

20 Особенности адсорбции метиленового синего и аскорбиновой кислоты на полимерной мембране „Нафийон“

© Н.Ф. Бункин, С.Л. Тимченко, Г.Н. Фадеев, Н.А. Богатов, Н.А. Задорожный

МГТУ им. Н.Э. Баумана,
10505 Москва, Россия

e-mail: nbunkin@mail.ru, timch@bmstu.ru

Поступила в редакцию 22.06.2022 г.

В окончательной редакции 09.08.2022 г.

Принята к публикации 12.09.2022 г.

Методом инфракрасной (ИК) фурье-спектроскопии исследован коэффициент пропускания полимерной мембраны „Нафийон“ при адсорбции на мембрану метиленового синего и аскорбиновой кислоты из водных растворов. Обнаружено изменение цвета мембраны и коэффициента пропускания в ИК диапазоне при набухании полимера в исследуемых растворах, что связано с химическими реакциями, происходящими в системе „мембрана–раствор“. Установлено, что скорости адсорбции и десорбции дистиллированной воды, окисленной синей (Mc^+) и восстановленной бесцветной лейкоформы (McH^0) метиленового синего на полимерной мембране близки и лежат в следующих пределах: скорость адсорбции $0.029–0.031 \text{ min}^{-1}$, скорость десорбции $0.010–0.011 \text{ min}^{-1}$. Скорости адсорбции и десорбции аскорбиновой кислоты из водного раствора составили 0.021 и 0.08 min^{-1} . Зафиксировано изменение цвета мембраны при сорбции лейкоформы метиленового синего. При длительном высушивании мембраны за счет ее протон-обменных свойств произошла окислительно-восстановительная реакция — лейкоформа метиленового синего окислилась до исходного состояния Mc^+ . Данный факт может свидетельствовать о проявлении метакромазии системы „нафийон — метиленовый синий“. Система, состоящая из метиленового синего, адсорбированного на сульфанированном перфторуглероде, может рассматриваться как модель дегидрогеназы — биокатализатора, способного переносить водород. Мембрана „Нафийон“ благодаря своей высокой катионной проводимости способствует передаче протонов и тем самым влияет на скорость окислительно-восстановительных реакций с участием метиленового синего.

Ключевые слова: мембрана „Нафийон“, амфилилия полимера, метиленовый синий, аскорбиновая кислота, оптические свойства, инфракрасный спектр.

DOI: 10.21883/OS.2023.07.56140.3852-23

Введение

Полимерные мембраны из Нафийона (NafionTM), разработанные фирмой DuPont, интенсивно изучаются в различных областях физики, химии и водородной энергетики [1–11]. Нафийон представляет собой полимерный (тефлоновый) каркас с подшитыми к тефлоновой основе концевыми сульфогруппами [8]. Главная перфторуглеродная цепь мембраны является гидрофобной частью макромолекулы. Боковые цепи с сульфогруппами обладают гидрофильными свойствами и способны адсорбировать молекулы воды.

Набухший в воде Нафийон обладает так называемой амфифильностью [4] — внутри Нафийона формируется структура типа цилиндрических мицелл с заполненными водой каналами с размером 2–3 nm. На границе этих каналов происходит диссоциация концевых сульфогрупп:



и внутренняя поверхность каналов становится отрицательно заряженной. Поэтому внутри каналов эффективно втягиваются катионы [1], что используется для пространственного разделения ионов H^+ и OH^- в

установках по водородной энергетике. От концентрации воды в полимере сильно зависит его протонная проводимость, растущая с увеличением количества воды внутри мембраны при набухании [8].

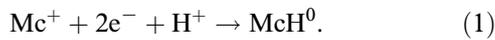
Актуальность исследований

С одной стороны, полимерная мембрана „Нафийон“ с учетом масштабирования имеет некоторые сходства с клеточной мембраной. С другой стороны, водные растворы различных форм метиленового синего (МС) используются при борьбе с COVID-19 [12–14]. Краситель МС принадлежит к семейству фенотиазинов, гетероциклических соединений, в основании которых находятся три кольца — два углеродных и еще одно с включениями азота и серы. Метиленовый синий был первым производным фенотиазина (так называют лекарственные препараты, созданные на его основе). Гидратированная форма содержит три молекулы воды на единицу метиленового синего. Метиленовый синий получают из N, N-диметиланилина ($C_8H_{11}N$) [15–17].

Поэтому с фундаментальной и прикладной точек зрения актуальными являются исследования взаимодей-

стве полимерной мембраны „Нафион“ с указанными растворами. Изучение такого взаимодействия и являлось целью данной работы. Исследования включали вымачивание полимерной мембраны в водных растворах различных форм МС и аскорбиновой кислоты (АСК).

