

# ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КАТИОНОВ $Tb^{3+}$ И АЗОМЕТИНОВЫХ ОСНОВАНИЙ В ПЕРФТОРСУЛЬФОНОВОЙ МЕМБРАНЕ

© 2019 г. В. Н. Пак\*, Н. А. Лапатин, А. Н. Борисов

Российский государственный педагогический университет имени А. И. Герцена,  
наб. р. Мойки 48, Санкт-Петербург, 191186 Россия  
e-mail: pakviacheslav@mail.ru

Поступило в Редакцию 23 марта 2019 г.

После доработки 23 марта 2019 г.

Принято к печати 17 мая 2019 г.

Предельная величина ионообменной сорбции  $Tb^{3+}$  устойчиво воспроизводится при содержании катионов в водном растворе, превышающем емкость перфторсульфоновой мембраны. Модифицирование мембраны азометиновыми основаниями облегчается высокой диффузионной подвижностью молекул и протекает с образованием прочных поверхностных соединений. Проявление сосуществующих центров высвечивания в мембране, модифицированной катионами  $Tb^{3+}$  с последующим присоединением азометина, определяется энергией возбуждающего света.

**Ключевые слова:** перфторсульфоновая мембрана, сорбция,  $Tb^{3+}$ , азометиновые основания, люминесценция

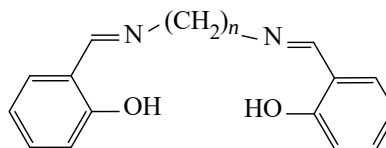
DOI: 10.1134/S0044460X19090166

Активный поиск способов химического модифицирования перфторсульфоновых мембран (далее мембран) в основном связан с возможностями применения получаемых композитов в качестве твердых электролитов в источниках тока [1–4]. Постоянно пополняются данные о структуре мембран, окончательное представление о которой, однако, все еще не сложилось. В целом определенно известно [1–4], что в каркасе, образованном фторуглеродными и эфирными цепями, формируется непрерывная система наноразмерных каналов и полостей, обрамленных связанными сульфогруппами. Методом сорбции индикаторов установлена ярко выраженная кислотность поверхности мембран [5–8]. Вместе с тем, остается недостаточно охарактеризованной ожидаемо высокая сорбционная способность мембран, несмотря на ее неизбежное проявление во всех вариантах модифицирования и исследования получаемых композитов. В связи с этим в настоящей работе сопоставлены особенности ионообменного закрепления в мембране катионов  $Tb^{3+}$  и сорб-

ции крупных молекул азометиновых оснований:  $N,N'$ -дисалицилиденэтилендиамина ( $H_2salen$ ) и его гомологов с возрастающей длиной метиленового мостика –  $H_2salpn-1,3$  и  $H_2salbn-1,4$  (схема 1). Выбор указанных модификаторов дополнительно связан с возможностью получения пленочных люминофоров.

Предельная величина сорбции катионов  $Tb^{3+}$  мембраной достигается в течение  $\sim 0.5$  ч и устойчиво воспроизводится на уровне  $0.27 \pm 0.04$  ммоль/г во всех случаях, когда полное содержание катионов в водном растворе  $TbCl_3$  превышает сорбционную емкость мембраны. Закрепленная

Схема 1.



$n = 2$  ( $H_2salen$ ),  $3$  ( $H_2salpn-1,3$ ),  $4$  ( $H_2salbn-1,4$ ).

