

Электроосаждение и характеристика полипорфириновых пленок на основе Mn–комплексов аминозамещенных тетрафенилпорфиринов

В. И. Парфенюк,^{a,b@} М. В. Тесакова,^a С. А. Чуловская,^a С. М. Кузьмин^{a,c}

^aФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, 153045 Иваново, Россия

^bФГБОУ ВО Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000 Иваново, Россия

^cФГБОУ ВО Ивановский государственный энергетический университет, 153003 Иваново, Россия

@E-mail: vip@isc-ras.ru

В работе представлены результаты исследования электрохимического осаждения и физико-химических свойств полипорфириновых пленок, осажденных на стеклоуглероде, платине, золоте и ИТО-электродах из ди-хлорметана (ДХМ), этанола и диметилсульфоксида (ДМСО). В качестве прекурсоров использованы хлориды Mn(III) 5,10,15,20-тетракис(3-аминофенил)порфина и Mn(III) 5,10,15,20-тетракис(4-аминофенил)порфина. Показано, что из ДМСО полипорфириновая пленка формируется в области потенциалов электровосстановления кислорода. В ДХМ и этаноле образование пленок на рабочих электродах в процессе электроокисления порфирина-мономера наблюдается в области потенциалов от 0 до +2 В. Процесс электрополимеризации изучен с использованием метода кварцевого микробаланса. Прирост массы пленки MnClT(3-NH₂Ph)P при осаждении из ДХМ в потенциостатическом режиме в 1,9 раза больше, чем в потенциодинамическом. Поверхность пленок изучена с использованием метода сканирующей электронной микроскопии. Определено количество электронов, участвующих в процессе электрополимеризации. В работе подробно исследованы электрохимические свойства MnClT(3-NH₂Ph)P и MnClT(4-NH₂Ph)P в растворах ДМСО и особенности электрохимического осаждения пленок с использованием супероксид анион-радикала. На Pt, ИТО и Au электродах происходит формирование полипорфириновой пленки, ассоциированное с пиком электровосстановления кислорода. Наблюдаемые нами изменения на циклических вольтамперограммах растворов порфиринов в ДМСО, насыщенных кислородом, вероятно, указывают на формирование оксокомплексов, в которых металл приобретает устойчивую степень окисления. Материал электрода влияет на амплитуды токов RedOx процессов, величину прироста массы и процессы десорбции осажденного слоя. Скорость взаимодействия O₂^{•-} с MnClT(4-NH₂Ph)P более высокая, чем с MnClT(3-NH₂Ph)P. Изменение диапазона циклирования (от -1,8 до 0 В вместо диапазона от -1,8 до +0,8 В) приводит к уменьшению массы пленки, осаждаемой в течение 10 циклов.

Ключевые слова: Аминофенилпорфирины, Mn комплексы, органические растворители, полипорфириновые пленки, супероксид, электрополимеризация.

Electrodeposition and Characterization of Polyporphyrin Films Based on Mn–Complexes of Amino–substituted Tetraphenylporphyrins

Vladimir I. Parfenyuk,^{a,b@} Mariya V. Tesakova,^a Svetlana A. Chulovskaya,^a and Sergey M. Kuzmin^{a,c}

^aG.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS, 153045 Ivanovo, Russia

^bIvanovo State University of Chemistry and Technology, 153000 Ivanovo, Russia

^cIvanovo State Power Engineering University, 153003 Ivanovo, Russia

@Corresponding author E-mail: vip@isc-ras.ru

The paper presents the results of the study of electrochemical deposition and physicochemical properties of polyporphyrin films deposited on glassy carbon, platinum, gold and ITO-electrodes from dichloromethane (DCM), ethanol and dimethyl sulfoxide (DMSO). Mn(III) 5,10,15,20-tetrakis(3-aminophenyl)porphyrin and Mn(III) 5,10,15,20-tetrakis(4-aminophenyl)porphyrin chlorides were used as precursors. It was shown that a polyporphyrin film is formed from DMSO in the region of the electroreduction potential of oxygen. The formation of films from DCM and ethanol on the working electrodes in the process of electro-oxidation of the porphyrin monomer is observed in the potential range from 0 to +2 V. The process of electropolymerization has been studied using the quartz crystal microbalance method. The mass growth of the MnCIT(3-NH₂Ph)P film during deposition from DCM in the potentiostatic mode is 1.9 times greater than in the potentiodynamic mode. The calculated number of electrons participating in the electropolymerization process of MnCIT(3-NH₂Ph)P in DCM is 5.5. The surface of MnCIT(3-NH₂Ph)P films obtained from DCM under different deposition modes is rather various. The film obtained at a given potential (+2 V) has a smooth surface with formations of indeterminate shape with a size of 0.5–2 microns. The film obtained in the potentiodynamic mode is visually looser, with a porous surface. The thickness of the poly-MnCIT(3-NH₂Ph)P film obtained in the potentiodynamic mode is slightly larger than that obtained in the potentiostatic mode (6.81 μm) and is 8.42 μm. The electrochemical properties of MnCIT(3-NH₂Ph)P and MnCIT(4-NH₂Ph)P in DMSO solutions and the features of electrochemical deposition of films using superoxide anion radical are studied in detail in this work. In a deaerated solution of porphyrins in DMSO, a quasi-reversible process of changing the oxidation state of the central ion Mn(III)/Mn(II) is observed, which for meta-substituted porphyrin is at more positive potentials than for para-substituted. The potentials of irreversible processes of electroreduction and electro-oxidation of the macrocycle of meta-substituted porphyrin are also more positive than those of para-substituted. On cyclic voltammograms (CV) of porphyrin solutions in DMSO saturated with oxygen there was a difference in the potentials of redox processes associated with porphyrin or oxygen from the potentials of the same processes occurring in pure DMSO without porphyrin (for oxygen) or in deaerated (without oxygen) porphyrin solution (for porphyrin). Besides, additional channels of oxidation arise. We believe that changes in CV indicate the formation of oxocomplexes in which the metal acquires a stable oxidation state. In deaerated solutions of the studied porphyrins in DMSO, cycling the potential of the working electrode leads to insignificant changes in CV from cycle to cycle. In contrast, in saturated with oxygen solutions, a characteristic change occurs in the CV form from cycle to cycle. The peak of electro-oxidation of a macroheterocycle, observed in the case of the simultaneous presence of porphyrin and dissolved oxygen in DMSO is shifted to the region of positive potentials. The current density of electroreduction near the –2 V potentials decreases markedly. The difference in the change in electrochemical responses appears for potentials of about +1 V: an increase in the current peak occurs at formation of poly-MnCIT(4-NH₂Ph)P film and the current decreases at formation of Poly-MnCIT(3-NH₂Ph)P film. The formation of a film associated with the peak of oxygen electroreduction is observed on the Pt, Au, and ITO electrodes. The material of the electrode affects the amplitudes of the currents of the RedOx processes, the magnitude of the mass growth in certain ranges of potentials, and the processes of desorption of the deposited layer. MnCIT(3-NH₂Ph)P film deposition processes cover wider areas of potentials on ITO than on Pt. At the same time, at the initial stage of film formation, the rate of weight gain on ITO is lower than on Pt. The weight gain in the potential range from +0.5 to +0.8 V (the area of electro-oxidation of porphyrin) is less than on Pt by almost 10 times. At the Au electrode desorption of the coating formed in the region of electroreduction of oxygen is observed starting from the first cycle. With further cycling of the potential, desorption in the potential range from +0.6 to +0.8 V begins to predominate over the film deposition processes, as evidenced by the low value of the film mass growth on the Au electrode. MnCIT(4-NH₂Ph)P is characterized by a larger film mass increase associated with the potential range of the oxygen electroreduction. This fact correlates with a higher rate of O₂^{•–} interaction with para-substituted aminophenyl porphyrins than with meta-substituted ones. Changing the cycling range (from –1.8 to 0 V instead of the range from –1.8 to +0.8 V) leads to a decrease in the mass of film deposited for 10 cycles. At the same time, the decrease in the mass of the film formed is associated not only with the exclusion of film formation processes due to direct oxidation of porphyrin during the first few cycles, but also with a decrease in the mass of the film deposited in the region of oxygen electroreduction potential.