Молекула МС способна образовывать различные формы. Катион-радикал Mc^+ может существовать в четырех равновесных конфигурациях, образовывать димеры и H -агрегаты. Кроме того, краситель МС способен восстанавливаться до нейтрального семихинон-радикала Mc^0 и далее до бесцветной лейкоформы. Спектр семихинон-радикала Mc^0 имеет пять максимумов в видимой области: 420, 436, 585, 610, 640 nm [17]. В зависимости от состава растворов и кислотности среды возможен переход Mc^+ в различные нейтральные (лейкоформа, семихинон-радикал) и положительно заряженные формы. Нейтральная лейкоформа McH^0 возникает в результате реакции



Появившийся радикал McH^0 легко окисляется обратно до Mc^+ под действием кислорода [16]. Если McH^0 присоединит еще один протон, то он переходит в протонированную лейко-форму McH_2^+ [6]. Таким образом, молекула МС в различных средах способна переходить из одной формы в другую, принимая один или более электронов, либо принимая или отдавая протон.

Метиленовый синий на протяжении многих лет привлекает внимание исследователей из-за широкого спектра своей биохимической активности. Было установлено, что МС обладает ярким противовирусным эффектом, что было доказано еще в 2018 г. при лечении вируса Эбола и MERS-CoV, вызывающего острый ближневосточный респираторный синдром. В онкологии МС известен как мощный фотосенсибилизатор. Он активно проявляет противовирусный эффект при воздействии света и его введение способствует разрушению патологических клеток.

Участие МС (при низких концентрациях $< 2 \text{ mg/kg}$) в противостоянии с COVID-19 может быть рассмотрено как способ борьбы с метгемоглобинемией [12]. Обратимо действующая окислительно-восстановительная система, образуемая исходной формой Mc^+ и восстановленной протонированной лейкоформой McH_2^+ , переносит электрон и протон от донора (например, никотинамидадениндинуклеотида NADH, восстановленной формы флавинадениндинуклеотида FADH₂ или АСК) к метгемоглобину met-Hb(Fe³⁺), помогая восстанавливать его до гемоглобина Hb(Fe²⁺). Также МС блокирует рецепторы ACE2, играющие одну из основных ролей в прогрессировании COVID-19 [13]. По данным работы [14] МС функционирует как альтернативный переносчик электронов в митохондриях, который принимает электроны от NADH или FADH₂ и передает их CoQ или Cyt-c, минуя блокировку комплекса I/III в электронно-транспортной цепи (ЭТЦ), что позволяет

продолжить работу ЭТЦ и выработку аденозинтрифосфата (АТФ) в клетке.

В представленной работе методом регистрации ИК спектра измеряли коэффициент пропускания полимерной мембраны при ее вымачивании в водных растворах метиленового синего (Mc^+), его лейкоформы (McH^0) и в растворе аскорбиновой кислоты (АСК), а также при последующем высушивании мембраны. Состояние мембраны фиксировалось ИК фурье-спектрометром в ближнем ИК диапазоне при комнатной температуре. Явление набухания перфторсульфонатного полимера под влиянием воды важно не только для уточнения эксплуатационных свойств мембраны, но и для изучения его термодинамических, электрических и оптических свойств.

Необычные сорбционные свойства полимерной сульфонирующей фторопластовой мембраны „Нафион“ обусловлены ее структурой. Были получены ИК спектры мембраны после ее набухания в водных растворах Mc^+ , АСК, восстановленной бесцветной лейкоформы McH^0 , полученной в результате реакции красителя с АСК, и последующего высушивания мембраны. Цель работы — используя склонность полимерной мембраны „Нафион“ к протонной проводимости, исследовать адсорбцию из водных растворов МС и АСК, а также выявить особенности колебательного спектра молекул и наличие отклонений в характеристиках спектральных линий в диапазоне волн, соответствующих ИК излучению.

Экспериментальная часть

Исследование ИК спектра водных растворов Mc^+ , McH^0 , АСК и мембраны „Нафион“ проводилось на аналитическом ИК фурье-спектрометре ФС2201 в волновом диапазоне 370–7800 cm^{-1} с номинальным разрешением не более 1 cm^{-1} , абсолютная погрешность шкалы волновых чисел составляла $\pm 0.05 \text{ cm}^{-1}$. Использовали пластинки полимера N117 (SigmaAldrich, USA) толщиной $L_0 = 175 \mu\text{m}$ и размером $1 \times 1 \text{ cm}$. Осуществлялось вымачивание в водных растворах МС и АСК и последующее высушивание. Пластина полимера помещалась в кювету с окнами из CaF₂, которые прозрачны для ИК излучения в широком спектральном диапазоне (длинноволновая граница прозрачности соответствует 3 μm). Расстояние между окнами (толщина кюветы) составляло 180 μm .