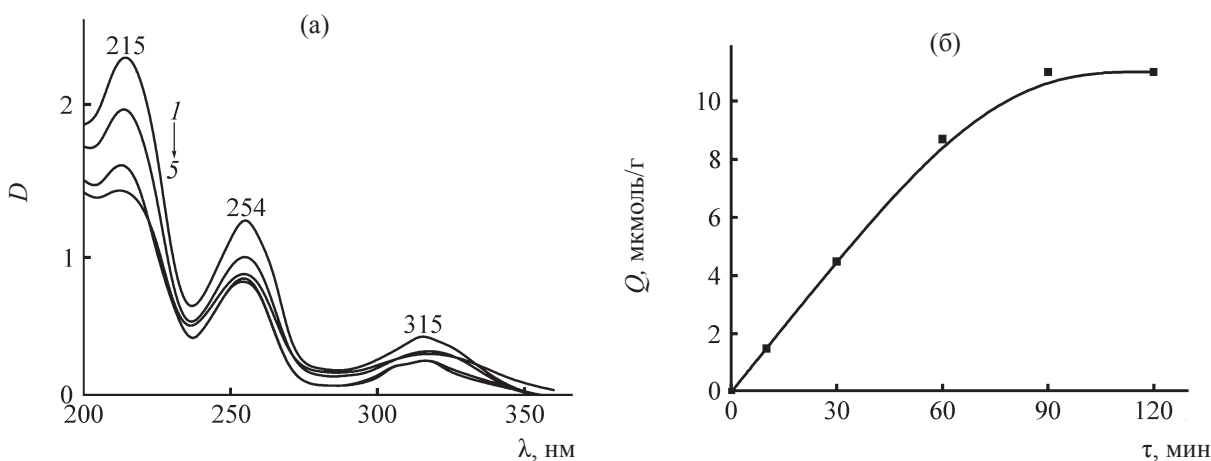
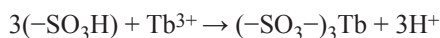


Рис. 1. Спектр поглощения спиртового  $2 \times 10^{-4}$  моль/л раствора  $H_2salen$  (1) и его изменение в ходе поглощения мембраной в течение 60 (2), 90 (3), 100 (4), 120 (5) мин (а) и динамика сорбции (б).

форма катиона гидролитически устойчива и полностью сохраняется в условиях отмывки мембраны от порового раствора. Мольное отношение сорбции  $Tb^{3+}$  к содержанию сульфогрупп в мембране (0.84 ммоль/г [7, 8]) близко к идеальному 1/3, что позволяет уверенно считать, что ионный обмен протекает по схеме 2 с достижением максимального заполнения катионами доступной поверхности. Полученный результат служит указанием на необычно высокую сорбционную активность мембраны. Следует отметить, что возможность быстрого и полного завершения процесса по схеме 2 с полной компенсацией заряда катионов  $Tb^{3+}$  определяется не только высокой активностью и равномерностью распределения, но и известной подвижностью обменных центров мембраны [1, 2]: гибкость фторуглеродных цепей, связывающих сульфогруппы с полимерным  $\sigma$ -остовом, обеспечивает их способность дополнительно ориентироваться в процессе ионного обмена.

#### Схема 2.



Вместе с тем, поровое пространство мембраны оказывается доступным и для крупных молекул азометиновых оснований; на рис. 1 показан мониторинг сорбции  $H_2salen$ . Процесс завершается в течение 1.5–2 ч. Достижимое максимальное значение сорбции  $Q \sim 1.1 \times 10^{-5}$  ммоль/г надежно воспроизводится при концентрации раствора в интервале  $10^{-2}$ – $10^{-5}$  моль/л и составляет лишь малую долю от содержания сульфогрупп мембра-

ны. Последнее не вызывает удивления с учетом больших размеров молекулы  $H_2salen$  и связанных с этим затруднений размещения молекул в наноструктурированном пространстве. Тем не менее, активное протекание сорбции убедительно подтверждается сопоставлением ее значения с содержанием молекул в поровом объеме мембраны (0.22 см<sup>3</sup>/г [7, 8]) при условии его простого заполнения рабочим раствором. Так при концентрации  $\sim 10^{-4}$  моль/л содержание  $H_2salen$  в мембране составило бы исчезающе малую величину  $\sim 2 \times 10^{-8}$  моль/г. Важно отметить, что молекулы  $H_2salen$  прочно удерживаются мембраной и полностью сохраняются в ходе длительного промывания как растворителем (спиртом), так и водой, подтверждая высокую устойчивость сформированных поверхностных комплексов. Установленное содержание  $H_2salen \sim 1.1 \times 10^{-5}$  моль/г оказывается предельным, устойчиво сохраняясь при значительном увеличении концентрации раствора до  $10^{-3}$  моль/л. Вместе с тем, оно столь же успешно достигается и при снижении концентрации раствора до  $10^{-5}$  моль/л. В условиях отдельного эксперимента (масса мембраны 0.05 г, объем раствора 50 мл) этот результат соответствует глубокой очистке раствора: абсолютное значение сорбции ( $\sim 5 \times 10^{-7}$  моль) оказывается сопоставимым с содержанием ( $\sim 5 \times 10^{-7}$  моль) молекул  $H_2salen$  в растворе. Приведенные доводы в совокупности позволяют считать, что процесс существенно смещен в сторону образования прочного поверхностного соединения  $H_2salen$  с мембраной и протекает в ус-

ловиях, далеких от равновесия (просматривается некоторая аналогия с образованием осадка).