Keywords: Aminophenylporphyrins, Mn complexes, organic solvents, polyporphyrin films, superoxide, electropolymerization.

Введение

Органические проводники перестали быть экзотикой, начиная с конца прошлого века. На сегодняшний день имеется ряд способов получения пленок электропроводящих полимеров на различных подложках: это химическое осаждение из растворов органических

соединений, осаждение в вакууме, нанесение полимерных пленок с помощью спин-коатинга,^[1–4] метод испаряющейся капли,^[5–7] технология Ленгмюра-Блоджетт,^[8–11] электрохимическое осаждение^[12–15] и др. Оптимизация по производительности, цене и контролируемости параметров получаемых устройств определяет, какой из подходов целесообразно применять в том

или ином конкретном случае. С технической точки зрения электрохимический способ получения таких пленок имеет ряд преимуществ: простота технологического оборудования; возможности контролировать процесс нанесения пленки путем мониторинга прошедшего заряда, применения электрохимических методов исследования поверхности (например, метод электрохимического импеданса, кварцевого микробаланса); высокая вариативность и т.д. С практической точки зрения именно метод электрополимеризации позволяет получать пленки, обладающие высокой удельной проводимостью: на четыре порядка выше, чем у пленок, полученных осаждением из вакуума.^[2]

Включение порфиринов и их металлокомплексов в состав модифицирующих пленок представляет интерес в связи с исключительными комплексообразующими, окислительно-восстановительными и фотофизическими свойствами этих соединений, что может быть использовано для создания эффективных каталитических, фотовольтаических и сенсорных систем. Среди различных методов фиксации порфиринов на поверхности электрода (хемосорбция, ковалентная “пришивка” порфирина на химически активированный электрод, самоорганизация порфиринов на межфазной границе и т.д.) метод электрохимической полимеризации наиболее предпочтителен, поскольку обеспечивает одноступенчатый управляемый процесс. Отметим, что для электрополимеризации порфиринов авторы применяют различные условия: наложение стационарного потенциала, его циклирование в некотором диапазоне и комбинирование этих двух режимов.^[16]

Марганцевые комплексы порфиринов занимают особое место из-за их низкой токсичности, терапевтической применимости^[17–18] и широкого диапазона состояний окисления металла (от 2^+ до 7^+).^[19] Существует много примеров использования материалов на основе Mn(III)-металлопорфирина при разработке устройств с высокой чувствительностью: для обнаружения гидразина,^[20] тиоцианата^[21] и салицилата,^[22] цистеина,^[23] гистидина,^[24] гипохлорита натрия,^[25] аскорбиновой^[26] и мочевой кислот^[27] и т.д. Катализаторы на основе Mn(III)-металлопорфирина являются высокоселективными в реакциях эпоксицирования и окисления различных органических соединений^[28–34] в мягких условиях. Было показано, что материалы на основе Mn(III) аминофенилпорфирина обладают электрокаталитическими свойствами в процессах электровосстановления.^[35–37] Кроме того, были обнаружены видимые световые каталитические реакции переноса электронов, перспективные для восстановления углекислого газа,^[38] окисления органических субстратов^[39] и расщепления воды.^[40]

Ряд наших недавних исследований посвящен электрохимическим характеристикам электрополимеризованных пленок amino-замещенных тетрафенилпорфиринов и их металлокомплексов.^[4,41–46] В настоящей работе представлены результаты исследования электрохимического осаждения и физико-химических свойств порфириновых пленок, осажденных на стеклоуглероде, платине, золоте и ITO-электродах на основе хлоридов Mn(III) 5,10,15,20-тетраakis(3-аминофенил)порфина и Mn(III) 5,10,15,20-тетраakis(4-аминофенил)

порфина в диметилсульфоксиде (ДМСО), дихлорметане (ДХМ) и этаноле. Процесс формирования полипорфириновых пленок на базе указанных прекурсоров происходит с использованием электрохимического метода и метода кварцевого микробаланса.^[47] Объединение этих двух методов позволяет проследить за ростом пленки в процессе электрополимеризации и определить число электронов, участвующих в этом процессе. Поверхность пленок изучена с использованием метода сканирующей электронной микроскопии.

Электроосаждение порфиринов, как правило, приводит к образованию проводящих пленок с ковалентной связью порфириновых фрагментов.^[12,30,42–43,48–51] В последнее время нами разработан метод активированного супероксид анион-радикалом электрохимического осаждения пленок на основе тетра(аминофенил)порфиринов из растворов ДМСО.^[52] В настоящей работе мы более подробно исследуем электрохимические свойства MnClT(3-NH₂Ph)P и MnClT(4-NH₂Ph)P в растворах ДМСО и особенности электрохимического осаждения пленок с использованием супероксида.

Экспериментальная часть

Полипорфириновые пленки на основе хлоридов Mn(III) 5,10,15,20-тетраakis(3-аминофенил)порфина и Mn(III) 5,10,15,20-тетраakis(4-аминофенил)порфина получены электрохимически в потенциостатическом и потенциодинамическом режимах (методом циклической вольтамперометрии). Электрополимеризация проводилась из растворов в диметилсульфоксиде, дихлорметане и этиловом спирте.

Мономер хлорид Mn(III) 5,10,15,20-тетраakis(3-аминофенил)порфина, MnClT(3-NH₂Ph)P синтезирован металлизацией 5,10,15,20-тетраakis(3-аминофенил)порфирина с хлоридом марганца(II) в кипящем ДМФА. 5,10,15,20-Тетраakis(3-аминофенил)порфирин получен по известной методике.^[53–54]

Раствор 200 мг (0,30 ммоль) 5,10,15,20-тетраakis(3-аминофенил)порфина и 0,4 г (2,02 ммоль) марганца(II) хлорида тетрагидрата в 25 мл ДМФА кипятили 1 ч. Смесь выливали в 150 мл воды и отфильтровывали осадок, промывали водой и высушивали при 70 °C на воздухе. Осадок растворяли в смеси 100 мл воды и 1,5 мл концентрированной соляной кислоты, фильтровали и нейтрализовали раствором аммиака. Осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Выход 210 мг (92,0 %). ЭСП (0,12 М раствор HCl в воде) λ_{\max} (lgε) nm: 594 (3,88); 563 (4,06); 468 (4,84); 400 (4,64); 379 (4,65). MS (MALDI-TOF) m/z : 727,388 [M-Cl]⁺; вычислено: 727,510. ИК ν см⁻¹: 3445 (ν_{as} NH); 3336 (ν_{s} NH); 1600 (δ NH).

Мономер хлорид Mn(III) 5,10,15,20-тетраakis(4-аминофенил)порфина, MnClT(4-NH₂Ph)P. Раствор, содержащий 200 мг (0,30 ммоль) 5,10,15,20-тетраakis(4-аминофенил)порфина и 0,4 г (2,02 ммоль) тетрагидрата хлорида Mn(II), кипятили в течение 1 часа в 25 мл диметилформамида. Смесь выливали в 150 мл воды, осадок фильтровали, промывали водой и сушили при 70 °C на воздухе. Осадок растворяли в смеси 100 мл воды и 1,5 мл концентрированной соляной кислоты, фильтровали и нейтрализовали раствором аммиака. Осадок фильтровали, промывали водой и сушили на воздухе при комнатной температуре. Выход составлял 220 мг (95,0 %). ЭСП (0,12 М раствор HCl в воде) λ_{\max} (lgε) nm: 596 (3,96); 564 (4,16); 467 (4,93); 402 (4,68); 383 (4,68). MS (MALDI-TOF) m/z : 727,385 [M-Cl]⁺; вычислено 727,510. ИК (KBr) ν см⁻¹: 3421 (ν_{as} NH); 3330 (ν_{s} NH); 1607 (δ NH).

