

Քիմիա

УДК 541.182+661.185

Լ. Ռ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

ՄԱԿԵՐԵՎՈՒԹԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎ ՆՅՈՒԹ-ԳԻՄԵԹԻԼՍՈՒՖՕՐՄԻՂ-ՋՈՒՐ
ՀԱՍԱԿԱՐԳԻ ԾԱՎԱԼԱՅԻՆ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ներածություն: Մակերևութային ակտիվ նյութի (ՄԱՆ) և սուլֆօքսիդների միջև փոխազդեցությունների ուսումնասիրությունը ունի կենսաբանական կարևորություն, քանի որ երկու նյութերն էլ պրակտիկ կիրառություն ունեն կենսաբժշկության մեջ: ՄԱՆ-երի կազմավորված համակարգերը՝ միցելները, ունենալով համեմատաբար պարզ կառուցվածք և նմանություն մեմբրանների հետ, դիտարկվում են որպես մոդելային համակարգեր մեմբրաններում ընթացող պրոցեսների պարզաբանման համար: Դիմեթիլսուլֆօքսիդը (ԴՄՍՕ) կենսաբանորեն ակտիվ ոչ թունավոր նյութ է, լայնորեն կիրառվում է որպես բևեռային ապրոտոնային լուծիչ, որն իր մեջ է լուծում բազմաթիվ ոչ ջրալուծ միացություններ և նպաստում է մեմբրանների միջով նյութերի տեղափոխմանը: Այն օժտված է նաև էպիդերմիսով ներթափանցելու մեծ ունակությամբ: Գրականության մեջ ցույց է տրված, որ ԴՄՍՕ-ն մեծացնում է մկանների միջով թափանցելիությունը և դրանով իսկ հեշտացնում է բազմաթիվ նյութերի ներթափանցումը օրգանիզմ [1–3]:

Մեր կողմից որոշվել են ՄԱՆ–ԴՄՍՕ–ջուր համակարգի թվացյալ մոլային, պարզիալ մոլային ծավալները, ինչպես նաև ջրից ՄԱՆ-ի ջրային լուծույթ անցած սուլֆօքսիդի ծավալը՝ նշված համակարգում միջմոլեկուլային փոխազդեցությունները բացահայտելու համար:

Օգտագործված նյութերը և հետազոտման եղանակը: Օգտագործվել են ԴՄՍՕ (>99,5%, Sigma), նատրիումի դոդեցիլսուլֆատ (Շոտկինսկ, Ռուսաստան) և ցետիլպիրիդինիումի բրոմիդ (Sigma) առանց հետազոտման: Բոլոր լուծույթները պատրաստվել են կրկնակի թորած ջրով: Ուսումնասիրված համակարգերի խտությունները չափվել են Anton Paar DMA 4500 խտաչափի միջոցով՝ 10^{-5} g/cm^3 ճշտությամբ:

Մտացված արդյունքները և դրանց քննարկումը: Չափվել են անիոնային ՄԱՆ նատրիումի դոդեցիլսուլֆատ(ՆԴՍ)–ԴՄՍՕ–ջուր և կատիոնային ՄԱՆ ցետիլպիրիդինիումի բրոմիդ(ՑՊԲ)–ԴՄՍՕ–ջուր համակարգերի խտությունները մինչև միցելային և միցելային տիրույթներում 313 և 343 K ջերմաստիճաններում: Խտության արժեքների հիման վրա հաշվարկվել են այդ համակարգերի թվացյալ մոլային ծավալները V_p ըստ հետևյալ հավասարման [4].

$$V_p = \frac{1000(\rho_0 - \rho)}{m\rho\rho_0} + \frac{M}{\rho}, \quad (1)$$

որտեղ M -ը լուծված նյութի մոլեկուլային զանգվածն է, ρ -ն և ρ_0 -ն համապատասխանաբար լուծույթի և լուծիչի խտություններն են, m -ը՝ ԴՄՍՕ-ի մոլային կոնցենտրացիան:

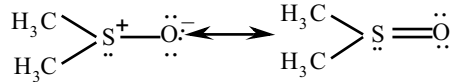
Աղյուսակ 1

ՄԱՆ-ԴՄՍՕ-ջուր համակարգի խտության (ρ) և թվացյալ մոլային ծավալների (V_p) արժեքները կախված ԴՄՍՕ-ի մոլայությունից (m) ՄԱՆ-ի տարբեր կոնցենտրացիաների և տարբեր ջերմաստիճանների պայմաններում

$m, \text{մոլ/կգ}$	T=313 K		T=343 K	
	$\rho, \text{գ/սմ}^3$	$V_p, \text{սմ}^3/\text{մոլ}$	$\rho, \text{գ/սմ}^3$	$V_p, \text{սմ}^3/\text{մոլ}$
[ՅՊԲ]=20,833·10 ⁻⁴ մոլ/լ				
0	0,99568	–	0,98321	–
0,07840	0,99591	78,31673	0,98345	79,30365
0,48390	0,99790	78,15946	0,98591	79,16587
0,82540	0,99931	78,04941	0,98648	79,06494
1,09220	1,00085	77,92897	0,98784	78,95578
[ՅՊԲ]=13,020·10 ⁻⁴ մոլ/լ				
0	0,99565	–	0,98322	–
0,06269	0,99616	78,29247	0,98369	79,28552
0,38470	0,99805	78,04612	0,98537	79,15231
0,64956	0,99952	78,03147	0,98669	79,04668
0,83274	1,00070	77,93935	0,98767	78,96824
[ՅՊԲ]=1,302·10 ⁻⁴ մոլ/լ				
0	0,99562	–	0,98325	–
0,04820	0,99601	78,30431	0,98356	79,29674
0,09673	0,99633	78,27991	0,98385	79,27362
0,39509	0,99879	78,08643	0,98573	79,12234
0,49300	0,99952	78,02951	0,98670	79,04378
[ՆԴԱ]=27,0·10 ⁻³ մոլ/լ				
	0,99686	–	0,98431	–
0,07749	0,99752	78,18536	0,98491	79,18707
0,47812	0,99923	78,13543	0,98685	79,14095
0,81536	1,00108	77,91066	0,98808	78,93622
1,07874	1,00241	77,80732	0,98927	78,84130
[ՆԴԱ]=13,0·10 ⁻³ մոլ/լ				
0	0,99629	–	0,98375	–
0,05852	0,99687	78,23493	0,98433	79,23148
0,23703	0,99796	78,15236	0,98530	79,15696
0,60798	1,00101	77,91352	0,98797	78,94262
0,80074	1,00244	77,80245	0,98928	78,27253
[ՆԴԱ]=1,74·10 ⁻³ մոլ/լ				
0	0,99573	–	0,98320	–
0,04818	0,99611	78,29665	0,98365	79,28684
0,19471	0,99730	78,20305	0,98472	79,20227
0,39439	0,99902	78,06814	0,98583	79,11428
0,65320	1,00063	77,94336	0,98768	78,96588

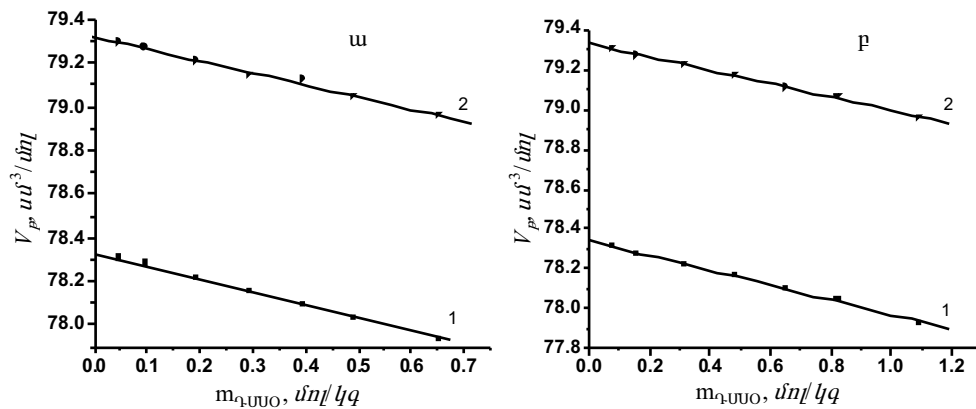
Խտության և թվացյալ մոլային ծավալների արժեքները բերված են աղյ. 1-ում, որտեղից երևում է, որ ԴՄՍՕ-ի կոնցենտրացիայի մեծացմամբ ՄԱՆ-ԴՄՍՕ-ջուր համակարգի թվացյալ մոլային ծավալների արժեքները փոքրանում են:

ԴՄՍՕ-ն կարելի է ներկայացնել հետևյալ ռեզոնանսային հիբրիդային ձևով [4, 5].



