *Vibr. Spectroscop.* 2013. V. 68. P. 141-152. DOI: 10.1016/j.vibspec.2013.06.005.
18. **Shi Y., Zhang F., Linhardt R.J.** Porphyrin-based compounds and their applications in materials and medicine. *Dyes Pigments.* 2021. V. 188. P. 109136. DOI: 10.1016/j.dyepig.2021.109136.
19. **Aydin M., Akins D.L.** Applications of molecular spectroscopy to current research in the chemical and biological sciences. Chapter 7. Infrared and raman spectroscopic characterization of porphyrin and its derivatives. London: IntechOpen. 2016. P. 141-162. DOI: 10.5772/64582.
20. **Socrates G.** Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies. UK: Wiley, West Sussex. 2001. 368 p.
21. **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. P. 80-88. DOI: 10.1016/j.jelechem.2016.04.024.
22. **Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I.** Effect of substituent structure on formation and properties of poly-hydroxyphenyl porphyrin films obtained by superoxide-assisted method. *Electrochim. Acta.* 2020. V. 342. P. 136064. DOI: 10.1016/j.electacta.2020.136064.
23. **Kari N., Zannotti M., Mamtmi G., Giovannetti R., Minofar B., Reha D., Maimaiti P., Kutilike B., Yimit A.** Substituent effect on porphyrin film-gas interaction by optical waveguide: spectrum analysis and molecular dynamic simulation. *Materials (Basel).* 2020. V. 13. P. 5613. DOI: 10.3390/ma13245613.

24. **Koga S., Inasawa S.** Packing structures and formation of cracks in particulate films obtained by drying colloid-polymer suspensions. *Colloids Surf., A*. 2019. V. 563. P. 95-101. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2018.11.066.
25. **Giovannetti R.** The Use of Spectrophotometry UV-Vis for the Study of Porphyrins, Macro To Nano Spectroscopy. *InTech*. 2012. 448 p. DOI: 10.5772/38797.
26. **Evens K.K., Splan K.E.** Spectroscopic characterization of free-base hydroxy(arylethynyl)porphyrins in acidic and basic media. *J. Porph. Phthal.* 2017. V. 21. P. 680-691. DOI: 10.1142/S1088424617500675.
27. **Conradie J., Wamser C.C., Ghosh A.** Understanding Hyperporphyrin Spectra: TDDFT Calculations on Diprotonated Tetrakis(p-aminophenyl)porphyrin. *J. Phys. Chem. A*. 2021. V. 125. N 46. P. 9953-9961. DOI: 10.1021/acs.jpca.1c06621.
28. **Liddell P.A., Kodis G., Kenney M.J., Brennan B.J., Oster N.V., Moore T.A., Moore A.L., Gust D.** Synthesis and spectroscopic properties of a soluble semiconducting porphyrin polymer. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. V. 16. P. 17569-1779. DOI: 10.1039/C4CP02105C.
29. **Филимонова Ю.А., Чуловская С.А., Кузьмин С.М., Парфенюк В.И.** Электрохимическое получение электрохромных полимерных пленок на основе гидроксифенилпорфиринов. *Гальванотехн. и обраб. пов-ти*. 2020. Т. 28. № 2. С. 21-28. DOI: 10.47188/0869-5326\_2020\_28\_2\_21.
30. **Kuzmin S.M., Filimonova Y.A., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I.** Morphology/potential-dependent electrochromic behaviour of poly(Hydroxyphenyl porphyrin) films. *Mater. Chem. Phys.* 2022. N 275. P. 125214. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2021.125214.
24. **Koga S., Inasawa S.** Packing structures and formation of cracks in particulate films obtained by drying colloid-polymer suspensions. *Colloids Surf. A*. 2019. V. 563. P. 95-101. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2018.11.066.
25. **Giovannetti R.** The Use of Spectrophotometry UV-Vis for the Study of Porphyrins, Macro To Nano Spectroscopy. *InTech*. 2012. 448 p. DOI: 10.5772/38797.
26. **Evens K.K., Splan K.E.** Spectroscopic characterization of free-base hydroxy(arylethynyl)porphyrins in acidic and basic media. *J. Porph. Phthal.* 2017. V. 21. P. 680-691. DOI: 10.1142/S1088424617500675.
27. **Conradie J., Wamser C.C., Ghosh A.** Understanding Hyperporphyrin Spectra: TDDFT Calculations on Diprotonated Tetrakis(p-aminophenyl)porphyrin. *J. Phys. Chem. A*. 2021. V. 125. N 46. P. 9953-9961. DOI: 10.1021/acs.jpca.1c06621.
28. **Liddell P.A., Kodis G., Kenney M.J., Brennan B.J., Oster N.V., Moore T.A., Moore A.L., Gust D.** Synthesis and spectroscopic properties of a soluble semiconducting porphyrin polymer. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. V. 16. P. 17569-1779. DOI: 10.1039/C4CP02105C.
29. **Filimonova Y.A., Chulovskaya S.A., Kuzmin S.M., Parfenyuk V.I.** Electrochemical formation of electrochromic polymer films based on hydroxyphenyl porphyrin. *Galvanotekh. Obrabot. Pov-ti*. 2020. V. 28. N 2. P. 21-28 (in Russian). DOI: 10.47188/0869-5326\_2020\_28\_2\_21.
30. **Kuzmin S.M., Filimonova Y.A., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I.** Morphology/potential-dependent electrochromic behaviour of poly(Hydroxyphenyl porphyrin) films. *Mater. Chem. Phys.* 2022. N 275. P. 125214. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2021.125214.

Поступила в редакцию 29.12.2022  
Принята к опубликованию 16.01.2023

Received 29.12.2022  
Accepted 16.01.2023