Структурные формулы полученных Mn комплексов аминзамещенных тетрафенилпорфинов показаны на Рисунке 1.

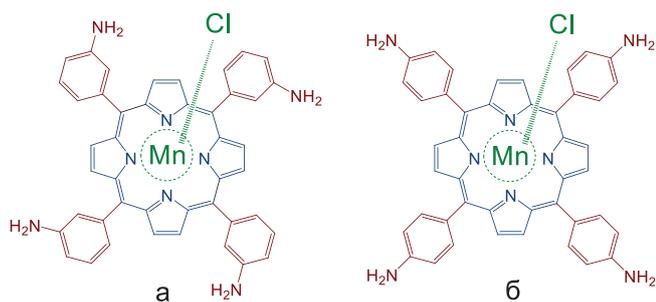


Рисунок 1. Структурные формулы MnClT(3-NH₂Ph)P (а) and MnClT(4-NH₂Ph)P (б).

Электрохимические измерения и электрополимеризацию проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке. В качестве рабочего электрода для получения полипорфириновой пленки использовали кварцевые электроды-резонаторы, покрытые ИТО (индий-олово оксидные), платиной (Pt) и золотом (Au), и стеклоглерод (СУ). Электрохимический эксперимент осуществляли с помощью потенциостата SP-150 (Bio-Logic Science Instruments, France) и кварцевого микробаланса QCM922A (SEIKO EG&G, Japan). В качестве электрода сравнения использовали насыщенный каломельный электрод (н.к.э.) или хлоридсеребряный электрод (х.с.э.). Противозатродом служила платиновая проволока. Электрополимеризацию проводили из свежеприготовленных растворов порфирина в ДМСО, ДХМ и этаноле с добавлением фонового электролита. В качестве фонового электролита использовали тетрабутиламмония перхлорат (0,02 моль/л). Концентрация порфирина в растворе составляла 10⁻³ моль/л. В потенциодинамическом режиме циклические вольтамперограммы (ЦВА) получали со скоростью развертки потенциала 20 мВ/с. В потенциостатическом режиме пленки осаждали при потенциале +2 В.

Морфологию поверхности пленок изучали методами сканирующей электронной микроскопии. Разрешение сканирующего электронного микроскопа «VEGA 3 SBH» (Tescan, Чехия) до 3 нм при ускоряющем напряжении 30 кВ (изображение во вторичных электронах), ускоряющее напряжение – 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 от 10 до 150 мкм.

Обсуждение результатов

Процесс электрополимеризации хлорид Mn(III) 5,10,15,20-тетракис(*мета*-аминофенил)порфина в дихлорметане и этаноле был исследован с помощью методов циклической вольтамперометрии (ЦВА) и кварцевого микробаланса (QCM). На циклической вольтамперограмме (Рисунок 2) во время электрополимеризации порфирина на СУ электроде наблюдается резкое увеличение тока в области положительных потенциалов: с максимумом при +1,85 В (в дихлорметане) и +1,6 В (в этаноле). Этот пик соответствует процессу электрополимеризации порфирина. На ЦВА в области отрицательных потенциалов как в дихлорметане, так и в этаноле наблюдаются две пары волн обратимых восстановительных процессов. Первую пару пиков, находящихся около -0,4 В (в дихлорметане и в этаноле), можно отнести к редокс-процессу Mn(III)↔Mn(II). Вторая пара пиков, расположенная около -1,7 В, вероятно, относится к обратимому восстановлению макрогетероцикла с образованием π-анион радикала.

В процессе электроокисления порфирина-мономера в растворах дихлорметана и этанола на рабочем электроде образуются полипорфириновые пленки. Пленка, полученная из этанола, прозрачная, золотистая, покрывает электрод тонким слоем. Рост пленки прекращается значительно раньше, чем в дихлорметане. Пленка, полученная из дихлорметана, темно-коричневая, более толстая, при многократном сканировании покрывает электрод непрозрачным слоем. Пленка, полученная из ДХМ, частично растворяется в соляной кислоте и практически полностью растворяется в этаноле и азотной кислоте.

При использовании метода кварцевого микробаланса осаждение пленки проводилось из раствора дихлорметана в потенциодинамическом (ЦВА) и потенциостатическом режимах на ИТО-электродах. В процессе

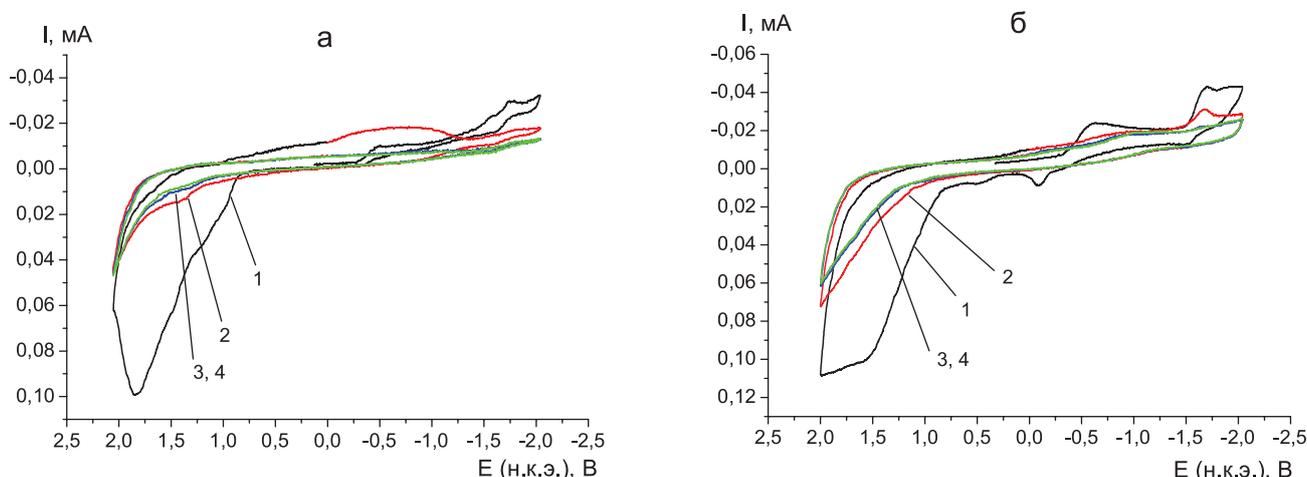


Рисунок 2. ЦВА процесса электрополимеризации MnClT(3-NH₂Ph)P: а – из раствора в дихлорметане; б – из раствора в этаноле (1–4 – номера циклов).

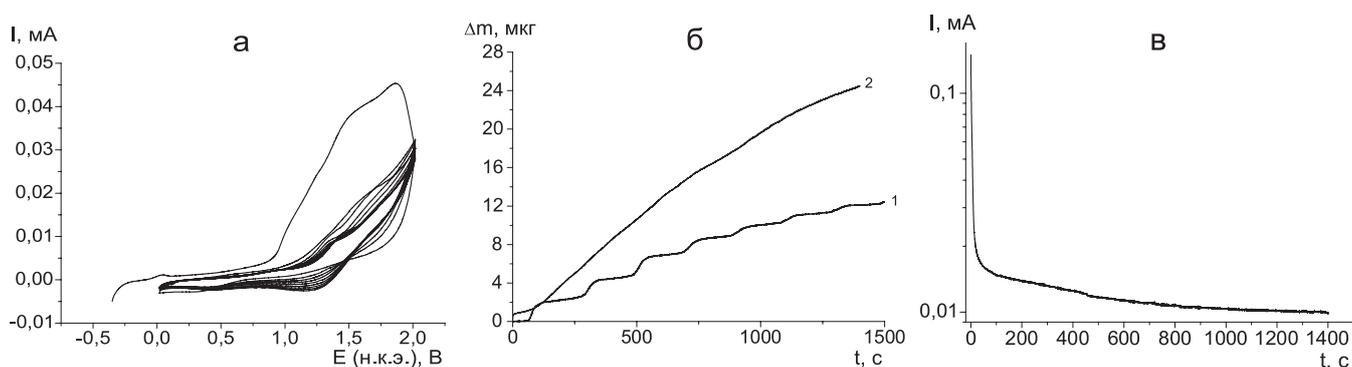


Рисунок 3. а – ЦВА процесса электрополимеризации $\text{MnClT}(3\text{-NH}_2\text{Ph})\text{P}$ в дихлорметане на ИТО-электроде; б – изменение массы электрода в процессе электроосаждения: 1 – в потенциодинамическом режиме, 2 – в потенциостатическом режиме; в – хроноамперограмма осаждения пленки в потенциостатическом режиме при +2 В.