Ջրային լուծույթում ԴՄՍՕ-ի մոլեկուլը կապվում է ջրի երկու մոլեկուլների հետ ջրածնական կապերով, ընդ որում, դրանք ԴՄՍՕ-ի և ջրի մոլեկուլների միջև ավելի ուժեղ են, քան ԴՄՍՕ–ԴՄՍՕ և ջուր–ջուր ջրածնական կապերը [4, 6]: Գրականության մեջ ցույց է տրված [7], որ ԴՄՍՕ-ի փոքր կոնցենտրացիաները (մինչև 0,2 մոլ. բաժին) կայունացնում են ջրի կառուցվածքը, իսկ ավելի մեծ կոնցենտրացիաները՝ քայքայում են:

Փոքր մոլայությունների դեպքում ԴՄՍՕ-ի մոլեկուլները կապվում են ջրի մոլեկուլների հետ ավելի ուժեղ, քան ՄԱՆ-ի մոլեկուլների հետ և քանի որ ԴՄՍՕ-ի սովատացման ունակությունը մոտ է ջրի սովատացման ունակությանը, ապա ԴՄՍՕ-ի ազդեցությունը ՄԱՆ-ի ծավալային հատկությունների վրա փոքր է:



ՄԱՆ–ԴՄՍՕ–ջուր համակարգի թվացյալ մոլային ծավալի իզոթերմերը կախված ԴՄՍՕ-ի կոնցենտրացիայից ՄԱՆ-ի հաստատուն կոնցենտրացիայի պայմաններում՝ 1– 313 K, 2 –343 K.
 ա) [ՑՊԲ]= $1,302 \cdot 10^{-4} \text{ մոլ/գ}$, բ) [ՑՊԲ]= $20,833 \cdot 10^{-4} \text{ մոլ/գ}$:

Ինչպես երևում է ԴՄՍՕ-ի կոնցենտրացիայից համակարգի թվացյալ մոլային ծավալի կախվածության իզոթերմերից (տես նկարը), ջերմաստիճանի բարձրացմանը զուգընթաց ՄԱՆ–ԴՄՍՕ–ջուր համակարգի թվացյալ մոլային ծավալները աճում են, ընդ որում նման պատկեր դիտվում է ինչպես մինչմիցելային, այնպես էլ միցելային տիրույթներում (անկախ ՄԱՆ-ի բնույթից): Ջերմաստիճանի ազդեցությունը հիմնականում պայմանավորված է էլեկտրաստրիկցիայի երևույթի ազդեցության մեծացմամբ [8]: Իոնների էլեկտրական դաշտը փոխում է ջրի դիպոլային մոլեկուլների կողմնորոշումը՝ աղավաղելով սկզբնական բյուրեղական կառուցվածքը, ինչպես նաև մեծացնելով ջրի խտացումը [9, 10]: Ըստ այդմ, իոնների էլեկտրական դաշտը քայքայում է ջրի բյուրեղական կառուցվածքը՝ հանգեցնելով թվացյալ մոլային ծավալների մեծացման [10]: Հետազոտությունները ցույց են տվել, որ հաստատուն ջերմաստիճանի պայմաններում ՄԱՆ-ի կոնցենտրացիայի մեծա-

ցունով ՄԱՆ-ԳՄՍՕ-ջուր համակարգի թվացյալ մոլային ծավալները փոքրանում են (աղյ. 1):

ՄԱՆ-ԳՄՍՕ-ջուր համակարգի ստանդարտ պարզիալ մոլային ծավալները հաշվարկվել են Մետոնի հավասարման միջոցով [4].

$$V_p = V_p^0 + S_V \cdot m^x, \quad (2)$$

որտեղ V_p^0 -ն ստանդարտ պարզիալ մոլային ծավալն է, m -ը՝ մոլալությունը:

Աղյուսակ 2

ՄԱՆ-ԳՄՍՕ-ջուր համակարգի ստանդարտ պարզիալ մոլային ծավալների (V_p^0) արժեքները

ՄԱՆ		$V_p^0, \text{սմ}^3/\text{մոլ}$	
		T=313 K	T=343 K
[ՅՊԲ]·10 ⁴ , մոլ/լ	20,833	78,33908	79,32751
	13,020	78,31427	79,30410
	2,604	78,34063	79,38818
	1,302	78,33342	79,32165
[ՆԴՍ]·10 ³ , մոլ/լ	27,000	78,21208	79,21120
	13,000	78,27922	79,27253
	6,900	78,31292	79,30091
	1,740	78,32367	79,31544

Ստանդարտ պարզիալ մոլային ծավալների արժեքները բերված են աղյ. 2-ում, որտեղից երևում է, որ անկախ ՄԱՆ-ի բնույթից և կոնցենտրացիայից V_p^0 -ի փոփոխությունները դրական են: ՅՊԲ-ի կոնցենտրացիայից կախված ՅՊԲ-ԳՄՍՕ-ջուր համակարգի ստանդարտ պարզիալ մոլային ծավալների փոփոխության մեջ որևէ օրինաչափություն չի դիտվում: Մինչդեռ ՆԴՍ-ԳՄՍՕ-ջուր համակարգում ՆԴՍ-ի կոնցենտրացիայի մեծացմանը զուգընթաց այդ ծավալները նվազում են, ընդ որում, V_p^0 -ի արժեքների փոփոխությունը առավել ակնհայտ է միցելային տիրույթում: Պետք է ենթադրել, որ այս դեպքում որոշիչ գործոն է հանդիսանում համակարգում միկրոհետերոգենության առաջացումը՝ պայմանավորված միցելների կազմավորմամբ, որի հետևանքով սկսում են էական դեր խաղալ հիդրոֆոր փոխազդեցությունները:

Ստանդարտ պարզիալ մոլային ծավալների արժեքների հիման վրա որոշվել են ՅՊԲ-ԳՄՍՕ-ջուր համակարգի համար ջրից ՄԱՆ-ի ջրային լուծույթ ԳՄՍՕ-ի տեղափոխված ծավալները ($\Delta m V_p^0$) [4].

$$\Delta m V_p^0 (\text{ջրից ՄԱՆ-ի ջրային լուծույթ}) = V_p^0 (\text{ՄԱՆ-ի ջրային լուծույթ}) - V_p^0 (\text{ջուր}): \quad (3)$$

Տեղափոխված ծավալները որոշվել են երկու սահմանային դեպքերի՝ ՅՊԲ-ի մինչմիցելային և միցելային կոնցենտրացիաների համար 313 և 343 K ջերմաստիճաններում: Ստացված տվյալները բերված են աղյ. 3-ում, որից երևում է, որ միցելային տիրույթում տեղափոխված ծավալն ունի ավելի փոքր արժեք, քան մինչմիցելային տիրույթում: Հավանաբար, դա պայմանավորված է սուլֆօբսիդի մոլեկուլ-ՄԱՆ-ի մոլեկուլ (իոն) և սուլֆօբսիդի մոլեկուլ-միցել փոխազդեցությունների բնույթով: Առաջին դեպքում փոխազդեցություն կարող է տեղի ունենալ ոչ միայն ՄԱՆ-ի մոլեկուլի (իոնի) հիդրատացված բևեռային խմբի, այլ նաև ածխաջրածնային շղթայի հետ: Իսկ երկրորդ դեպքում փոխազդեցությունը հիմնականում ընթանում է միցելի մակերևութային շերտի հետ:

Առաջին դեպքում սուլֆօքսիդի մոլեկուլների և ՄԱՆ-ի մոլեկուլների (իոններ-
րի) միջև կարող են ընթանալ հիդրոֆիլ և հիդրոֆոբ փոխազդեցություններ:

Աղյուսակ 3

ՅՊԲ-ԴՄՍՕ-ջուր համակարգում ԴՄՍՕ-ի տեղափոխված ծավալների (ΔmV_p^0) արժեքները

[ՅՊԲ] 10^4 , մոլ/լ	$\Delta mV_p^0 \cdot 10^3$, սմ ³ /մոլ	
	T=313 K	T=343 K
20,833	3,28	12,72
1,302	7,2	31,52