В качестве объектов исследований использовались следующие жидкости: вода бидистиллированная, раствор АСК, который получали растворением 33 г АСК (99.99%) в 100 ml дистиллята. Водный раствор МС готовили разведением 0.6 г Mc^+ в 100 ml воды и доводили до оптической плотности $D = 1$. Исходная синяя структура красителя Mc^+ обладает спектром со следующими максимумами поглощения: $\lambda(\text{димер}) = 615 \text{ nm}$ и $\lambda(\text{мономер}) = 665 \text{ nm}$. Водный раствор Mc^+ с АСК готовили в пропорциях 5:1. Процесс вымачивания

мембраны в дистиллированной воде и водных растворах Mc^+ , McH^0 (ЛМС) и АСК осуществляли в чашке Петри. Величины pH исходных растворов составляли: бидистиллят pH 6.74, водные растворы Mc^+ pH 5.41, АСК pH 3.42.

Измерялся коэффициент пропускания растворов $K = I/I_0$, где I и I_0 — интенсивности прошедшего и падающего ИК излучения, которые по закону Ламберта–Бугера–Бера связаны соотношением

$$I = I_0 \exp(-kL), \quad (2)$$

где k — коэффициент экстинкции, L — расстояние между стеклами кюветы. В данной работе L было постоянным и определялось тонкой металлической пластинкой (толщина $L = 0.18 \text{ mm}$) между стеклами кюветы. Раствор вводили в жидкостную кювету при помощи шприца.

Наиболее сильное поглощение ИК излучения в дистиллированной воде для водных растворов Mc^+ , АСК и бесцветной лейкоформы McH^0 реализуется для полосы валентных колебаний в диапазоне $2.7\text{--}3.3 \mu\text{m}$. Поэтому в экспериментах по ИК фурье-спектроскопии исследовался спектральный диапазон $1.8\text{--}2.2 \mu\text{m}$. После обработки спектральных линий растворов для области $\lambda \sim 1930 \text{ nm}$ был построен совмещенный спектр исследуемых растворов (рис. 1). Инфракрасный спектр водного раствора McH^0 , восстановленного из МС при взаимодействии с АСК, имеет аналогичный вид. Минимум коэффициента пропускания на данной длине волны соответствует характерному колебательному движению молекулы под воздействием ИК излучения.

Затем было проведено измерение спектра пропускания мембраны при ее вымачивании в растворах. Ниже показаны результаты измерения ИК спектра мембраны (относительный коэффициент пропускания на линии $\lambda \sim 1930 \text{ nm}$) при вымачивании (и последующем высушивании) в дистиллированной воде, а также в водных растворах Mc^+ , АСК, McH^0 . Измерения ИК спектра указанных растворов и мембраны, вымоченной в них, позволили установить особенности процесса адсорбции мембраной воды, МС, его лейкоформы и АСК.

Поскольку рассматривались водные растворы, то ИК спектры соединений сравнивались с ИК спектром воды. На рис. 1 показаны спектры пропускания ИК излучения дистиллированной воды и изучаемых растворов — АСК, Mc^+ и McH^0 . Из эксперимента следует, что для дистиллированной воды и изученных водных растворов ширина спектральной линии практически одинакова и минимум коэффициента пропускания в среднем соответствует длине волны 1931.4 nm . Коэффициент пропускания ИК спектра в области $\lambda \sim 1930 \text{ nm}$ для воды меньше, чем у изученных водных растворов (рис. 1).

Экспериментальное исследование процесса восстановления биохимически активного соединения МС в поле действия низкочастотных гармонических колебаний частотой от 7 до 30 Hz показало, что изменяется

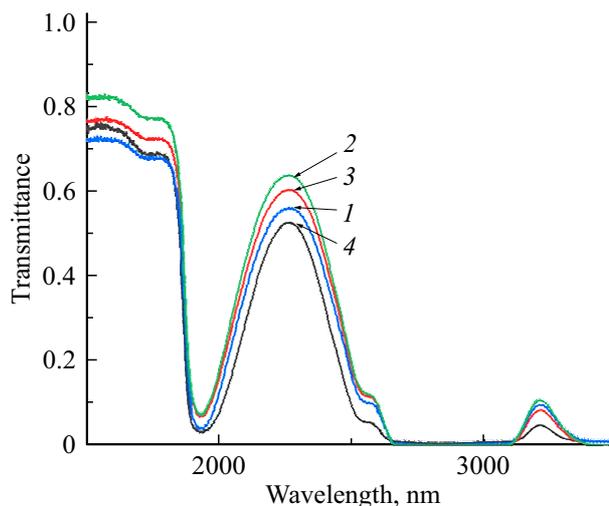


Рис. 1. Совмещенные ИК спектры в области спектрального минимума: 1 — Mc^+ , 2 — McH^0 , 3 — АСК, 4 — H_2O .