циклирования потенциала наблюдалось постепенное увеличение массы электрода в течение всего времени осаждения (Рисунок 3б). На первом цикле ЦВА наблюдается один слабо выраженный пик, соответствующий окислительному процессу (Рисунок 3а). Прирост массы пленки в потенциостатическом режиме в 1,9 раза больше, чем в потенциодинамическом (Рисунок 3б). По закону Фарадея рассчитано число электронов, участвующих в процессе электрополимеризации:

$$z = \frac{\Delta Q M}{\Delta m F},$$

где M – молярная масса соединения, F – постоянная Фарадея, ΔQ – количество пройденного заряда, Δm – прирост массы пленки.

Рассчитанное количество электронов, участвующих в процессе электрополимеризации $\text{MnClT}(3\text{-NH}_2\text{Ph})\text{P}$ в дихлорметане, равно 5,5.

Поверхность пленок, полученных при различных режимах осаждения, сильно отличается (Рисунок 4). Пленка, полученная при заданном потенциале (+2 В), имеет гладкую поверхность с образованиями неопре-

деленной формы размером 0,5–2 мкм. Пленка, полученная в потенциодинамическом режиме, визуально более рыхлая, с пористой поверхностью. Толщина пленки, полученной в потенциодинамическом режиме, несколько больше толщины пленки, полученной в потенциостатическом режиме (6,81 мкм), и составляет 8,42 мкм.

Отдельно следует обсудить электрохимическое поведение марганцевых комплексов аминифенилпорфинов на Pt, ИТО и GC электродах в диметилсульфоксиде, поскольку этот процесс в значительной степени зависит от присутствия (или отсутствия) кислорода в растворах.

В отсутствие кислорода наблюдается квазиобратимый процесс изменения степени окисления центрального иона Mn(III)/Mn(II) , который для *meta*-замещенного порфирина находится при более положительных потенциалах, чем для *para*-замещенного (Рисунок 5а,б, кривая 1). Потенциалы необратимых процессов электровосстановления (Red_1 , Red_2 , Red_3) и электроокисления (Ox_1) макроцикла *meta*-замещенного порфирина так же положительнее, чем *para*-замещенного.

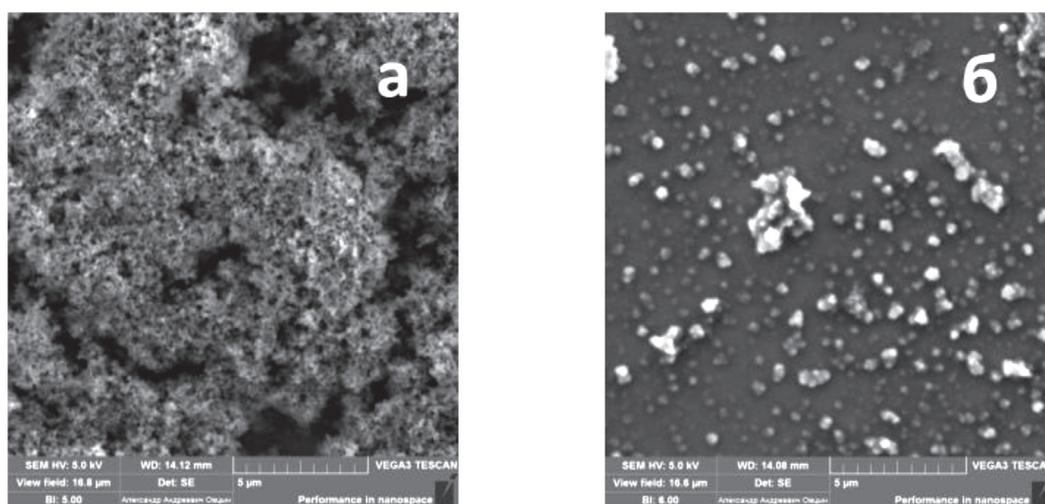


Рисунок 4. СЭМ-изображения морфологии поверхности пленок: а – поли- $\text{MnClT}(3\text{-NH}_2\text{Ph})\text{P}$, осажденной в потенциодинамическом режиме (ЦВА), б – поли- $\text{MnClT}(3\text{-NH}_2\text{Ph})\text{P}$, осажденной в потенциостатическом режиме.

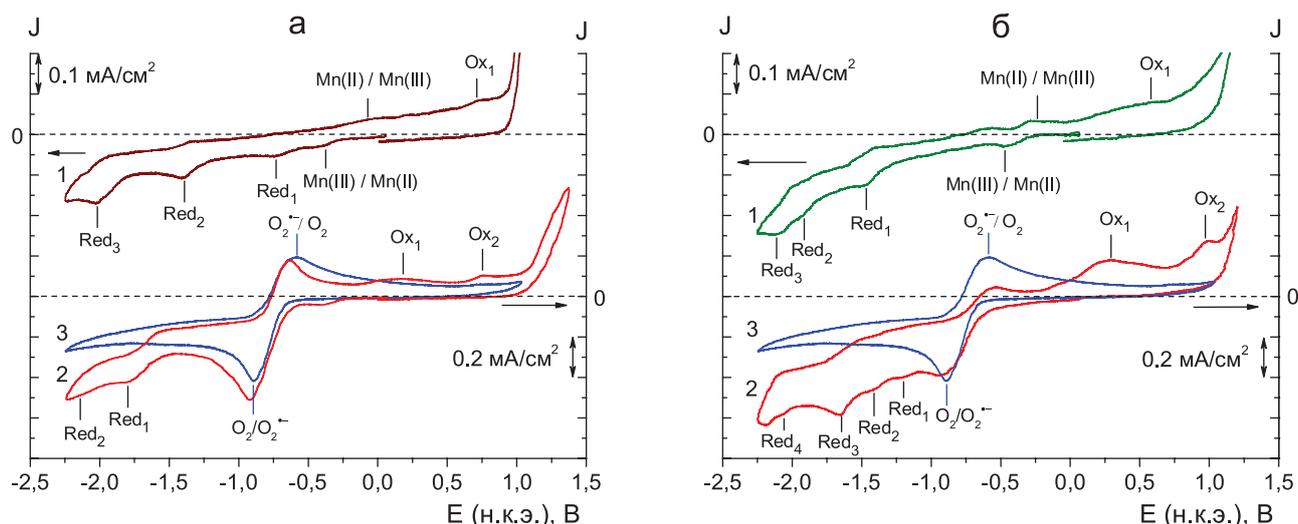


Рисунок 5. 1 – ЦВА дегазированных растворов порфиринов в ДМСО: а – MnCIT(3-NH₂Ph)P, б – MnCIT(4-NH₂Ph)P на рабочем СУ-электроде; 2 – электрохимический отклик O₂/O₂^{•-} в насыщенном кислородом растворе порфирина в ДМСО: а – MnCIT(3-NH₂Ph)P, б – MnCIT(4-NH₂Ph)P; 3 – электрохимический отклик O₂/O₂^{•-} в насыщенном кислородом ДМСО (без порфирина).

