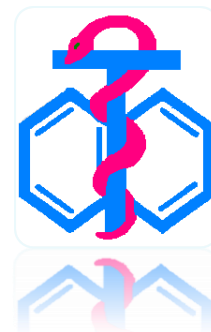


O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI
SOG'LIQNI SAQLASH VAZIRLIGI
TOSHKENT FARMASEVTIKA INSTITUTI




Farmakognoziya va dori
vositalarini standartlash
kafedrası professori, f.f.d.

N.Q. OLIMOV

Toshkent - 2018





Маъруза 8–9

**МАВЗУ: ЮҚОРИ МОЛЕКУЛАЛИ
БИРИКМАЛАР. ТУЗЛАШ, КОАЦЕРВАЦИЯ,
ИВИҚЛАНИШ. ГЕЛЛАР ВА ИВИҚЛАР
ХОССАСИ**

АДАБИЁТЛАР:

1. Олимов Н.Қ. Физик ва коллоид кимё. Тошкент., Фан., 2006.
2. Евстратова К.И., Купина Н.А., Малахова Е.Е., Физическая и коллоидная химия. - М.,. Высшая школа, 1990
3. Аминов С.Н. Физик ва коллоид кимё. – Маърузалар матни. Тошкент., 2000. 249 бет.
4. Ершов Ю.А., Попков В.А. и др. Общая химия. -М., Высшая школа, 2003.
5. Florence A.T., Attwood D. Physicochemical Principles of Pharmacy. - Macmillan, 1988. - 485 p.
6. Рахимов Х.Р. Физик кимё. Ташкент, 1978.
7. Ахмедов К.С., Рахимов Х.Р., Коллоид кимё., Тошкент., 1984.

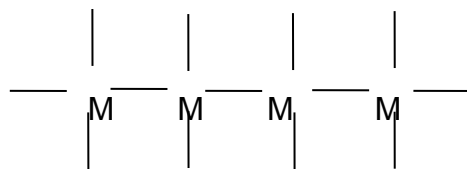
▶ **Юқори молекуляр бирикмалар:** Молекуллари таркибида ўзаро ковалент боғланишлар орқали бириккан юз, минг ва ўнг мингларрча атомлар бўладиган бирикмалар юқори молекуляр бирикмалар деб аталади. ЮМБ га молекуляр массаси 10^4 - 10^6 ундан юқори бўлган бирикмалар киради. Улар табиий (оқсиллар, полисахаридлар, пектинлар, табиий каучук), сунъий (ацетилцеллюлоза) ва синтетик усулда олинган (полиэтилен, полиакриламид) бўлиши мумкин.

ЮМБ тирик организмнинг асосий структурасини ташкил этади. Биз кўпроқ биополимерлар (оқсиллар, нуклеин кислоталари, полисахаридлар в.б.) физик-кимёси хақида гап юритамиз.

Демак, ЮМБ - молекуласи бир-бири билан кимёвий боғланган атомлардан ташкил топади.

Классификацияси: ЮМБ ни мономерларига қараб 2 гуруҳга бўлиш мумкин:

1. Полимерлар - бир хил атомлар гуруҳидан - мономерлар звеносидан (М) ташкил топган ЮМБ.



М кўп “n” марта такрорланади. Масалан, полиэтилен, поливинилхлорид.

2. Бошқа ЮМБ. Улар поликонденсация усули билан олинади. Уларга оксиллар, полиамидлар, полисахаридлар киради.

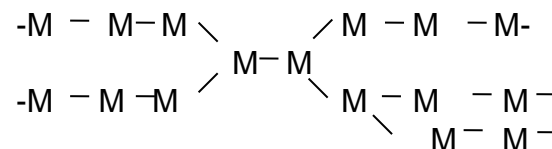
Кўпинча “ЮМБ” ва “полимер” бир хил маънода ишлатилади.

Полимерлар фазовий тузилишга қараб қуйидаги гуруҳларга бўлинади:

Чизикли полимерлар - мономер звеносининг бир хил занжиридан ташкил топади: - М-М-М-М-

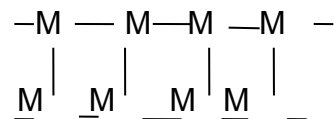
Уларга **табiiй каучук, желатин, целлюлоза** киради.