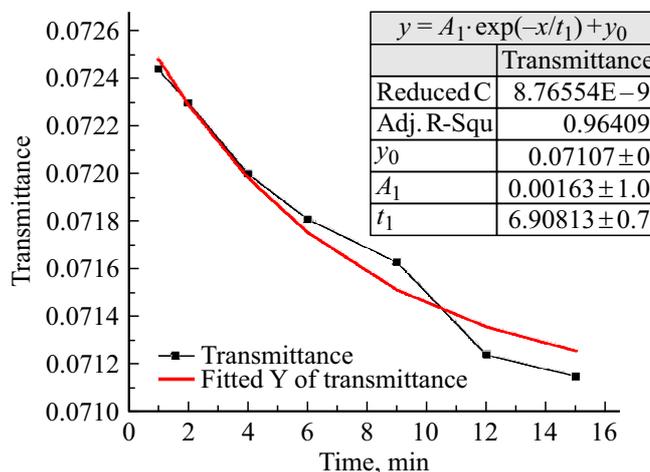


Рис. 2. Временная зависимость минимума коэффициента пропускания водного раствора при реакции Mc^+ с АСК на длине волны 1930 nm .

кинетика окислительно-восстановительной реакции МС с АСК [18]. Поэтому в работе проведено исследование кинетики реакции восстановления Mc^+ при взаимодействии с АСК. Регистрация ИК спектра смеси водных растворов Mc^+ и АСК в различные моменты времени позволила по измерению коэффициента пропускания ИК излучения косвенно измерить скорость реакции (1) восстановления Mc^+ водным раствором АСК до образования лейкоформы McH^0 . Информация о скорости данной реакции необходима для учета временного интервала, в течение которого мы можем получать восстановленную, в частности, протонированную лейкоформу McH_2^+ , которая переносит электрон и протон от донора (например, НАДН, ФАДН₂ или АСК) к метгемоглобину met-Hb(Fe^{3+}), помогая восстанавливать его до гемоглобина Hb(Fe^{2+}). На рис. 2 представлена зависимость от времени коэффициента пропускания ИК излучения на

длине волны 1930 nm для раствора, в котором происходит реакция Mc^+ с АСК. Аппроксимация полученной зависимости и производная от нее дают среднее значение скорости изменения коэффициента пропускания. Это можно трактовать как среднюю скорость реакции Mc^+ с АСК, результатом которой является образование бесцветной восстановленной формы McH^0 . Среднее значение скорости реакции восстановления раствора МС с помощью водного раствора АСК для выбранной концентрации составило 0.14 min^{-1} . Общее время восстановления окисленной формы Mc^+ до формы McH^0 составило примерно 15 min.

Далее рассмотрим результаты исследования динамики процесса адсорбции и десорбции нафием исследуемых растворов. Набухание полимера в воде в основном определяется первичной гидрофильной фазой — присутствием сульфогрупп. Функциональные сульфогруппы группируются внутри сферических полостей диаметром порядка 40 Å [19]. Вторая гидрофильная фаза представляет собой систему полостей, связанных узкими каналами диаметром 10 Å, которые содержат гидратированные катионы.

Двухфазная структура нафием определяет его амфифильные свойства. Боковые цепи могут агрегировать и формировать стержнеподобные агрегаты с большим релаксационным временем. Если смочить водой образец нафием, то сначала проявляются его гидрофобные качества — нафием сопротивляется проникновению воды внутрь и остается практически сухим. Однако спустя некоторое время (порядка 190 min [7]) начинает проявляться гидрофильная фаза и вода впитывается в мембрану.

Высушенная пленка нафием после замачивания в водном растворе АСК принимает цвет раствора — желтоватый цвет. Изменение цвета мембраны происходит в результате сорбции АСК на нафием. При вымачивании нафием в водном растворе Mc^+ (синий цвет раствора) происходит изменение цвета и полимер становится синим, а сам раствор светлеет. Таким образом, мембрана активно адсорбирует Mc^+ . При вымачивании мембраны в бесцветном водном растворе — восстановленной форме McH^0 — полимер в начале вымачивания приобретает цвет раствора и становится бесцветным. Затем после достаточной выдержки в растворе полимер приобретает слегка светло-синий цвет. Далее после весьма длительного высушивания пленки на воздухе ее цвет снова меняется — мембрана приобретает бирюзовый цвет. Изменение цвета свидетельствует о метахромазии МС при адсорбции на полимере нафием. Свойство, выражаемое в изменении цвета красителя при адсорбции, проявляется достаточно редко и связано с протонной активностью мембраны. Для форм МС данное свойство известно только для адсорбции на фосфатах. По-видимому, здесь произошло проникновение раствора McH^0 в поры мембраны и затем произошла реакция окисления лейкоформы McH^0 до окисленной формы Mc^+ .