Таблица 1. Положения пиков RedOx процессов порфиринов и оксокомплексов в ДМСО.

Порфирин	Red ₄	Red ₃	Red ₂	Red ₁	Red/Ox	Ox ₁	Ox ₂
Стеклоуглерод, E (н.к.э.), В, деаэрированный раствор							
MnCIT(3-NH ₂ Ph)P	—/—	-2,02/—	-1,40/—	-0,73/—	-0,38/-0,07*	-/0,72	—/—
MnCIT(4-NH ₂ Ph)P	—/—	-2,10/—	-1,92/—	-1,47/—	-0,46/-0,25*	-/0,58	—/—
ИТО, E (н.к.э.), В, деаэрированный раствор							
MnCIT(3-NH ₂ Ph)P	—/—	—/—	-1,65/—	-0,71/—	—/—*	-/0,41	—/—
MnCIT(4-NH ₂ Ph)P	—/—	—/—	-1,63/-1,32	-0,78/—	—/—*	-/0,19	-/0,81
Стеклоуглерод, E (н.к.э.), В, раствор, насыщенный кислородом							
MnCIT(3-NH ₂ Ph)P	—/—	-2,15/—	-1,80/—	—/—	-0,92/-0,63**	-/0,18	-/0,77
MnCIT(4-NH ₂ Ph)P	-2,18/—	-1,65/—	-1,41/—	-1,21/—	-0,93/-0,54**	-/0,30	-/0,99

*Mn(III)/Mn(II) RedOx пара; **O₂/O₂^{•-} RedOx пара.

В Таблице 1 представлены положения пиков RedOx процессов на ИТО и СУ-электродах. Влияние материала рабочего электрода на положение RedOx откликов может быть объяснено различиями в энергетических и кинетических характеристиках электродного процесса на электродах различной природы. В насыщенных кислородом ДМСО (Рисунок 5а,б, кривая 3) наблюдается единственный пик, принадлежащий квазиобратимому процессу электровосстановления кислорода. Плотность тока в этом пике электровосстановления кислорода выше, чем плотности тока электрохимических откликов порфирина вследствие более высокой подвижности O₂. В случае одновременного присутствия порфирина и растворенного кислорода (Рисунок 5а,б, кривая 2) RedOx отклики центрального иона Mn(III)/Mn(II) не наблюдаются. Отношение плотности тока электроокисления O₂^{•-} к плотности тока электровосстановления O₂ становится меньше, чем для пары O₂/O₂^{•-} без порфирина, что свидетельствует

о высокой скорости взаимодействия исследуемых порфиринов с супероксид анион-радикалом. Как следует из ранее полученных данных,^[55] наблюдается большая скорость взаимодействия супероксида с MnCIT(4-NH₂Ph)P, по сравнению с MnCIT(3-NH₂Ph)P. То же самое было показано для amino-замещенных тетрафенилпорфиринов-лигандов в других наших работах.^[56]

На ЦВА растворов порфиринов в ДМСО, насыщенных кислородом, наблюдалось отличие потенциалов пиков окислительно-восстановительных процессов, связанных с порфирином или кислородом, от потенциалов пиков этих же процессов, происходящих в чистом ДМСО без порфирина (для кислорода) или в деаэрированном (без кислорода) растворе порфирина (для порфирина). Кроме того, возникают дополнительные каналы процессов окисления. Мы полагаем, что такие изменения на ЦВА указывают на формирование оксокомплексов, в которых металл приобретает устойчивую степень окисления. Потенциалы электровосстановле-

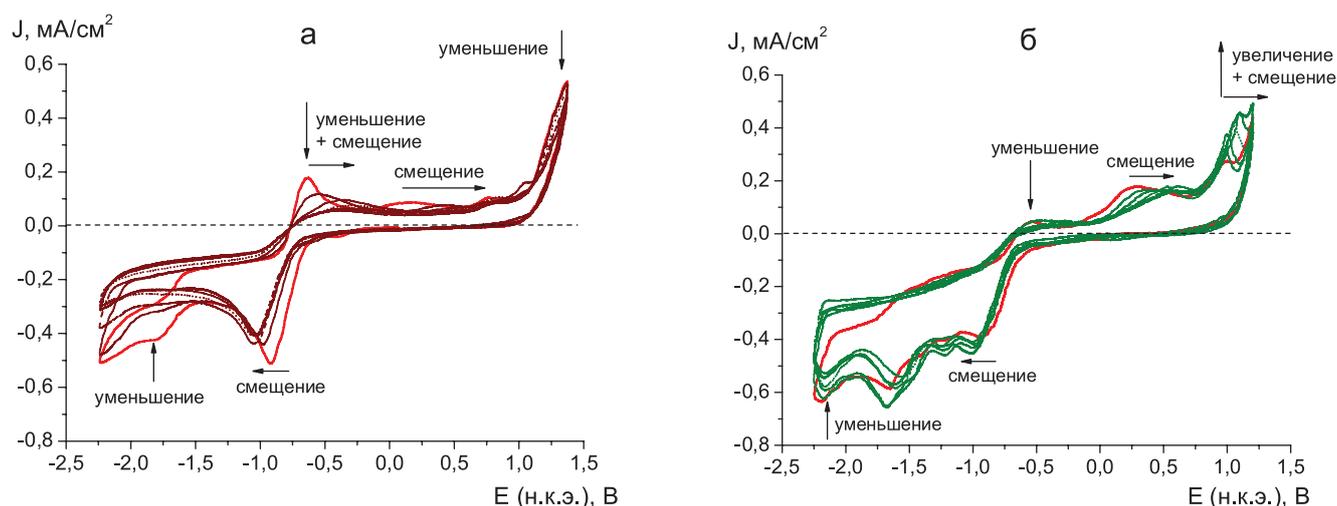


Рисунок 6. ЦВА процесса электрохимического осаждения полипорфириновой пленки, активированного O_2^{*} : а – MnClT(3-NH₂Ph)P и б – MnClT(4-NH₂Ph)P.

ния и электроокисления оксокомплексов представлены в Таблице 1.

В деаэрированных растворах марганцевых комплексов аминзамещенных тетрафенилпорфинов в ДМСО циклирование потенциала рабочего электрода приводит к незначительным изменениям ЦВА от цикла к циклу. В отличие от этого, в насыщенных кислородом растворах происходит характерное изменение формы циклических вольтамперограмм от цикла к циклу (Рисунок 6а, б).

Потенциалы пиков O_2/O_2^{*-} смещаются так, что ΔE_p возрастает. Это указывает на снижение скорости гетерофазного переноса электрона при формировании пленки. Ток электроокисления O_2^{*-} снижается, что, по-видимому, свидетельствует о захвате супероксида образующейся пленкой. Пик Ox_1 , наблюдающийся в случае одновременного присутствия порфирина и растворенного кислорода в ДМСО, смещается в область положительных потенциалов. Плотность тока электровосстановления вблизи потенциалов -2 В заметно снижается. Различие в изменении электрохимических откликов проявляется для потенциалов около $+1$ В: происходит увеличение пика плотности тока при формировании пленки поли-MnClT(4-NH₂Ph)P и уменьшение плотности тока при формировании пленки поли-MnClT(3-NH₂Ph)P.

Результаты, полученные методом кварцевого микробаланса (QCM)

Метод кварцевого микробаланса использован для выявления особенностей осаждения полипорфириновой пленки в присутствии растворенного кислорода на различных электродах и определения области потенциалов, которая может быть использована для эффективного формирования пленки. Результаты, полученные этим методом, представлены на Рисунках 7 и 8, где 1 – зависимость тока от потенциала, 2 – зависимость изменения массы пленки (Δm) от потенциала. На всех электродах наблюдается формирование пленки, ассо-

циированное с пиком электровосстановления кислорода (Рисунок 7 а-е). Материал электрода влияет на амплитуды токов RedOx процессов, величину прироста массы в определенных диапазонах потенциалов и процессы десорбции осажденного слоя.

