

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 56, №3, 2003 Химический журнал Армении

УДК 541.8:537.226.1

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ РАСТВОРОВ КАРБАМИДА
В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ

А. С. ГАЛСТЯН, Л. С. ГАБРИЕЛЯН и Ш. А. МАРКАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 22 X 2002

Получены диэлектрические спектры растворов карбамида в диметилсульфоксиде (ДМСО), $\chi_{\text{к}} \leq 0.3$ в частотной области от 0.5 до 72 ГГц при 20 и 40°C. Результирующий спектр описывается двумя компонентами, являющимися функциями Дебая. На основании полученных релаксационных параметров выявлено, что в данной системе образуются комплексы различного состава. Повышение температуры препятствует комплексообразованию карбамида с ДМСО и в меньшей степени воздействует на самоассоциацию молекул ДМСО.

Рис. 4, табл. 3, библиограф. ссылок 13.

Исследование растворов карбамида в диметилсульфоксиде представляет интерес как с биомедицинской, так и физико-химической точек зрения. Известно, что ДМСО применяется в качестве лекарственного препарата и, в частности, под названием «димексид» применяется для лечения воспалительных отеков и гнойных ран. ДМСО обладает способностью проникать через биологические мембраны, в том числе через кожные барьеры. В сочетании с другими препаратами ДМСО является эффективным средством при лечении кожных заболеваний [1,2]. Карбамид также применяется для лечения выше-названных заболеваний [3]. Поэтому изучение физико-химических свойств системы карбамид/ДМСО важно в плане выявления характера межмолекулярных взаимодействий и понимания механизма их биологического действия.

Следует отметить, что ранее в работе [4] на основании ИК спектроскопических измерений было установлено образование комплекса между ДМСО и карбамидом по типу водородной связи $S=O \cdots HN$. Однако для выяснения сложных структурных и динамических зависимостей подобных систем необходимо совместное применение различных экспериментальных и теоретических методов. В этом смысле достаточно эффективным методом

является спектроскопия диэлектрической релаксации (СДР). Она позволяет в отдельности наблюдать за движением различных структурных образований в системе и тем самым дает ценную информацию о динамике и структуре жидкости. В этой связи следует отметить, что в работах [5-8] была изучена диэлектрическая релаксация ассоциативных образований в системах ДМСО/протонодонор. В частности, с водой этот метод успешно применен для определения динамических параметров комплекса ДМСО·2Н₂О [5,8,9]. Диэлектрические свойства водных растворов мочевины были изучены в работе [10], где наблюдаемая релаксация рассматривалась как результат существования двух типов молекулярных образований.

В данной работе на основе диэлектрических данных сделаны заключения о типе и составе комплексов карбамида в ДМСО и влиянии температуры на динамику и структуру системы.

Экспериментальная часть

Диэлектрические измерения проводились в широкой области частот от 500 МГц до 72 ГГц при 20 и 40°С с использованием различных установок [11]. Электропроводность измеряли с помощью кондуктометра марки "Jenway 4330" (ошибка измерения 0,5%). Вязкости определялись капиллярным вискозиметром (Оствальда). Мольные доли карбамида x_k варьировали от 0 до 0,3 м.д. При $x_k > 0,3$ наблюдалось выпадение кристаллов. Использовали карбамид марки "ч.д.а". Диметилсульфоксид предварительно сушили над безводным сульфатом натрия, затем над оксидом бария и перегоняли через 1 м ректификационную колонку.

Обсуждение результатов

Диэлектрический спектр поглощения представляет собой зависимость диэлектрических потерь ϵ'' от частоты ω :

$$\epsilon''_{\text{общ}}(\omega) = \frac{\kappa}{\epsilon_0 \omega} + \sum_i S_i \frac{\tau_i \omega}{1 + \tau_i^2 \omega^2},$$

где κ – электропроводность, S_i – сила релаксации, τ_i – время релаксации, ϵ_0 – электрическая постоянная. Первая составляющая представляет собой вклад электропроводности, вторая является суммой функций Дебая. Отметим, что сила релаксации прямо пропорциональна концентрации данного компонента и среднему квадрату его дипольного момента: $S \sim c \cdot \langle \mu^2 \rangle$.