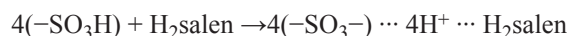
Сказанное имеет прямое отношение к тому, что сорбция крупной молекулы H<sub>2</sub>salen мембраной протекает и завершается неожиданно быстро; необычной при этом оказывается и близкая линейная динамика сорбции. Естественно полагать, что фактором, регламентирующим процесс, служит затруднение вхождения молекул в узкие каналы мембраны. С целью оценки порядка коэффициента диффузии  $D$  мы воспользовались выполнением первого закона Фика на основном участке зависимости динамики сорбции (рис. 1б). Соответственно, динамику накопления H<sub>2</sub>salen в поровом пространстве мембраны представили в виде (1):

$$dQ/d\tau = D \cdot s \cdot \delta \cdot c/h, \quad (1)$$

где  $s \cdot \delta$  – свободное сечение мембраны, представляющее собой ее геометрическую площадь с поправкой на величину пористости;  $c/h$  – градиент концентрации (в условиях проведения процесса значение  $c$  можно приравнять концентрации раствора). Расчет приводит к высокому значению  $D = 3.3 \times 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с, порядок которого характерен для сугубо внешней стадии сорбции (в случае диффузии в узких порах порядок коэффициента составляет  $10^{-8}$ – $10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с [9]). Не придавая абсолютно-го значения проведенной оценке, можно, тем не менее, полагать, что высокая подвижность крупных молекул H<sub>2</sub>salen определяется их ярко выраженным сродством к мембране, проявляющей свойства сильной твердой кислоты [7, 8] с необычно высокой сорбционной активностью. Мощной движущей силой процесса является образование прочного поверхностного комплекса, а по существу трудно растворимого химического соединения молекулы H<sub>2</sub>salen с мембраной. Проявление свойств азометинов как тетрадентантных оснований состоит в способности отдавать электронную плотность. Соответственно, закрепление молекул в мембране с высокой вероятностью имеет много-точечный характер. Переносом электронной плотности атомов азота и кислорода H<sub>2</sub>salen на протонированные атомы водорода сульфогрупп может быть обеспечено образование четырех прочных якорных связей (схема 3).

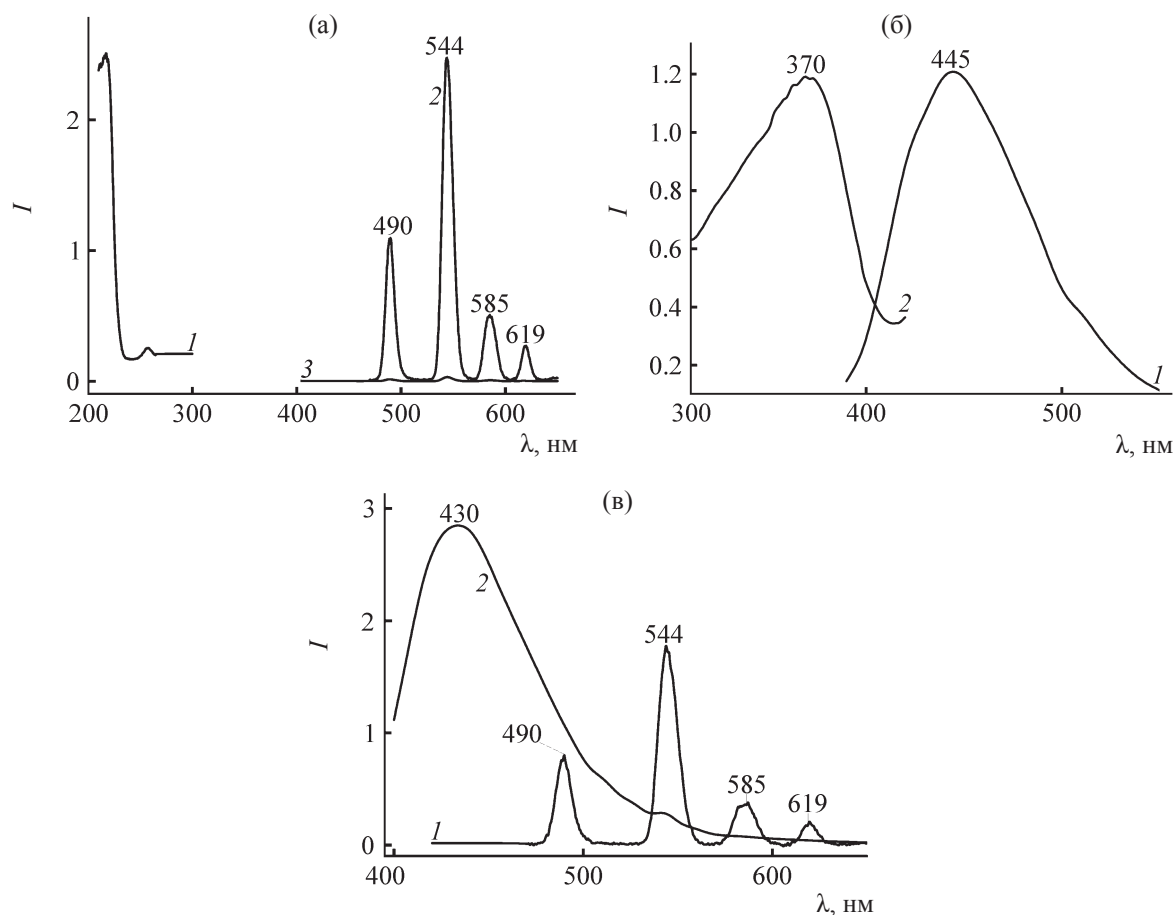
Следовало ожидать, что диффузионные ограничения сорбции, связанные с размерами молекул