Մինչդեռ երկրորդ դեպքում միցելների մակերևութային շերտի և սուլֆօքսիդ-
ների մոլեկուլների միջև հիմնականում ընթանում են հիդրոֆիլ փոխազդեցու-
թյուններ: Այստեղ կարևորն այն է, որ կարգավորված համակարգում (մի-
ցելային տիրույթ) ավելի ինտենսիվ են ընթանում այդ փոխազդեցությունները,
ինչի հետևանք են ԴՄՍՕ-ի տեղափոխված ծավալի մեծ արժեքները միցել-
լային տիրույթում:

Այսպիսով, ստացված փորձարարական տվյալները թույլ են տալիս
եզրակացնել, որ ՄԱՆ-ԴՄՍՕ-ջուր համակարգի ծավալային պարամետրերի
փոփոխությունները միջմոլեկուլային փոխազդեցությունների հետևանք են:
Ընդ որում, մինչմիցելային տիրույթում այդ փոփոխությունները պայմանա-
վորված են միայն հիդրոֆիլ և հիդրոֆոբ փոխազդեցություններով, մինչդեռ
միցելային տիրույթում որոշիչ են հիդրոֆիլ փոխազդեցությունները:

Ֆիզիկական և կոորդի պիմիայի ամբիոն

Ստացվել է 25.10.2006

Գ Ր Ա Կ Ա Ն Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

1. Astley J.P. and Levine M. – J. Pharm Sci., 1976, v. 65, p. 210.
2. Baker H. – J. Invest Derm, 1968, v. 50, p. 283.
3. Chandrasekarm S.K., Campbell P.S. and Michaels S.A. – AIChE J., 1977, v. 23, № 6, p. 810.
4. Shen Ju-Lin, Li Zhi-Fen, Wang Bao-Huai and Zhang You-Min – J. Chem Thermodynamics, 2000, v. 32, p. 805.
5. Markarian S.A., Zatikyan A.L., Bonora S. and Fagnano C. – J. Mol. Struct., 2003, v. 665, p. 285.
6. Markarian S.A., Stockhausen M.Z. – Naturforsch., 2000, v. 55a, p. 667.
7. Маркарян Ш.А., Арутюнян Р.С., Григорян В.В., Бейлерян Н.М. – Известия ВУЗ-ов (Химия и химическая технология), 1985, т. 28, № 9, с. 18.
8. Manoj M. Munde and Nand Kishore – J. Solution Chem, 2003, v. 32, p. 9.
9. Frank H.S., Evans M.W. – J. Phys. Chem, 1945, v. 13, p. 507.
10. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Вопросы термодинамики строения водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1968.
11. Эрдей-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976.

Л.Р. АРУТЮНЯН

ИЗУЧЕНИЕ ОБЪЕМНЫХ СВОЙСТВ В СИСТЕМЫ ПОВЕРХНОСТНО- АКТИВНОЕ ВЕЩЕСТВО-ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД-ВОДА

Резюме

Нами были изучены объемные свойства системы поверхностно-актив-
ное вещество-диметилсульфоксид-вода методом денситометрии. Показано,

что кажущийся мольный объем системы уменьшается с ростом концентрации диметилсульфоксида и поверхностно-активного вещества и увеличивается с ростом температуры. Стандартный парциальный мольный объем системы меняется в зависимости от ее природы, концентрации поверхностно-активного вещества и температуры. Полученные данные объясняются межмолекулярными взаимодействиями между компонентами системы.

L. R. HARUTYUNYAN

VOLUMETRIC STUDY OF SURFACTANT–DEMETHYLSULFOXIDE–
–WATER SYSTEM

Summary

We have studied the volumetric properties of surfactant–demethylsulfoxide–water system by densitometric method. It is shown that the apparent molar volumes of system decrease by increasing dimethylsulfoxide and surfactant concentrations and increase by increasing temperature. The changes of standard partial molar volume of system are depending on type and concentration of surfactant and temperature. The obtained results are explained in terms of intermolecular interactions between components of system.