Модельный анализ позволяет описать полученные спектры с помощью двух составляющих (компоненты 1 и 2 на рис. 1), представляющих собой функции Дебая. В области низких частот наблюдается вклад от электропроводности (c). Составляющая электропроводности c была смоделирована нами на основе экспериментальных значений электропроводности (табл. 1).

Таблица 1

Значения плотности (ρ), вязкости (η), электропроводности (κ) и показателя преломления (n_D) для растворов карбамида в ДМСО с различным содержанием карбамида в смеси при $t=20$ и 40°C

X_k	$\rho, \text{г/см}^3$		$\eta, \text{сП}$		$\kappa \cdot 10^6, \text{см} \cdot \text{см}^{-1}$		n_D	
	20°C	40°C	20°C	40°C	20°C	40°C	20°C	40°C
0,0	1,10	1,08	2,17	1,50	1,55	2,68	1,4780	1,4690
0,069	1,11	1,12	2,92	1,93	5,94	8,78	1,4812	1,4735
0,116	1,12	1,13	3,75	2,27	7,54	12,08	1,4830	1,4760
0,154	1,13	1,18	4,30	2,57	6,80	11,23	1,4850	1,4780
0,198	1,14	1,12	5,64	2,94	6,70	13,05	1,4874	1,4796
0,253	1,15	1,13	7,07	3,70	5,01	14,07	1,4890	1,4818
0,314	1,12	1,15	8,81	4,54	2,29	12,27	1,4790	1,4850

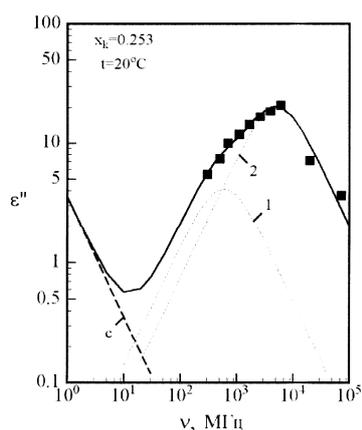


Рис. 1. Диэлектрический спектр раствора карбамида в ДМСО при 20°C ($x_k=0,253$).

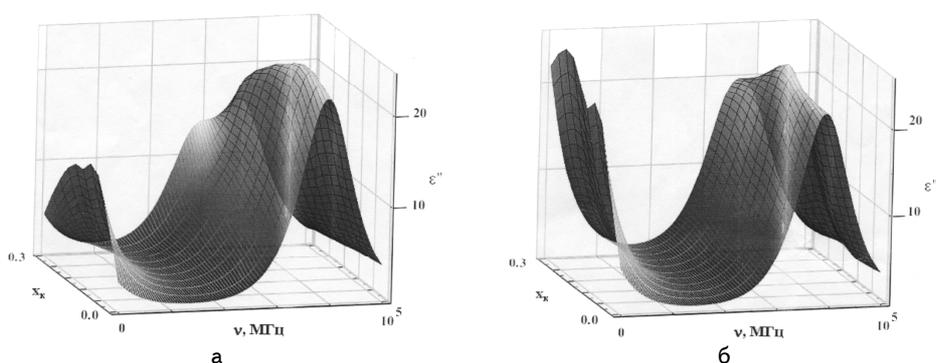


Рис. 2. Диэлектрический спектр для растворов карбамида в ДМСО с различным составом смеси при 20 (а) и 40°C (б).

Диэлектрический спектр был получен в результате аппроксимации кривых Дебая с экспериментальными точками. На рис. 2 приведены полученные в результате аппроксимации диэлектрические спектры растворов карбамида в ДМСО различных составов при 20 и 40°C в трехмерном представлении.

Согласно работе [12], в спектре чистого ДМСО наблюдается лишь один компонент в области высоких частот ($\tau=19,5 \text{ пс}$), возникающий при ориентационном движении молекул ДМСО. Компонент **2** в нашем случае

проявляется в той же области, что позволяет нам отнести его к короткоживущим ассоциатам (ДМСО)_n. При добавлении к ДМСО карбамида в области низких частот наблюдается появление нового компонента **1**), приписываемого нами комплексу ДМСО с карбамидом. Как видно из рис. 2, увеличение концентрации карбамида приводит к увеличению вклада компонента **1** и одновременному уменьшению вклада компонента **2**. При этом для $x_k=0,314$ (20°C) отчетливо видно раздвоение кривой поглощения.