### Схема 3.



азометинов, должны проявиться при удлинении метиленового мостика в ряду H<sub>2</sub>salen–H<sub>2</sub>salpn-1,3–H<sub>2</sub>salbn-1,4. Оказалось однако, что динамика сорбции и ее предельные значения практически не отличаются в указанном ряду (рассчитанные коэффициенты диффузии составляют близкие значения  $3.3 \times 10^{-5}$ ,  $3.1 \times 10^{-5}$  и  $3.0 \times 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с). Установленное сходство, дополнительно свидетельствующее о мощной поглотительной способности мембраны, связано, кроме того, с характерным свойством молекул. Гибкость метиленового мостика H<sub>2</sub>salpn-1,3 и H<sub>2</sub>salbn-1,4 (определяемая в литературе как конформационная подвижность азометиновых фрагментов [10]) обеспечивает их соразмерность с H<sub>2</sub>salen благодаря способности сжиматься, позволяя молекулам диффундировать в мембрану с равной скоростью и закрепляться в одинаковом количестве по существу на одних и тех же сорбционных центрах –SO<sub>3</sub>H.

Предельные значения координационной сорбции  $\sim (5-7) \times 10^{-6}$  моль/г азометиновых оснований Tb<sup>3+</sup>-замещенной мембраной оказываются заметно ниже, чем в случае ее H-формы. При этом сенсификация люминесценции тербия в модифицированной таким образом мембране невозможна из-за высокого положения его высвечивающих уровней относительно возбужденных состояний молекул азометинов [11]. Интересными, тем не менее, представляются спектральные свойства системы, включающей два связанных центра свечения. Так, в спектре люминесценции привитых катионов Tb<sup>3+</sup> (рис. 2а), отчетливо проявляются 4 из 7 полос, определяемых излучательными переходами из возбужденного в основные состояния тербия  $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$  ( $j = 6, 5, 4, 3$ ) [11] (полоса высокой интенсивности с максимумом 544 нм отвечает переходу  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ , называемому сверхчувствительным). Максимум 219 нм узкой полосы возбуждения Tb<sup>3+</sup> в точности совпадает с его положением в спектре поглощения катиона в растворе [11]; при увеличении длины волны возбуждения  $\lambda > 250$  нм люминесценция не регистрируется. В свою очередь, спектр флуоресценции сорбированного H<sub>2</sub>Salpn-1,3 и длинноволновая полоса ее возбуждения показаны на рис. 2б. В случае же пленочно-



**Рис. 2.** Спектры возбуждения и высвечивания  $Tb^{3+}$  (а) и  $H_2Salpn-1,3$  (б) в мембране, люминесценция пленочного люминофора мембрана- $Tb^{3+}-H_2Salpn-1,3$  (в) при возбуждении светом с  $\lambda_{max} = 219$  (1), 370 нм (2).