Тармоқланган полимерлар :



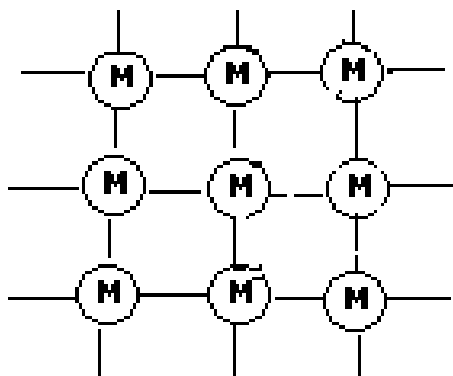
Масалан, крахмал бунга мисол бўлади

Нарвонсимон полимерлар:

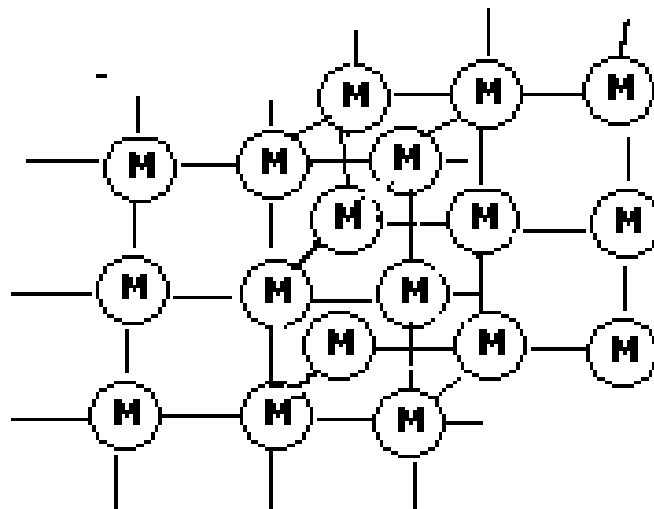


Уларга айрим **целлюлоза ва сунъий толалар** киради.

Тўрсимон (тикилган) полимерлар: уч ўлчамли полимерлар бўлиб, уларнинг звенолари фазовий кимёвий боғланган фазовий тўрни хосил қилади:



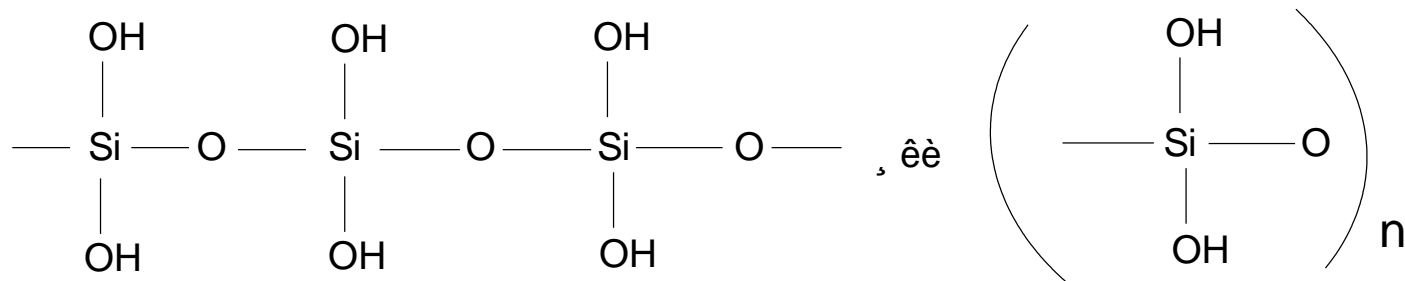
ясси тўр



фазовий тўр

ЮМБ келиб чиқишига қараб аноорганик ва органик полимерга бўлинади:

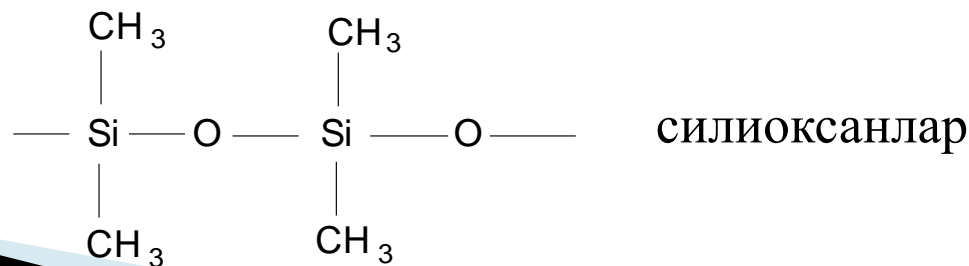
Аноорганик полимерларга силикатлар, жумладан **кремний кислотаси** полимери киради:



Органик полимерларга полиэтиленни мисол қилиш мумкин: $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ёки $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$

Органик полимерларга углерод-углерод боғлардан ташқари **N, O, галогенлар орқали боғлар** хосил бўлиши мумкин. Уларга **оксиллар, целлюлоза** мисол бўла олади. Элементорганик полимерлар C-S, C-O, C-N, C-Hal боғларидан ташқари, C-Э (углерод-элемент) кимёвий боғини сақлайди.

Масалан,



Бундан ташқари гомозанжирли, $(-CH_2-CH_2-)_n$ ва гетерозанжирли
 полимерлар ҳам мавжуд.
$$-NH-\underset{\text{O}}{\underset{|}{C}}-(CH_2)_n-$$

Агар полимернинг битта макромолекуласида бир неча мономерлар звеноси бўлса,
сополимерлар дейилади: $nCH_2=CHCl + nCH_2=CHOC(=O)CH_3 \rightarrow (-CH_2-CHCl-CH_2-CH-\underset{\text{O}}{\underset{|}{C}}OC(=O)CH_3-)_n$
 винилхлорид винилацетат