Полученные в результате обработки диэлектрического спектра значения релаксационных параметров системы – силы релаксации S и времени релаксации τ приведены в табл. 2.

Зависимость силы релаксации от состава раствора приведена на рис. 3, из которого видно, что увеличение S_1 сопровождается уменьшением S_2 . Такой ход зависимостей можно объяснить наличием конкурирующих процессов – образования комплекса карбамида с ДМСО (I) и самоассоциации молекул ДМСО (II):



Увеличение S_1 свидетельствует об увеличении числа связанных с карбамидом молекул ДМСО, а понижение S_2 – об уменьшении числа ассоциированных молекул ДМСО.

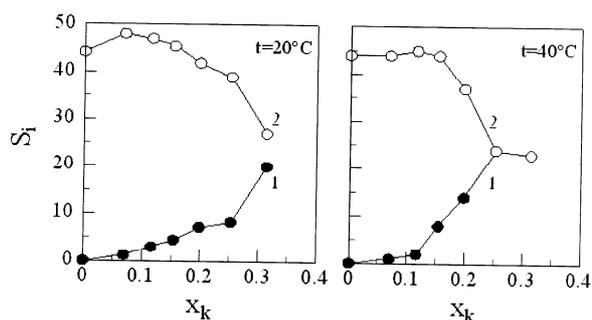


Рис. 3. Зависимость силы релаксации S от состава раствора карбамида в ДМСО при 20 (а) и 40°C (б): 1 – компонент 1, 2 – компонент 2.

Таблица 2

Релаксационные параметры растворов карбамида в ДМСО для растворов карбамида в ДМСО с различным содержанием карбамида в смеси при $t=20$ и 40°C

		x_k						
		0	0,069	0,116	0,154	0,198	0,253	0,314
20°C	S_1		1,2	3	4,5	7,2	8,3	20
	S_2	44,2	48	47	45,5	42	39	27
	τ_1		235	240	250	255	260	270
	τ_2	19,5	24	25	27	29	31	31
40°C	S_1		1	2	8	14	24	23
	S_2	44	44	45	44	37	24	23
	τ_1		50	50	50	55	60	65
	τ_2	21	25	27	21	21	21	21

Повышение концентрации карбамида приводит к распаду ассоциатов ДМСО и их связыванию в комплекс с карбамидом (равновесие (II) смещается влево). Как видно из рис. 3 ($t=20^\circ\text{C}$), при x_k от 0,2 до 0,25 для S_1 наблюдается замедление роста числа связанных молекул ДМСО. При $x_k > 0,25$ их число снова начинает расти. Одним из возможных причин этого, на наш взгляд, является перестройка комплекса с изменением его состава. До $x_k=0,2$ имеется комплекс состава 1:4 – $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}] \cdot [(\text{CH}_3)_2\text{SO}]_4$, далее при $x_k=0,2$ происходит перестройка комплекса 1:4 – $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}] \cdot [(\text{CH}_3)_2\text{SO}]_4$ в комплекс состава 1:3 – $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}] \cdot [(\text{CH}_3)_2\text{SO}]_3$, завершающаяся при $x_k=0,25$. Дальнейшее повышение концентрации карбамида до $x_k=0,33$ приводит к выпадению кристаллического комплекса состава 1:2. Воображаемые модели этих комплексов представлены на рис. 4.