го композита мембрана- $Tb^{3+}-H_2Salpn-1,3$  (рис. 2в) возбуждение при 219 нм вызывает только зеленую люминесценцию  $Tb^{3+}$ , тогда как облучение при  $\lambda > 250$  нм вызывает исключительно синюю флуоресценцию азометина. Таким образом, проявление сосуществующих в мембране центров высвечивания четко разделено энергией возбуждающего света. Снижение поляризации молекул  $H_2Salpn-1,3$  при координационном закреплении на катионах вызывает отчетливо наблюдаемое гипсохромное смещение (на 15 нм) максимума и значительное усиление интенсивности флуоресценции  $H_2Salpn-1,3$  по сравнению с его отдельным состоянием в мембране. Наряду с этим заметно некоторое снижение яркости свечения  $Tb^{3+}$  (рис. 2), по всей видимости, связанное с переносом небольшой части энергии возбуждения на активацию колебаний  $H_2Salpn-1,3$ .

Таким образом, высокая поглотительная способность и емкость перфторсульфоновой мем-

браны определяются сочетанием развитой пористой структуры с равномерностью и плотностью распределения высокоактивных сульфогрупп на доступной поверхности. Соответственно, предельная величина ионообменной сорбции катионов  $Tb^{3+}$  устойчиво воспроизводится при их содержании в растворе, превышающем емкость мембраны. В свою очередь, высокая диффузионная подвижность крупных молекул ароматических азометиновых оснований в поровом пространстве определяется их ярко выраженным сродством к мембране; сорбция азометинов имеет многоточечный характер и протекает с образованием прочных поверхностных соединений. В мембране, модифицированной катионами  $Tb^{3+}$  с последующим сорбционным включением азометина, проявляются сосуществующие центры зеленого и синего высвечивания, разделенные энергией возбуждающего света.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы перфторсульфоновой мембраны марки МФ-4СК (ОАО «Пластполимер») [12] в виде тонких (0.25 мм) пластинок подвергали очистке путем кипячения в концентрированной азотной кислоте в течение 2–3 ч с последующим промыванием водой до отсутствия реакции на ионы NO<sub>3</sub><sup>–</sup> [7, 8]. Во всех экспериментах и расчетах в качестве исходных принимали значения массы мембран, высушенных при 90°C, обеспечивающей освобождение от воды основной части порового объема при надежном сохранении в целом пористой структуры образцов. Содержание сульфогрупп в мембранах определяли способом обратного титрования (по убыли щелочи в растворе в результате его контакта с образцами); полученное по результатам ряда определений значение составило 0.84±0.05 ммоль/г. Условную величину объема пор  $V_{\text{п}} = 0.20 \pm 0.03$  см<sup>3</sup>/г определяли по прибавке массы мембран при достижении капиллярного заполнения порового пространства водой относительно сухого (при 90°C) состояния. Необходимой характеристикой мембраны является ее пористость  $\delta$  (см<sup>3</sup>/см<sup>3</sup>), отражающая долю пустот в общем объеме. С учетом объема пор ( $V_{\text{п}} = 0.20 \pm 0.03$  см<sup>3</sup>/г) и плотности каркаса мембраны ( $\rho \approx 2$  г/см [1, 2]) получили оценочное значение  $\delta = V_{\text{п}} \cdot \rho \approx 0.4$ .

Сорбцию катионов Tb<sup>3+</sup> проводили при комнатной температуре: пластинки мембраны выдерживали в водных 10<sup>–2</sup>–10<sup>–5</sup> моль/л растворах TbCl<sub>3</sub> в течение 0.5–3 ч, затем тщательно промывали водой и сушили до постоянной массы при 90°C. Значения необратимой сорбции катионов определяли, переводя их в раствор кипячением в азотной кислоте с последующим определением по оптической плотности смыва в максимуме 219 нм узкой полосы поглощения с коэффициентом экстинкции 326.6 л/(моль·см) [11]. Сорбцию азометиновых оснований проводили из их 10<sup>–3</sup>–10<sup>–4</sup> моль/л растворов в этаноле с фотометрическим контролем протекания процесса в максимумах полос поглощения: H<sub>2</sub>salen (317 нм,  $\epsilon = 9100$  л·моль<sup>–1</sup>·см<sup>–1</sup>), H<sub>2</sub>salpn-1,3 (315 нм,  $\epsilon = 9120$  л·моль<sup>–1</sup>·см<sup>–1</sup>), H<sub>2</sub>salbn-1,4 (315 нм,  $\epsilon = 6700$  л·моль<sup>–1</sup>·см<sup>–1</sup>). Спектры поглощения растворов и модифицированных мембран снимали в режиме пропускания на спектрометре ShimadzuUV-2550. Регистрацию

флуоресценции образцов проводили при комнатной температуре на спектрометре Флюорат-02-Панорама.