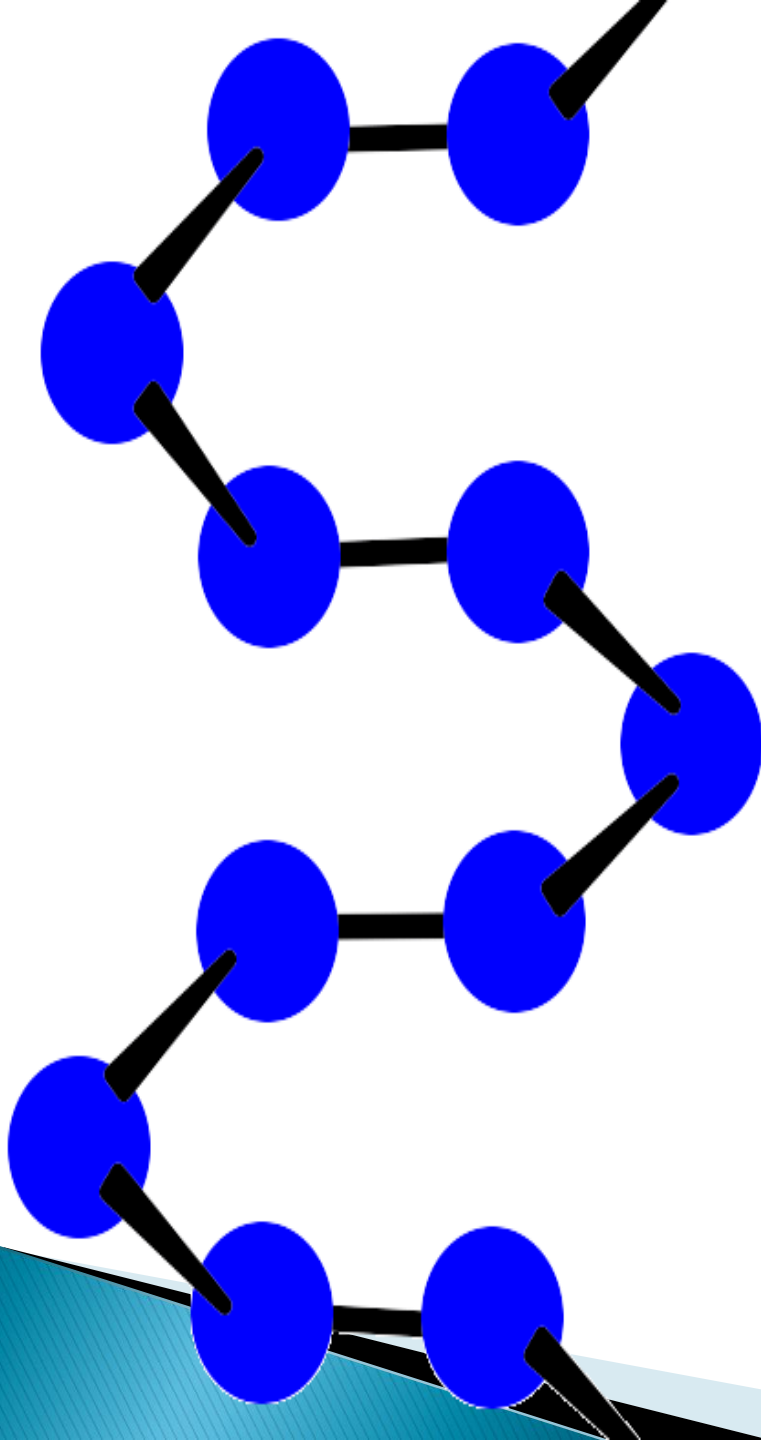
$-M_1-M_2-M_3-M_1-$ $OC(=O)CH_3$

**Мономерларнинг алмашиниш тартиби турлича бўлиши мумкин.
 Шунга кўра улар регуляр ва нерегуляр сополимерларга бўлинади.
 Масалан, целлюлоза регуляр, оксил эса нерегуляр полимердир.**

ЮМБ кимёвий тузилиши ва фазовий шакли. Полимерлардаги боғлар.

Полимерлар хоссаси кимёвий ва молекуляр боғлари билан белгиланади.

Мономерлар звеносидаги кимёвий боғлар -М-М-М- холида ифодаланади. Улар мустахкам боғлардир; $E_{\delta} \approx 400$ кЖ/моль. Молекуляр боғлар полимер занжирлари ёки битта занжирнинг турли жойларида вужудга келади:



Битта молекуляр боғ энергияси $E_s \approx 10$ кЖ/мольга тенг. Бу кичик киймат бўлиб, кимёвий боғ энергиясидан 40 марта камдир. Лекин бундай боғлар нихоятда кўп бўлгани учун улар полимер хоссасига анча катта таъсир кўрсатади. Масалан, полимерни иситиб, уни буғлатиб бўлмайди.

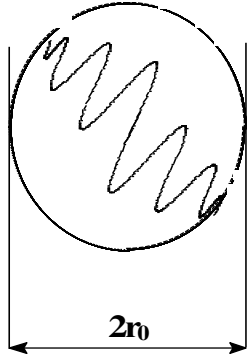
ЮМБ молекуласи учун яна бир мухим хосса занжирни қайишқоқлигидир. Бу макромолекулага бир конформациядан бошқа конформацияга ўтиб, фазовий шаклини ўзгартиришга имкон беради.

ЮМБ макромолекуласининг конформацияси деганда, полимер занжирнинг мономер звеносини кимёвий боғларни узмай бурилиши натижасида вужудга келадиган энергетика жихатдан тенг фазовий шакли тушунилади.

Масалан, ЮМБ молекуласи мураккаб конформациядан чўзилган холатга ўтиши мумкин:

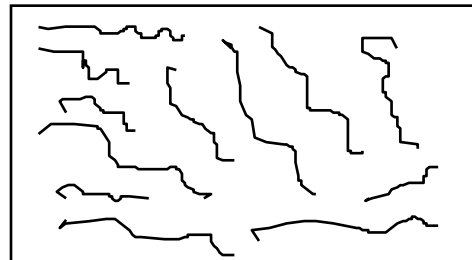


ЮМБ звеноларнинг ҳаракати натижасида энг эҳтимоли юқори шакли бу тугунча ёки глобула ҳолатидир.