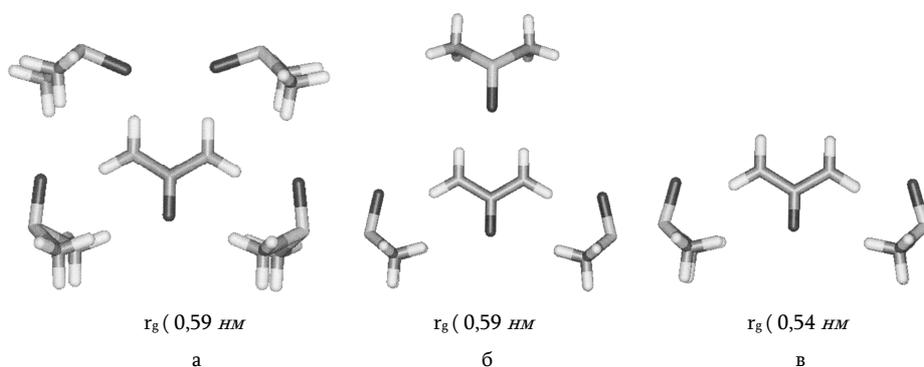


Рис. 4. Воображаемые модели комплексов карбамида с ДМСО составов 1:4 (а), 1:3 (б) и 1:2 (в) и оцененные для них геометрические радиусы r_g .

Нами были также исследованы растворы карбамида в ДМСО методом ИК спектроскопии с Фурье-преобразованием. С помощью компьютерной программы Linkfit области валентных колебаний S=O и N-H групп в ИК спектрах растворов были подвергнуты разложению. Предварительные результаты показали, что отдельные полосы поглощения обусловлены различными ассоциатами, в том

числе комплексами карбамид – ДМСО по типу водородной связи S=O... HN различного состава.

При температуре 40°C и $x_k \leq 0,12$ комплексообразование протекает очень медленно и преобладающим остается самоассоциация ДМСО. Повышение температуры препятствует комплексообразованию, а образования комплекса состава 1:4 при этом не наблюдается. В основном присутствует комплекс $[(NH_2)_2CO] \cdot [(CH_3)_2SO]_3$ (1:3), который при $x_k > 0,25$ перестраивается в комплекс состава $[(NH_2)_2CO] \cdot [(CH_3)_2SO]_2$ (1:2). Отметим, что время релаксации компонента 1 (τ_1) при повышении температуры понижается в $\approx 4,5$ раз, в то время как τ_2 изменяется незначительно (табл. 2). Следовательно, процесс комплексообразования карбамида с ДМСО более чувствителен к повышению температуры в сравнении с самоассоциацией ДМСО. Интересен тот факт, что при более высокой температуре S_1 приобретает большие значения (табл. 2). Вероятной причиной этого может быть увеличение среднего суммарного дипольного момента для множества комплексов карбамид-ДМСО, вызванное ослаблением связи между молекулами.

Для расчета эффективных радиусов комплексов карбамид-ДМСО и ассоциированных молекул ДМСО использовали эмпирическую формулу [13]:

$$\tau = \tau_0 \left(\frac{\eta}{\eta_0} \right)^{(r_{eff}/r_0) - k_0},$$

$$\tau_0 = 0,655 \text{ нс}, \eta_0 = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ сП}, r_0 = 0,6 \text{ нм}, k_0 = 0,27,$$

определяющую связь между вязкостью η и временем релаксации τ . Значения эффективных радиусов для каждой компоненты приведены в табл. 3. В пределах ошибки ($\pm 0,05 \text{ нм}$) они не меняются с изменением состава смеси. На основе молекулярных моделей были оценены геометрические радиусы (r_g) комплексов карбамид-ДМСО различного состава (рис. 4). Как видно, значения r_g близки к r_{eff}^1 ($r_{g(1:4)} \approx r_{g(1:3)} \approx 0,59$, $r_{g(1:2)} \approx 0,54 \text{ нм}$), что говорит о том, что комплексы карбамид-ДМСО являются долгоживущими. Повышение температуры приводит к ослаблению связи в комплексе, о чем свидетельствует и уменьшение r_{eff}^1 .

Таблица 3

Эффективные радиусы компонентов 1 и 2 для растворов карбамида в ДМСО при 20 и 40°C. Ошибка для $r_{eff} \pm 0,05 \text{ нм}$.