Для MnClT(3-NH₂Ph)P на Pt электроде в течение первых трех циклов наблюдаются две области потенциалов формирования пленки (Рисунок 7а): от $-0,5$ до $-1,0$ В (область электровосстановления кислорода $O_2 + e \rightarrow O_2^{*-}$) и от $+0,5$ до $+0,8$ В (область электроокисления порфирина). Дальнейшее циклирование потенциала приводит к расширению диапазона отрицательных потенциалов, при которых происходит прирост массы пленки, и к преобладанию процессов десорбции в области положительных потенциалов (Рисунок 7б). Аналогичное поведение наблюдалось ранее при формировании пленки Fe(III)Cl 5,10,15,20-тетракис(4-аминофенил)порфина на Pt-электроде.^[44]

Для MnClT(3-NH₂Ph)P на ITO процессы осаждения пленки охватывают более широкие области потенциалов, чем на Pt. В то же время, на начальном этапе формирования пленки, скорость прироста массы на ITO ниже, чем на Pt. Прирост массы в области потенциалов от $+0,5$ до $+0,8$ В (область электроокисления порфирина) меньше, чем на Pt почти в 10 раз (Рисунок 7в). При дальнейшем циклировании потенциала на ITO (Рисунок 7г) процесс осаждения пленки, ассоциированный с электрохимическим восстановлением кислорода, становится менее выраженным. В области положительных потенциалов десорбции не наблюдается, прирост массы, связанный с электроокислением порфирина сохраняется. На Au электроде наблюдается десорбция сформированного в области электровосстановления кислорода покрытия, начиная с первого цикла (Рисунок 7д). При дальнейшем циклировании потенциала десорбция в области потенциалов от $+0,6$ до $+0,8$ В начинает преобладать над процессами осаждения пленки (Рисунок 7е), о чем свидетельствует низкое значение прироста массы пленки на Au-электроде. В результате 10 циклов потенциала на Pt, ITO и Au

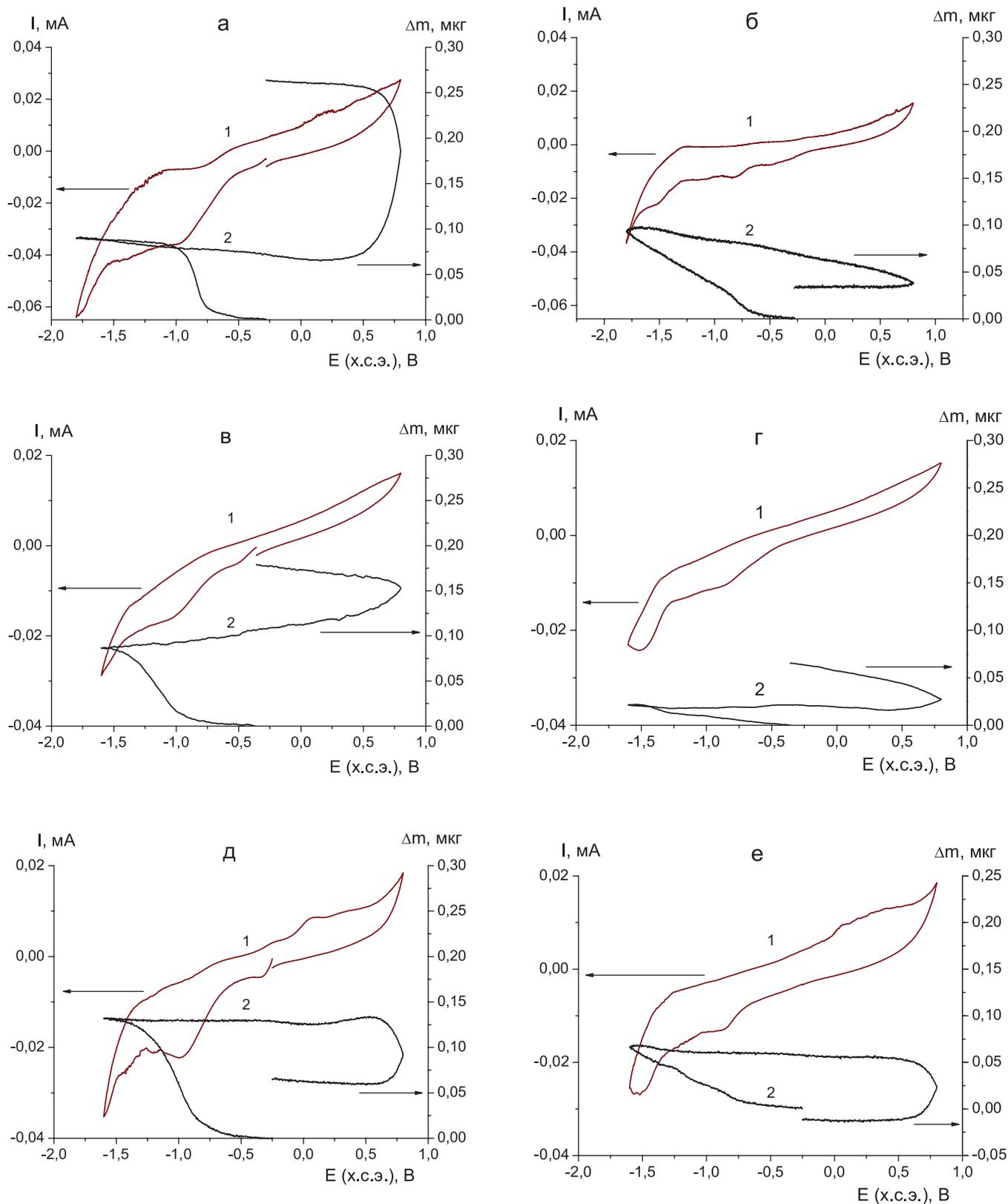


Рисунок 7. Результаты электрохимического осаждения полипорфириновых пленок, полученные методом QCM:

1 – ЦВА осаждения $\text{MnClT}(3\text{-NH}_2\text{Ph})\text{P}$; 2 – изменение массы пленки в процессе электроосаждения:

а – первый и б – десятый цикл на Pt; в – первый и г – десятый цикл на ИТО, д – первый и е – десятый цикл на Au.

электродах масса осажденной пленки составила 0,953; 0,958; 0,098 мкг, соответственно.

Влияние положения аминогруппы в фенильном заместителе на процессы формирования пленки мож-

но обнаружить, сопоставляя результаты электрохимического осаждения $\text{MnClT}(4\text{-NH}_2\text{Ph})\text{P}$ (Рисунок 8) и $\text{MnClT}(3\text{-NH}_2\text{Ph})\text{P}$, полученные методом QCM на Pt (Рисунок 7а,б). Для хлорид Mn(III) 5,10,15,20-тетраakis-