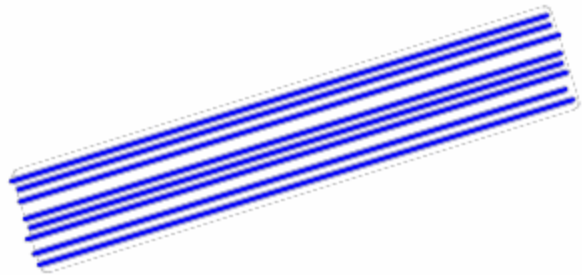


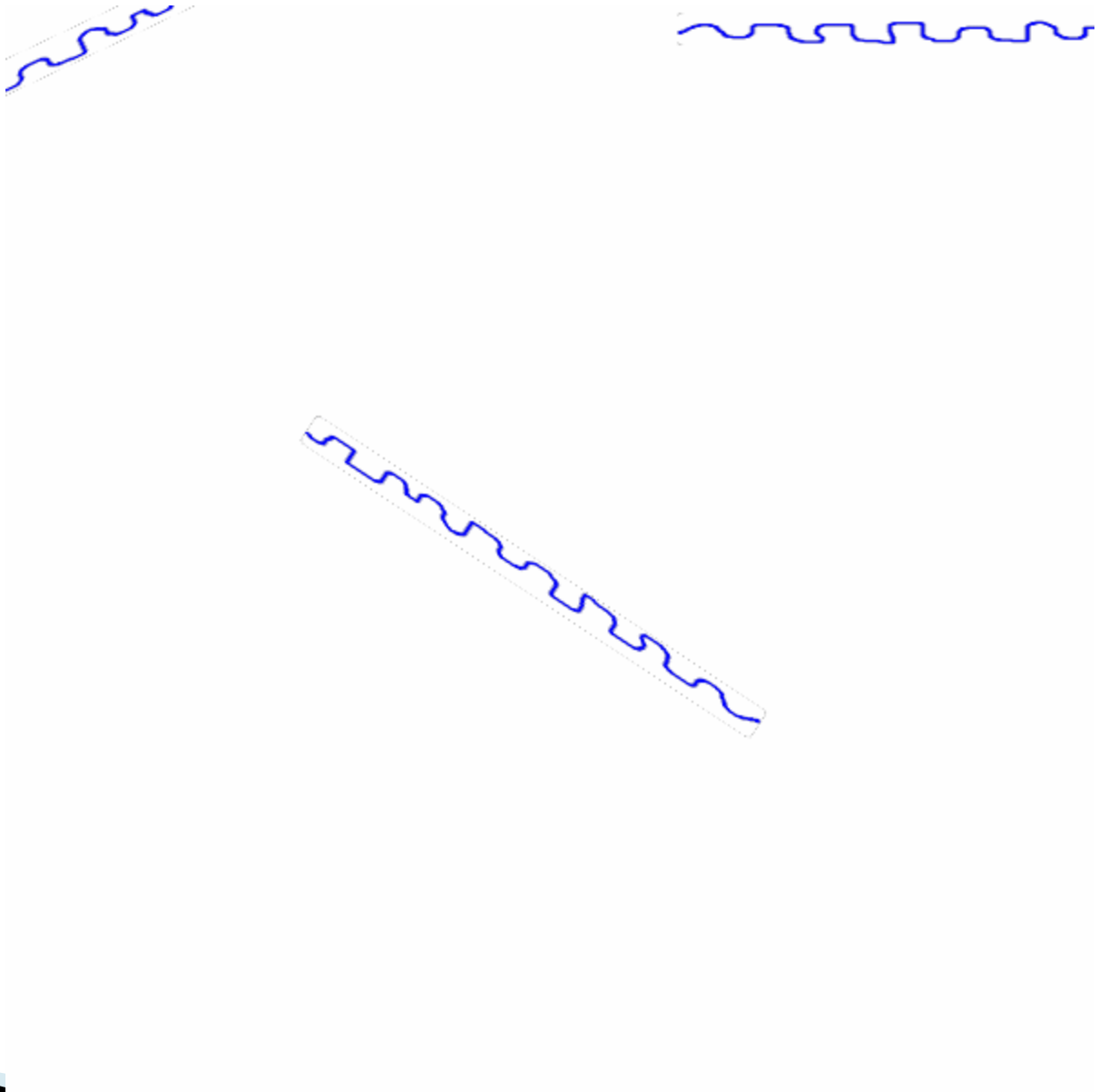
ЮМБ аморф ва кристалл ҳолатда бўлиши мумкин. ЮМБ макромолекуласи кристалл ҳолатида бирхил турдаги молекуладан юқори хосилалардан иборат бўлади. Улар таёқча, пластинка, шар шаклида бўлиши мумкин.