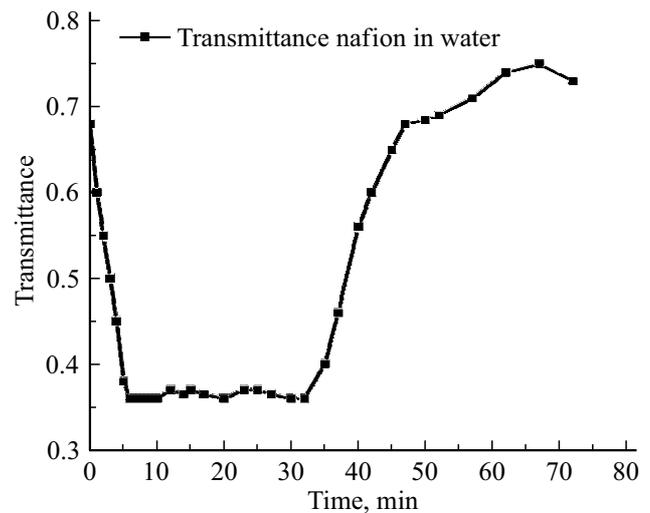


Рис. 3. Коэффициент пропускания нафием при вымачивании в бидистиллированной воде и последующем высушивании на воздухе.

Особенности адсорбции испытуемых растворов на нафием прежде всего связаны с тем, что нафием имеет высокую ионную проводимость. Так как нафием является протон-обменной мембраной, то при адсорбции форм МС в мембране происходит не только физическое набухание, но и химические процессы. Об этом можно судить по изменению спектров в процессе адсорбции веществ из водных растворов: имеющего синий цвет катиона Mc^+ , не имеющей заряда его бесцветной лейкоформы McH^0 , а также относительно слабой АСК, у которой малы константы диссоциации — по первой ступени $pK_1 = 4.17$, а по второй $pK_2 = 11.57$.

Линии ИК спектра пропускания для молекул воды в области $\lambda \sim 1930 \text{ nm}$ соответствуют комбинации валентных (асимметричных) и деформационных колебаний. Коэффициент пропускания (рис. 3) при максимальной глубине проникновения молекул воды в полимер за счет длительного вымачивания составляет примерно $K \sim 0.36$. Это больше, чем для других исследованных растворов. Обращает внимание следующая особенность полученных результатов. При высушивании полимера коэффициент пропускания выше, чем у исходного образца. Вода сделала полимер после набухания и высушивания более прозрачным.

Качественно иной результат получен при вымачивании и высушивании мембраны полимера в водном растворе АСК (рис. 4). Среднее значение коэффициента пропускания мембраны, соответствующее максимальному проникновению раствора АСК, составляет примерно $K \sim 0.44$, а для воды $K \sim 0.36$. В этом заключается первая особенность полученных результатов: мембрана полимера после вымачивания в АСК более прозрачна, чем после вымачивания в воде. Второе отличие полученных результатов от адсорбции дистиллята: скорость адсорбции АСК меньше (таблица), чем скорость адсорб-

Скорость процессов адсорбции и десорбции веществ на нафине

Вещество в растворе	Скорость адсорбции, min^{-1}	Скорость десорбции, min^{-1}
H ₂ O	0.032	0.009
АСК	0.021	0.008
Mc ⁺	0.031	0.011
McH ⁰	0.029	0.010

ции воды, так же как и время десорбции АСК. Третье отличие: различие коэффициентов пропускания исходного (сухого) образца нафина ($K \sim 0.65$) и высушенного после вымачивания в растворе АСК ($K \sim 0.72$, рис. 4).

Полученные ИК спектры водных растворов исходной положительно заряженной формы Mc⁺ и восстановленной бесцветной лейкоформы McH⁰ в принципе совпадают. В обоих случаях они имеют примерно одинаковый минимум коэффициента пропускания мембраны при вымачивании ($K \sim 0.36$), оба адсорбента оставляют полимер после высушивания более прозрачным по сравнению с исходным состоянием. Здесь, однако, имеет место некоторое различие: полимер после десорбции Mc⁺ остается более прозрачен ($K = 0.63$), чем после десорбции лейкоформы ($K = 0.59$). При этом из полимера десорбируется вода, а сами мембраны приобретают цвет того раствора, в котором были вымочены. Впоследствии в мембране, которая была вымочена в растворе лейкоформы McH⁰, происходит химическая реакция, о чем свидетельствует изменение цвета мембраны. Последующее изменение цвета мембраны указывает на то, что наблюдаемый процесс адсорбции связан с процессом диффузии компонентов раствора в мембрану и имеет химическую природу.