	$r_{eff}^1, \text{ нм}$	$r_{eff}^2, \text{ нм}$
20°C	0,51	0,38
40°C	0,42	0,37

С 0,420,37 что касается r_{eff}^2 , то оно совпадает по значению с r_{eff}^2 для чистого ДМСО [12] и в пределах ошибки не меняется с повышением температуры. Работа выполнена в рамках проекта А-199 Международного научно-технического

**ՄԻՋԱՆՅՈՒԹԻ ԴԻՄԵԹԻԼՍՈՒԼՖՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՑԹՆԵՐԻ
ԴԻԷԼԵԿՏՐԻԿ ՌԵԼԱքՍԱՑԻԱՆ**

Ա. Ս. ԳԱԼՍՏՅԱՆ, Լ. Ս. ԳԱԲՐԻԵԼՅԱՆ & Շ. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են միզանյութի դիմեթիլսուլֆօքսիդային (ԴՄՍՕ) լուծույթների ($X_{\text{urea}} \leq 0.3$) դիէլեկտրիկ սպեկտրները 0.5-ից մինչև 72 ԳՀց հաճախության տիրույթում 20 և 40°C ջերմաստիճանում: Դիէլեկտրիկ սպեկտրը նկարագրվում է Դեբայի երկու բաղադրիչներով: Ստացված ռելաքսացիոն պարամետրերի հիման վրա ցույց է տրված, որ տվյալ համակարգերում առաջանում են տարբեր բաղադրության կոմպլեքսներ: Ջերմաստիճանի բարձրացումը արգելակում է միզանյութ-ԴՄՍՕ կոմպլեքսագոյացումը և առավել քիչ ազդում ԴՄՍՕ-ի մոլեկուլների ինքնասոսնցման վրա:

**A DIELECTRIC RELAXATION OF UREA/ DIMETHYLSULFOXIDE
MIXTURES**

A. S. GALSTYAN, L. S. GABRIELIAN and Sh. A. MARKARYAN

The dielectric spectra of urea/dimethylsulfoxide mixtures ($X_{\text{urea}} \leq 0.3$) have been measured from 0.5 to 72 GHz at 20 and 40°C. The dielectric loss spectra of the systems are described by two Debye terms. On the basis of received relaxation parameters it is revealed, that in the given system various types of complexes are formed. The increase of temperature interferes the formation of complexes, whereas the self-association structure practically remains unchangeable.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Martin D., Hauthal H.G.* Dimethylsulfoxid. Academic Verlag, Berlin, 1971, 494p.
- [2] *Даниленко М.В., Туркевич Н.М.* Клиническое применение димексида. Киев, Здоровья, 1976, 88 с.
- [3] *Машковский Л.* Лекарственные средства. В 2-х томах, М., Новая волна, 2000, 539 и 608 с.с.
- [4] *Боховкин И.М., Антонова Т.Г., Семенов Б.К.* // ЖОХ, 1976, т.46, с.1000.
- [5] *Kaatze U., Pottel R., Schdfer M.* // J.Phys.Chem., 1989, v.93, p.5623.
- [6] *Wessels V., Stockhausen M., Schütz G.* // Z.Phys.Chem. Neue Folge, 1990, B.168, s.193.
- [7] *Новскова Т.А., Лященко А.К., Гайдук В.И.* // Миллим. волны в биол. и мед., 1996, №8, с.1.
- [8] *Лященко А.К., Лилеев А.С., Борина А.Ф.* // Журнал физической химии, 1997, т.71, №5, с.828.
- [9] *Galstian A., Stockhausen M.* // Z. Naturforsch., 1998, 53a, p.783.
- [10] *Bateman J.B., Gabriel C., Evans G.F.* // J. Chem. Soc. Faraday. Trans., 1990, №2, p.321.
- [11] *Գալստյան Ա.Ս., Գաբրիելյան Լ.Ս., Ամիրյան Ա.Ս., Մարկարյան Շ.Ա.* // Уч. зап. ЕГУ, 2001, №3, с.3.
- [12] *Betting H., Stockhausen M.* // Z. Naturforsch., 1999, 54a, p.661.
- [13] *Turky G., Wilke G., Witt U., Ghoneim A., Stockhausen M.* // Proc. 3rd Conf. Dielectric and Related Phenomena, Zakopane, 1994, p.146.