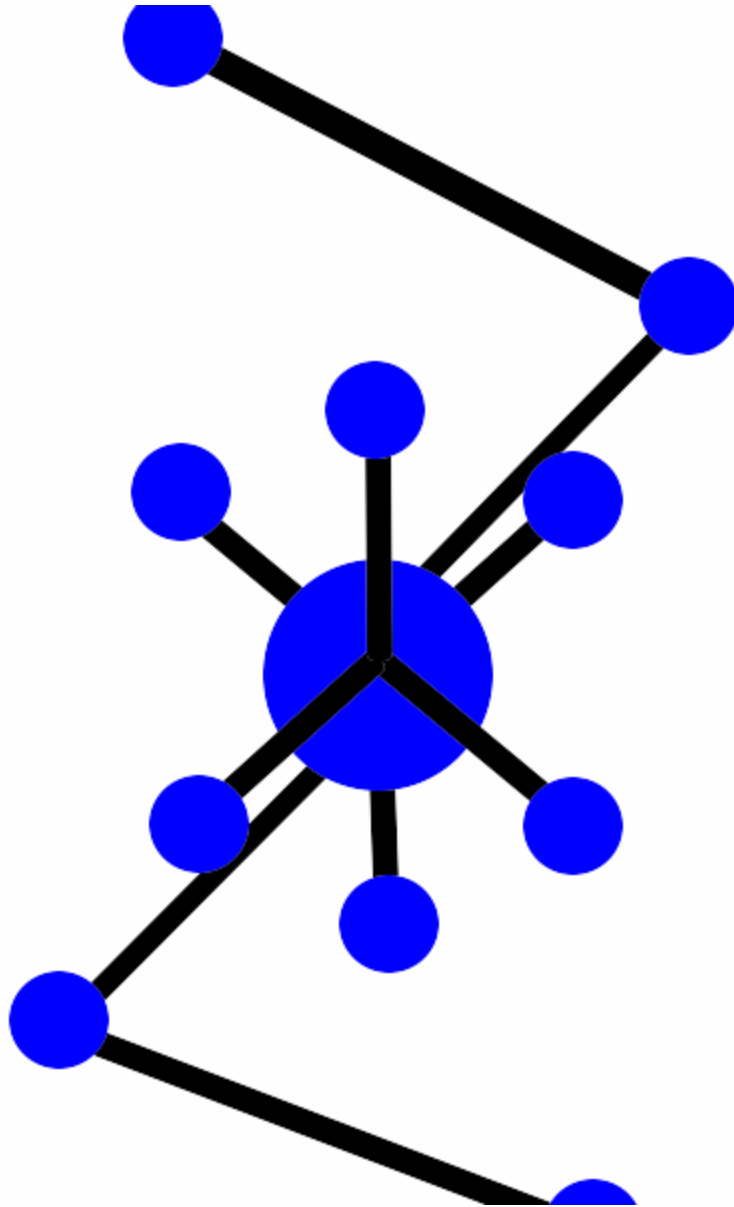
Аморф полимер моддаларида юқори хосилалар фазовий структурада бўлиб, турли конформациядаги бетартиб (хаотик) жойлашган макромолекулалардан ташкил топади.



аморф ҳолат







Тахминан 70-80 % полимер материаллар кристалл шаклда олинади. Полистерол, полиметилметакрилат - аморф ЮМБ. Маълум шароитда улар кристалл ҳолатда олиниши мумкин.