На рис. 5 представлена кинетика адсорбции Mc⁺ в нафине при вымачивании мембраны и ее последующем высушивании.

Анализ результатов эксперимента

Исследованы процессы адсорбции и десорбции водных растворов Mc⁺, McH⁰ и АСК на полимерной мембране „Нафине“. Из анализа ИК спектров определена скорость активных фаз адсорбции и десорбции исследуемых веществ на полимерной мембране в исследуемых водных растворах. Скорость процесса сорбции (в min^{-1}) рассчитывалась по формуле

$$v = \frac{dK_{\min}(t)}{dt}.$$

Здесь K_{\min} — коэффициент пропускания мембраны на длине волны 1930 nm.

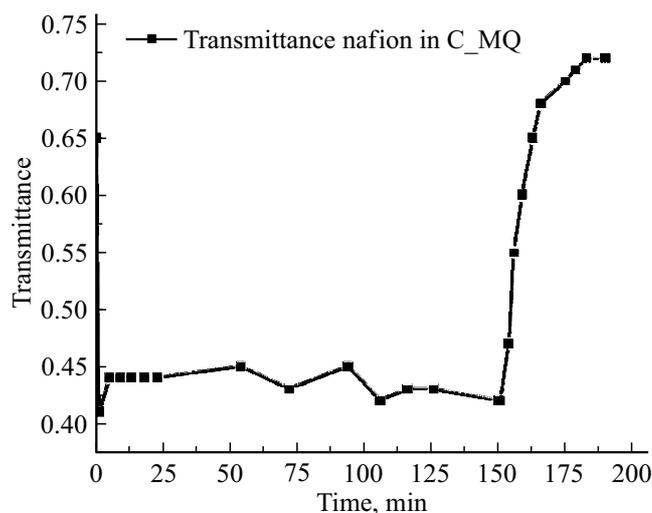


Рис. 4. Коэффициент пропускания нафина при вымачивании в водном растворе АСК и последующем высушивании на воздухе.

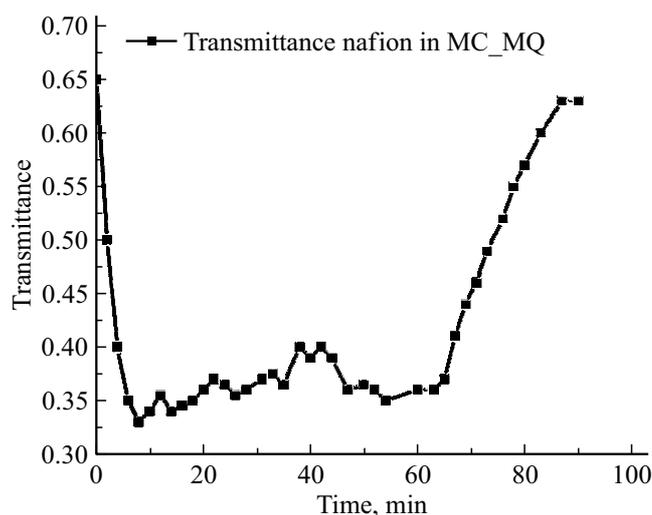


Рис. 5. Коэффициент пропускания нафина при вымачивании в водном растворе Mc⁺ и последующем высушивании на воздухе.

На рис. 6 показана кинетика адсорбции McH⁰ в нафине при вымачивании мембраны и ее последующем высушивании.

Расчет, проведенный на основе результатов эксперимента (рис. 3–6), показал (таблица), что, вероятно, в силу проявления нафином амфифильных свойств в бидистиллированной воде скорость вымачивания Нафина значительно (в 3.5 раза) больше, чем скорость его последующего высушивания. Вода после высушивания оставляет полимер на пике 1930 nm более прозрачным, чем он был до взаимодействия с водой (рис. 3). Аскорбиновая кислота медленнее всех исследуемых соединений и адсорбируется из водного раствора на нафине и десорбируется из полимера. А именно адсорбция АСК

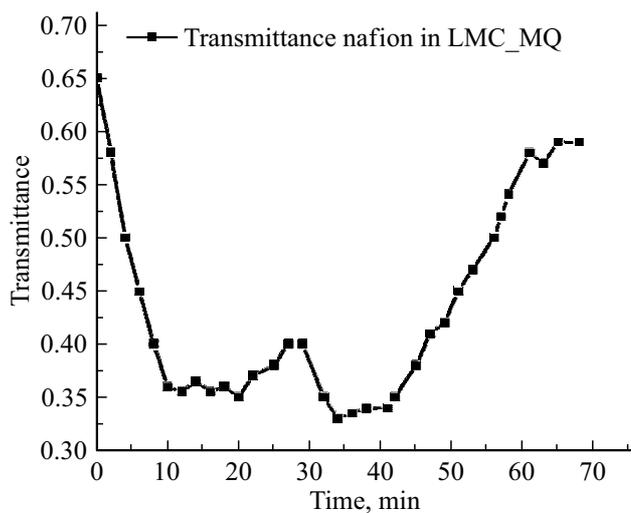


Рис. 6. Коэффициент пропускания нафiona при вымачивании в водном растворе McH^0 и последующем высушивании на воздухе.