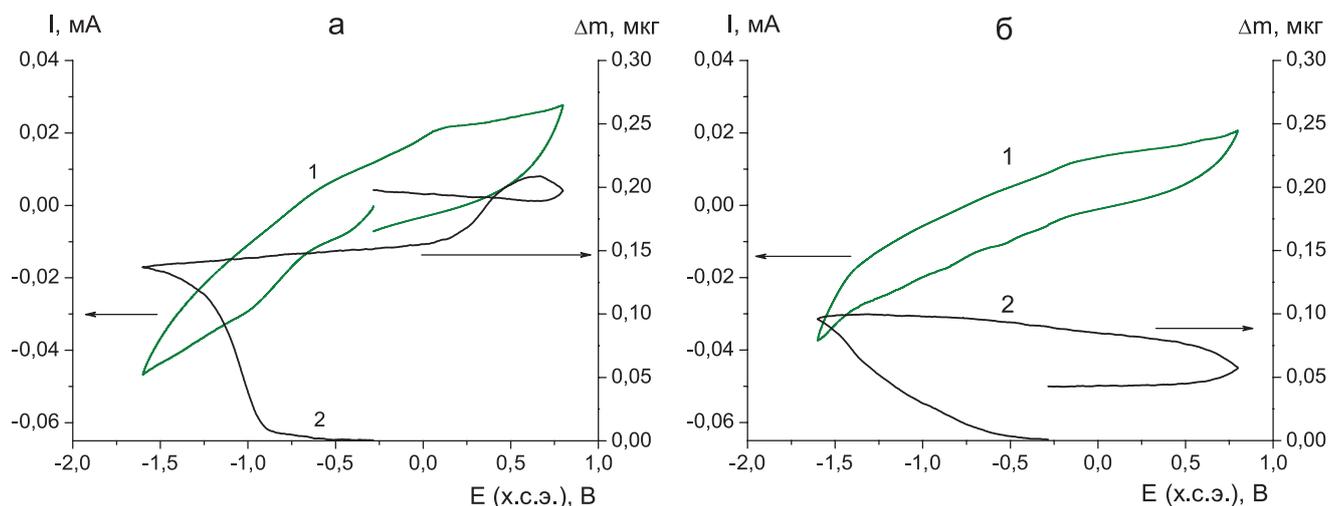


Рисунок 8. Результаты электрохимического осаждения полипорфириновой пленки MnClT(4-NH₂Ph)P на Pt, полученные методом QCM: 1 – ЦВА процесса осаждения; 2 – изменение массы пленки в процессе электроосаждения; а – первый и б – десятый цикл.

(4-аминофенил)порфина характерен большой прирост массы пленки, ассоциированный с диапазоном потенциалов электровосстановления кислорода. Этот факт коррелирует с более высокой скоростью взаимодействия O₂^{•-} с *para*-замещенными аминофенилпорфинами, чем с *meta*-замещенными. Процесс формирования пленки за счет электроокисления порфирина протекает при более низких потенциалах, однако вклад прямого электроокисления в прирост массы пленки незначителен. Процесс десорбции осаждаемого слоя в области потенциалов от +0,6 до +0,8 В наблюдается уже для первого цикла. Заметное снижение вклада прямого электроокисления порфирина в формирование пленки приводит к тому, что масса слоя, осажденного на Pt электроде за 10 циклов потенциала в диапазоне от -1,6 до +0,8 В, для MnClT(4-NH₂Ph)P меньше, чем для MnClT(3-NH₂Ph)P, и составляет 0,761 мкг и 0,953 мкг, соответственно.

Процессы десорбции, наблюдаемые в области положительных потенциалов, позволяют сделать предположение, что смещение диапазона потенциалов циклирования может привести к существенным изменениям в процессе электроформирования пленки. Это предположение проверено для осаждения MnClT(4-NH₂Ph)P на Pt электроде. Как следует из полученных нами данных, изменение диапазона циклирования (от -1,8 до 0 В вместо диапазона от -1,8 до +0,8 В) приводит к уменьшению массы пленки, осаждаемой в течение 10 циклов. При этом снижение массы образующейся пленки связано не только с исключением процессов формирования пленки за счет прямого окисления порфирина в течение первых нескольких циклов, но и со снижением массы пленки, осаждаемой в области потенциалов электровосстановления кислорода.

Выводы

Установлено, что в дихлорметане и этаноле образование пленок на рабочих электродах в процессе

электроокисления порфирина-мономера наблюдается в области потенциалов от 0 до +2 В. Прирост массы пленки MnClT(3-NH₂Ph)P при осаждении из ДХМ в потенциостатическом режиме в 1,9 раза больше, чем в потенциодинамическом. Рассчитанное количество электронов, участвующих в процессе электрополимеризации MnClT(3-NH₂Ph)P в дихлорметане, равно 5,5. Поверхность пленок MnClT(3-NH₂Ph)P, полученных из ДХМ при различных режимах осаждения, сильно отличается.

Показано, что в деаэрированных растворах порфиринов в ДМСО наблюдается квазиобратимый процесс изменения степени окисления центрального иона Mn(III)/Mn(II), который для *meta*-замещенного порфирина находится при более положительных потенциалах, чем для *para*-замещенного. Потенциалы необратимых процессов электровосстановления и электроокисления макроцикла *meta*-замещенного порфирина также положительнее, чем *para*-замещенного.

На ЦВА растворов порфиринов в ДМСО, насыщенных кислородом, наблюдалось отличие потенциалов пиков окислительно-восстановительных процессов, связанных с порфирином или кислородом, от потенциалов пиков этих же процессов, происходящих в чистом ДМСО без порфирина (для кислорода) или в деаэрированном (без кислорода) растворе порфирина (для порфирина). Пик электроокисления макрогетероцикла, наблюдающийся в случае одновременного присутствия порфирина и растворенного кислорода в ДМСО, смещается в область положительных потенциалов. Плотность тока электровосстановления вблизи потенциалов -2 В заметно снижается. Различие в изменении электрохимических откликов проявляется для потенциалов около +1 В: происходит увеличение пика плотности тока при формировании пленки поли-MnClT(4-NH₂Ph)P и уменьшение пика плотности тока при формировании пленки поли-MnClT(3-NH₂Ph)P.

Установлено, что на всех электродах (ITO, Pt и Au) наблюдается формирование пленки, ассоциированное с пиком электровосстановления кислорода.

При этом материал электрода влияет на амплитуды токов RedOx процессов, величину прироста массы в определенных диапазонах потенциалов и процессы десорбции осажденного слоя. Для MnCIT(4-NH₂Ph)P характерен большой прирост массы пленки, ассоциированный с диапазоном потенциалов электровосстановления кислорода. Этот факт коррелирует с более высокой скоростью взаимодействия O₂^{•-} с *пара*-замещенными аминифенилпорфиринами, чем с *мета*-замещенными.

Изменение диапазона циклирования (от -1,8 до 0 В вместо диапазона от -1,8 до +0,8 В) приводит к уменьшению массы пленки, осаждаемой в течение 10 циклов. При этом снижение массы образующейся пленки связано не только с исключением процессов формирования пленки за счет прямого окисления порфирина в течение первых нескольких циклов, но и со снижением массы пленки, осаждаемой в области потенциалов электровосстановления кислорода.

В ближайшей перспективе планируется продолжить исследования свойств полипорфириновых пленок в части их практического использования. Речь идет об электропроводности получаемых полипорфиринов. Знание проводимости позволит ранжировать получаемые пленки, начиная от диэлектриков и заканчивая высокопроводящими («органические металлы») материалами. Промежуточным звеном будут полупроводники.

Благодарность. Авторы выражают благодарность проф., д.х.н. А.С. Семейкину (ИГХТУ) за предоставление объектов исследования. Авторы выражают свою признательность центру коллективного пользования научным оборудованием (ИГХТУ, Иваново) и Центру коллективного пользования научным оборудованием «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований» (ИХР РАН, Иваново) за предоставление оборудования для исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ № 17-03-00678).