Механик таъсир натижасида тугунча ҳолатидаги полимер эластик ҳолатга ўтказилиши мумкин.

ЮМБ эритмасининг хоссаси

Полимерлар хоссаси уларга кичик молекулали бирикмалар (эритувчилар) қўшилса, хоссаси кескин ўзгаради. Масалан, целлофан плёнкасини (целлюлозадан иборат) глицерин билан қўлланса, глицериннинг кичик молекулалари целлюлоза молекулалари орасидаги бўшлиққа кириб, худди уларни мойлайди; Молекулалар аро боғлар бўшашади, плёнканинг пластиклиги (юмшоқлиги) ортади.

Оз миқдорда кичик молекулали бирикма (КМБ) қўшилганда полимернинг мулойимлигини (пластиклигини) ортиши полимер пластификацияси дейилади.

ЮМБнинг бўкиши ва эриши

Полимернинг эриши унинг бўкишидан бошланади. Полимернинг эритувчига туширилганда фақат эритувчининг макромолекулалари полимер молекулалари орасига киради. Полимернинг макромолекулалари ниҳоятда салмоқли бўлгани учун суст ҳаракатланади. Эритувчига тушган полимер бўкади. Бу вақтда эритувчи молекулалари макромолекулалар орасидаги бўш фазаларни тўлатиб полимерга ютилади.

Полимерга ютилган эритувчининг макромолекулалари полимер занжирлари звеноларини бир-биридан узоқлаштириб, улар орасидаги таъсир кучларини камайтиради. Бўкиш шу тариқа давом этаверса, полимернинг макромолекулалари полимер жисмидан ўзилиб эритмага ўтади. Полимер эрий бошлайди. Лекин полимернинг бўкиши ҳамма вақт ҳам эриш билан тугайвермайди, бўккан полимер эримай ҳам қолиши мумкин. Суюқликлар каби полимерлар ҳам чекли бўкадиган ва чексиз бўкадиган бўлади. Чексиз бўкишга - табиий ва синтетик каучук бензолда, нитроцеллюлоза ацетонда эришини мисол қилиш мумкин. ЮМБ ва эритувчи (КМБ) бир-бири билан контактлашганда бўкиш ва сўнгра полимерни эриши содир бўлади.

Бўкиш деб- эритувчи молекулаларини полимер ичига кириши натижасида олинган намунанинг массаси ва хажмини ортишига айтилади.

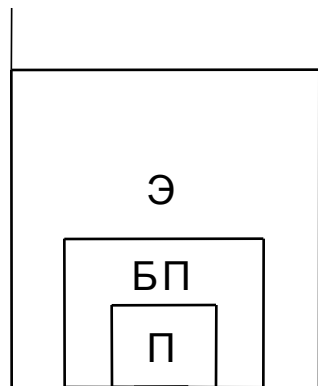
Бўкиш миқдори бўкиш даражаси билан ўлчанади:

$$\alpha_m = \frac{m - m_0}{m_0} \quad \text{ёки} \quad \alpha_v = \frac{V - V_0}{V_0},$$

бу ерда m_0 -полимернинг дастлабки массаси, V_0 -полимернинг дастлабки хажми, m -бўккан полимернинг массаси, V -унинг хажми:

Пастдаги расмда полимернинг бўкиш схемаси келтирилган.

Бўкишда полимер массаси ва хажми ортади. Э-эритувчи, П-полимер, БП-бўккан полимер



Бўкиш даражаси полимер занжирининг қаттиқлигига боғлиқ. Агар полимер тузилишида кўп кўндаланг боғлар мавжуд бўлса (тикилган структура) бўкиш даражаси кичик бўлади. Масалан, кучли вулканизация қилинган резина эбонит бензолда бўкмайди. (расмдаги 1 эгри), каучуклар (резина) бензинда чегарали бўкади (2-эгри) желатин хам совуқ сувда чегарали бўкади. Агар желатинага иссиқ сув қуйилса ёки табиий каучукка бензол солинса, полимернинг чегарасиз бўкиши содир бўлади



ЮМБнинг бўқиш кинетикаси.