полимером происходит ~ 1.5 раза медленнее, чем адсорбция дистиллированной воды. Можно допустить, что амфифильность полимера играет здесь немалую роль. Принимая протоны от кислоты, структура полимера „отвергает“ адсорбцию отрицательно заряженных ионов кислоты.

Скорость вымачивания нафiona в водном растворе АСК примерно в 2.6 раза больше, чем скорость его последующего высушивания. Тут следует учитывать, что сульфонируемый политетрафторэтилен является катион-проводимым полимером. Скорее всего главную роль в этом случае играет не размер молекулы. Маленькая молекула воды (или ион H_3O^+) и сравнительно большая молекула Mc^+ имеют одинаковую скорость как для адсорбции, так и десорбции. Вероятнее всего отрицательный заряд, который приобретает АСК после отдачи катиона водорода, затрудняет ее адсорбцию на полимере. При этом значение коэффициента пропускания мембраны после высушивания АСК выше значения коэффициента пропускания исходной мембраны (рис. 4).

Значительный интерес представляет резкое отличие скорости адсорбции V_A от скорости V_D последующей десорбции при высушивании нафiona. Для всех исследованных водных растворов отношение этих скоростей укладывается в интервал $V_A/V_D \sim (2.6-2.9)$, вероятно, в силу проявления нафионом амфифильных свойств. Для дистиллированной воды $V_A/V_D \sim 3.6$. Положительно заряженная окисленная форма Mc^+ адсорбируется с такой же скоростью как вода, и также медленно удаляется при высушивании. При вымачивании в водном растворе формы Mc^+ значение коэффициента пропускания ИК излучения нафионом на длине волны 1930 nm лишь немного меньше, чем у исходного образца (рис. 5). Это указывает на остатки раствора Mc^+ в порах мембраны.

В растворе восстановленной бесцветной формы McH^0 набухание нафiona происходит почти в три раза быстрее по сравнению с высушиванием. Скорость адсорбции формы McH^0 из водного раствора на нафион близка к значениям для воды и исходной формы Mc^+ . Скорости высушивания нафiona в исследованных растворах Mc^+ и McH^0 также примерно одинаковы. Однако коэффициент пропускания ИК излучения нафiona, вымоченного в растворе McH^0 , заметно ниже (рис. 6), чем аналогичное значение при вымачивании в растворе Mc^+ (рис. 5). Ширина спектральной линии при $\lambda \sim 1930$ nm раствора McH^0 на 1.5% меньше, чем у растворов Mc^+ и АСК в отдельности. Это предположительно обусловлено наличием свободных радикалов, образующихся на промежуточных этапах окислительно-восстановительного процесса взаимодействия исходной формы Mc^+ с АСК.

Следует отметить, что время высушивания мембраны после вымачивания в дистиллированной воде и в растворе АСК в 1.6 раза больше, чем время высушивания при вымачивании мембраны в водных растворах Mc^+ и McH^0 .

Методом ИК спектроскопии в ближнем ИК диапазоне длин волн при помощи анализа спектральных линий исследована динамика реакции восстановления окисленной формы Mc^+ до формы McH^0 за счет реакции с АСК. На основании полученных ИК спектров косвенно определена скорость реакции Mc^+ с АСК. Определен коэффициент поглощения (экстинкции), который составил 12157.6 m^{-1} для водного раствора формы McH^0 . Изменение в единицу времени минимума коэффициента пропускания ИК излучения составило 0.14 min^{-1} на длине волны $\lambda \sim 1930$ nm.

Выводы

1. Методом ИК спектроскопии в ближнем ИК диапазоне длин волн исследовано взаимодействие Mc и АСК с поверхностью полимера Нафион. Изучена динамика процесса вымачивания и последующего высушивания нафiona в водных растворах АСК, Mc и его лейкоформы.
2. Обнаружена метахромазия Mc : краситель при адсорбции на мембране перфторсульфоната обратимо меняет свой цвет.
3. Методом ИК спектроскопии косвенно измерена скорость окислительно-восстановительной реакции Mc^+ с АСК. Изменение минимума коэффициента пропускания ИК излучения на длине волны 1930 nm в единицу времени составило 0.14 min^{-1} .
4. Обнаружено, что скорости вымачивания нафiona в бидистиллированной воде и водном растворе Mc^+ примерно одинаковы и по сравнению с другими растворами являются максимальными. Наименьшая скорость вымачивания, а следовательно, и сорбции на нафионе у раствора АСК. При этом и скорость десорбции АСК оказалась наименьшей. Высушивание нафiona на воздухе после вымачивания в растворе McH^0

происходит медленнее, чем при высушивании после вымачивания в воде и в растворе Ms^+ . Полученные экспериментальные факты являются следствием проявления полимерной мембраной „Нафион“ амфифильных свойств.