Авторы выражают благодарность В.М. Пузыку (Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена) за помощь в исследовании.

## ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания (№ 1.5650.2017/ВУ).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ярославцев А.Б. // Высокомолекулярное соединение. (А). 2013. Т. 55. № 11. С. 1367; Yaroslavtsev A.B. // Polymer. Sci. (A). 2013. Vol. 55. N 11. P. 674. doi 10.7868/S0507547513110068
2. Иванчев С.С., Мякин С.В. // Успехи химии. 2010. Т. 79. № 2. С. 117; Ivanchev S.S., Myakin S.V. // Russ. Chem. Rev. 2010. Vol. 79. N 2. P. 101. doi 10.1070/RC2010v079n02ABEH004070
3. Kristensen M.B., Catalano J., Haldrup S., Belsky P., Tomas M., Bentien A. // J. Membrane Sci. 2018. Vol. 545. P. 275. doi 10.1016/j.membrsci.2017.09.079
4. Kusoglu A., Dursch T.J., Weber A.Z. // Adv. Function. Mat. 2016. Vol. 27. N 26. P. 4961. doi 10.1002/adfm.201600861
5. Itagaki Y., Nakashima S., Sadaoka Y. // Sensors and Actuators (B). 2009. Vol. 142. N 1. P. 44. doi 10.1016/j.snb.2009.07.033
6. Seger B., Vinodgopal K., Kamat P.V. // Langmuir. 2007. Vol. 23. N 10. P. 5471. doi 10.1021/la0636816
7. Пак В.Н., Курова А.А., Борисов А.Н. // ЖОХ. 2017. Т. 87. № 8. С. 1374; Pak V.N., Kurova A.A., Borisov A.N. // Russ. J. Gen. Chem. 2017. Vol. 87. N 8. P. 1782. doi 10.1134/S1070363217080242
8. Пак В.Н., Курова А.А., Шилов С.М. // ЖОХ. 2012. Т. 82. № 9. С. 1487; Pak V.N., Kurova A.A., Shilov S.M. // Russ. J. Gen. Chem. 2012. Vol. 82. N9. P. 1524. doi 10.1134/S1070363212090113

9. Тимофеев Д.П. Кинетика адсорбции. М.: АН СССР, 1962. 251 с.
10. Борисов А.Н., Пузык М.В., Ардашева Л.П., Пак В.Н. // Оптика и спектр. 2017. Т. 123. № 6. С. 886; Borisov A. N., Puzyk M.V., Ardasheva L.P., Pak V.N. // Opt. Spectr. 2017. Vol. 123. N 6. P. 889. doi 10.1134/S0030400X17120049
11. Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюшина Н.П., Бельтюкова С.В. Спектро-скопические и люминесцентные методы определения лантаноидов. Киев: Наукова думка, 1989. 256 с.

## Some Features of Sorption and Luminescence Properties of $Tb^{3+}$ Cations and Azomethine Bases in Perfluorosulfone Membrane

V. N. Pak\*, N. A. Lapatin, and A. N. Borisov

*Herzen State Pedagogical University of Russia, nab. r. Moiki 48, St. Petersburg, 191186 Russia  
e-mail: pakviacheslav@mail.ru*

Received March 23, 2019; revised March 23, 2019; accepted May 17, 2019

The limiting value of ion-exchange sorption of  $Tb^{3+}$  is stably reproduced when the cation content in the aqueous solution exceeds the capacity of the perfluorosulfonic membrane. Modification of the membrane with azomethine bases is facilitated by the high diffusion mobility of the molecules and proceeds with the formation of strong surface compounds. The manifestation of coexisting emission centers in the membrane modified with  $Tb^{3+}$  cations with the subsequent addition of azomethine is determined by the energy of the exciting light.

**Keywords:** perfluorosulfone membrane, sorption,  $Tb^{3+}$  cations, azomethine bases, luminescence