Список литературы

References

- Đorđević L., Demitri N., Bonifazi D. *Supramol. Chem.* **2016**, 28(9–10), 753–761.
- Sanchez-Vergara M.E., Alvarez-Toledano C., Garduno A., Alvarez-Bada J.R. *Current Microscopy Contributions to Advances in Science and Technology, Vol. 1* (Mendez-Vilas A., Ed.) **2012**, 1416–1423.
- Li L., Huang Y., Peng J., Cao Y., Peng X. *Org. Electron.* **2013**, 14, 3430–3436.
- Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2018**, 253, 23–34.
- Bussetti G., Trabattoni S., Uttiya S., Sassella A., Riva M., Picone A., Brambilla A., Duò L., Ciccacci F., Finazzia M. *Synth. Met.* **2014**, 195, 201–207.
- George H., Guo Q. *Thin Solid Films* **2009**, 517, 2651–2655.
- Valentinas S., Bruzaite I., Lendraitis V. *Microelectron. Eng.* **2011**, 88, 2759–2762.
- Li G., Bhosale S., Tao S., Guo R., Bhosale S., Li F., Zhang Y., Wang T., Fuhrhop J.-H. *Polymer* **2005**, 46, 5299–5307.
- Noworyta K., Marczak R., Tylanda R., Sobczak J.W., Chitta R., Kutner W., D'Souza F. *Langmuir* **2007**, 23, 2555–2568.
- Liu X., Wang T., Liu Mi. *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, 369, 267–273.
- Shcherbina M.A., Chvalun S.N., Ponomarenko S.A., Kovalchuk M.V. *Russ. Chem. Rev.* **2014**, 83, 1091–1119.
- Durantini J., Otero L., Funes M., Durantini E.N., Fungo F., Gervaldo M. *Electrochim. Acta* **2011**, 56, 4126–4134.
- Bedioui F., Bouhier Y., Sorel C., Devynck J., Coche-Guerrente L., Deronzier A., Moutet J.C. *Electrochim. Acta* **1993**, 38, 2485–2491.
- Schaming D., Ahmed I., Hao J. *Electrochim. Acta* **2011**, 56, 10454–10463.
- Paik W.-K., Yeo I.-H., Suh H., Kim Y., Song E. *Electrochim. Acta* **2000**, 45, 3833–3840.
- Walter M.G., Wamser C.C. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 7563–7574.
- Rajic Z., Tovmasyan A., de Santana O.L., Peixoto I.N., Spasojevic I., do Monte S.A., Ventura E., Rebouças J.S., Batinic-Haberle I. *J. Inorg. Biochem.* **2017**, 169, 50–60.
- Tovmasyan A., Carballal S., Ghazaryan R., Melikyan L., Weitner T., Maia C.G.C., Rebouças J.S., Radi R., Spasojevic I., Benov L., Batinic-Haberle I. *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 11467–11483.
- Kadish K.M., Caemelbecke E.V., Royal G. *Electrochemistry of Metalloporphyrins in Nonaqueous Media*. In: *The Porphyrin Handbook*, Vol. 8, Ch. 55 (Kadish K.M. *et al.*, Eds.) San Diego: Academic Press, **2000**, p. 1.
- Quintino M.S.M., Araki K., Toma H.E., Angnes L. *Talanta* **2008**, 74, 730–735.
- Khorasani J.H., Amini M.K., Motaghi H., Tangestaninejad S., Moghadam M. *Sens. Actuators B: Chem.* **2002**, 87, 448–456.
- Chaniotakis N.A., Chasser A.M., Meyerhoff M.E., Groves J.T. *Anal. Chem.* **1988**, 60, 185–188.
- Gallo M.C., Pires B.M., Toledo K.C.F., Jannuzzi S.A.V., Arruda E.G.R., Formiga A.L.B., Bonacin J.A. *Synth. Met.* **2014**, 198, 335–339.
- Amini M.K., Shahrokhian S., Tangestaninejad S. *Anal. Chem.* **1999**, 71, 2502–2505.
- Thiagarajan S., Wu Z.-Y., Chen S.-M. *J. Electroanal. Chem.* **2011**, 661, 322–328.
- Sebarchievici I., Lascu A., Fagadar-Cosma G., Palade A., Fringu I., Birdeanu M., Taranu B., Fagadar-Cosma E. *Comptes Rendus Chimie* **2018**, 21, 327–338.
- Guo X.M., Guo B., Li C., Wang Y.L. *J. Electroanal. Chem.* **2016**, 783, 8–14.
- Lemos B.R.S., Carvalho Da-Silva D., Mussi D.Z., da Silva Santos L., da Silva M.M., de Carvalho M.E.M.D., Rebouças J.S., Idemori Y.M. *Appl. Catal. A: General* **2011**, 400, 111–116.
- Alemohammad T., Safariand N., Osati S. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2011**, 15, 181–187.
- Aggrawal D.D., Bhat D. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2015**, 19, 1123–1129.
- Araghi M., Bokaei F. *Polyhedron* **2013**, 53, 15–19.
- Kim S., Lee K.Y., Lee Y.S., Jang H.G., Lee J.K., Lee S.J. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2014**, 18, 579–584.
- Ucoskia G.M., Machado G.S., de F. Silva G., Nunes F.S., Wypych F., Nakagaki S. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2015**, 408, 123–131.
- Hajian R., Ehsanikhah A. *Chem. Phys. Lett.* **2018**, 691, 146–154.
- Chen S.-M., Song J.-L., Thangamuthu R. *J. Electroanal. Chem.* **2007**, 606, 63–73.

36. Barros V.P., Zaroni M.V.B., Assis M.D. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2006**, *10*, 962–970.
37. Berezina N.M., Klueva M.E., Bazanov M.I. *Macroheterocycles* **2017**, *10*, 308–312.
38. García M., Aguirre M.J., Canzi G., Kubiak C.P., Ohlbaum M., Isaacs M. *Electrochim. Acta* **2014**, *115*, 146–154.
39. Fukuzumi S., Nam W. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2016**, *20*, 35–44.
40. Chen J., Wagner P., Tong L., Boskovic D., Zhang W., Officer D., Wallace G.G., Swiegers G.F. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2797–2803.
41. Tesakova M.V., Parfenyuk V.I. *Perspektiv. Materialy* **2015**, *10*, 12–21 (in Russ.).
42. Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Tesakova M.V., Semeikin A.S., Parfenyuk V.I. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2017**, *21*, 555–567.
43. Tesakova M.V., Semeikin A.S., Parfenyuk V.I. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2016**, *20*, 793–803.
44. Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Koifman O.I., Parfenyuk V.I. *Electrochem. Commun.* **2017**, *83*, 28–32.
45. Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I. *J. Electroanal. Chem.* **2016**, *772*, 80–88.
46. Tesakova M.V., Kletikov S.S., Parfenyuk V.I. *Perspektiv. Materialy* **2017**, *11*, 45–54 (in Russ.).
47. Bund A., Neudeck S. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17845–17850.
48. Pailleret A., Bedioui F. Electropolymerized Metalloporphyrin, Metallophthalocyanine and Metal Schiff Base Complex Films: Applications to Biomimetic Electrocatalysis and Bioelectroanalysis. In: *N4-Macrocyclic Metal 41, Complexes, Ch. 8* (Zagal J.H., Bedioui F., Dodelet J.-P., Eds.) New York: Springer Science+Business Media, Inc., **2006**. p. 363.
49. Schaming D., Ruhlmann L. Electrosynthesis of Oligo- and Polyporphyrins Based on Oxidative Coupling of Macrocycles. In: *Electrochemistry of N4 Macrocyclic Metal Complexes, Vol. 1, Ch. 10* (Zagal J.H., Bedioui F., Eds.) Switzerland: Springer International Publishing, **2016**. p. 395.
50. Lutovac M.V., Chulovskaya S.A., Kuzmin S.M., Parfenyuk V.I. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* **2016**, *59*, 32–39.
51. Tesakova M.V., Popov I.A., Parfenyuk V.I. *Russ. J. Electrochem.* **2014**, *50*, 517–522.
52. Tesakova M.V., Sheinin V.B., Parfenyuk V.I. *Russ. J. Phys. Chem. A* **2014**, *88*, 325–330.
53. Semeikin A.S., Koifman O.I., Berezin B.D. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1982**, *18*, 1046–1047.
54. Salnikova M.A., Lubimova T.V., Glazunov A.V., Syrbu S.A., Semeikin A.S. *Macroheterocycles* **2014**, *7*, 249–255.
55. Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I. *Electrochimica Acta* **2018**, *292*, 256–267.
56. Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2014**, *18*, 585–593.

Received 21.02.2019

Accepted 18.04.2019