5. Проведенные экспериментальные исследования показали, что нафион с адсорбированными на нем формами МС может рассматриваться как аналог биокатализатора дегидрогеназы: мембрана выполняет функцию по транспортировке водорода. Восстановленная форма МС способна активизировать процесс усвоения кислорода, что важно при борьбе с Covid-19, который сопровождается снижением содержания кислорода в крови.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90152.

Список литературы

- [1] P. Sharma, D. Kim. *Membr. Sci.*, **12** (5), 521 (2022). DOI: 10.3390/membranes12050521
- [2] K.J. Aoki, L. Liu, F. Marken, J.Y. Chen. *Electrochim. Acta*, **358**, 136839 (2020). DOI: 10.1016/j.electacta.2020.136839
- [3] X.Q. Yang, H.J. Zhu, F.J. Jiang, X.J. Zhou. *J. Power Sources*, **473**, 228586 (2020).
- [4] L. Dumortier, S. Mossa. *J. Phys. Chem. B*, **124**, 8918 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c06172
- [5] T. Ayabe, T. Sagara. *J. Electroanal. Chem.*, **89** (2), 131 (2021). DOI: 10.5796/electrochemistry.20-00132
- [6] S.K. Lee, A. Mills. *Chem. Commun.*, **18**, 2366 (2003). DOI: 10.1039/B307228B
- [7] B.W. Ninham, P.N. Bolotskova, S.V. Gudkov, Y. Juraev, M.S. Kiryanova, V.A. Kozlov, R.S. Safronenkov, A.V. Shkirin, E.V. Uspenskaya, N.F. Bunkin. *Polymers*, **12** (12), 2888 (2020). DOI: 10.3390/polym12122888
- [8] L. Liu, W. Chen, Y. Li. *J. Membr. Sci.*, **504**, 1 (2016). DOI: 10.1016/j.memsci.2015.12.065
- [9] Y. Wang, K.S. Chen, J. Mishler, S. Cho, X.C. Adroher. *Appl. Energy*, **88** (4), 981 (2011). DOI: 10.1016/j.apenergy.2010.09.030
- [10] K.A. Mauritz, R.B. Moore. *Chem. Rev.*, **104**, 4535 (2004). DOI: 10.1021/cr0207123
- [11] G. Gebel. *Polymer*, **41** (15), 5829 (2000). DOI: 10.1016/S0032-3861(99)00770-3
- [12] M. Henry, M. Summa, L. Patrick, L. Schwartz. *Substantia*, **4** (1), 888 (2020). DOI: 10.13128/Substantia-888
- [13] D. Bojadzic, O. Alcazar, P. Buchwald. *Front. Pharmacol.*, **11**, 2021. DOI: 10.3389/fphar.2020.600372
- [14] Y. Wen, W. Li, E.C. Poteet, L. Xie, C. Tan, L.J. Yan, X. Ju, R. Liu, H. Qian, M.A. Marvin, M.S. Goldberg, H. She, Z. Mao, J.W. Simpkins, S.H. Yang. *J. Biol. Chem.*, **286** (18), 16504 (2011). DOI: 10.1074/jbc.M110.208447
- [15] Z. Li, C.J. Wang, W.T. Jiang. *Adsorp. Sci. Technol.*, **28** (4), 297 (2010). DOI: 10.1260/0263-6174.28.4.297
- [16] S.K. Lee, A. Mills. *J. Fluoresc.*, **13** (5), 375 (2003). DOI: 10.1023/A:1026341420942
- [17] X.J. Арван. *Журн. физ.хим.*, **40** (5), 977 (1966).
- [18] А.Н. Морозов, Г.Н. Фадеев, Н.А. Богатов, В.С. Болдырев, Н.А. Задорожный, С.Л. Тимченко. *Вест. МГТУ им. Н.Э. Баумана*, **1** (100), 141 (2022). [A.N. Morozov, G.N. Fadeev, N.A. Bogatov et al. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Ser. Natur. Sci.*, **1** (100), 141 (2022). DOI: 10.18698/1812-3368-2022-1-141-156].
- [19] А.М. Тимонов. *СОЖ*, **6** (8), 69 (2000).