1. Бензолдаги эбонит.
2. Бензиндаги резина ва совуқ сувдаги желатин;
3. Желатин иссиқ сувда; табиий каучук-бензолда.

Бўқиш жараёнининг термодинамикаси.

Юқори молекуляр моддалар эриганда базан иссиқлик чиқади, баъзан иссиқлик ютилади. Юқори молекуляр моддалар эритилганда содир бўладиган иссиқлик икки процессга боғлиқ: бу процесслардан бири қаттиқ полимер молекулалри ўртасидаги боғланишларнинг узилишига (бунда энергия сарф бўлади) ва иккинчи сольватларнинг хосил бўлиши (бунда энергия ажралиб чиқади).

Агар сольват хосил бўлганда ажралиб чиққан иссиқлик миқдори қаттиқ полимер макромолекулалари ўртасидаги боғланишнинг узилишига кетадиган иссиқликдан катта бўлса, полимер эриганда иссиқлик чиқади. яъни $\Delta H < 0$ бўлади, акс холда иссиқлик ютилади $\Delta H > 0$ бўлади.

Агар полимер эриганда иссиқлик чиқса, бу процесдаэркин энергия камаяди $\Delta G < 0$ бўлади, процесс ўз-ўзича боради.

Кичик молекулали бирикмалар (КМБ) ЮМБга қараганда харакатчанроқ бўлгани учун, бўкиш жараёнида улар полимер ичига киради; бунда занжирлар бир - биридан итарилади, полимер хажми кенгаяди. КМБнинг полимер ичига кириши ушбу тенгсизлик бўлганда рўёбга чиқади:

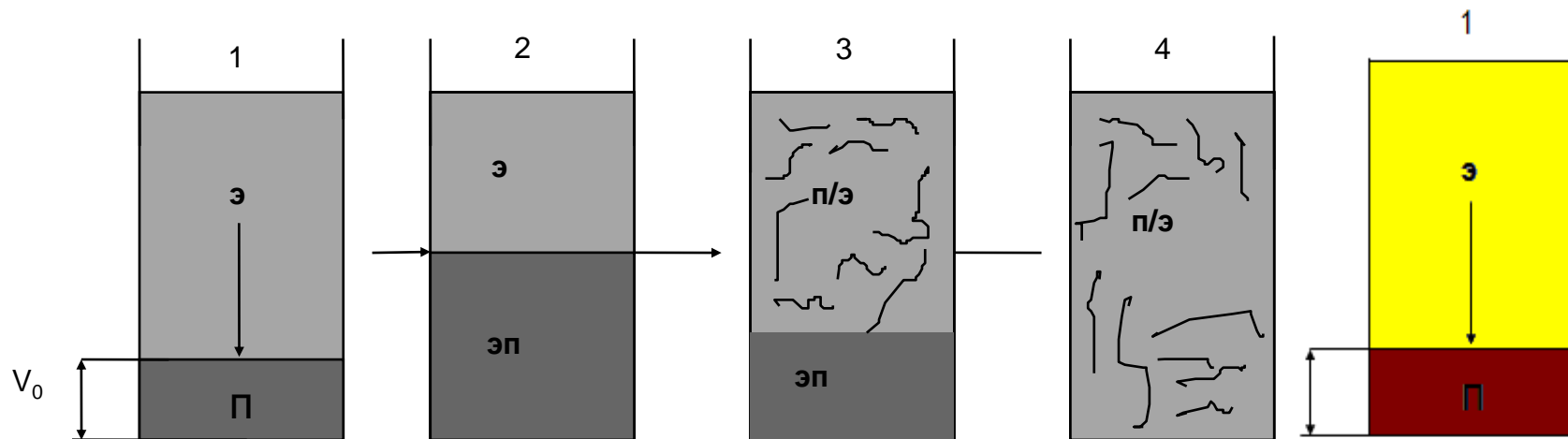
$$\mu_0(\text{H}_2\text{O}) > \mu_n(\text{H}_2\text{O}),$$

бу ерда $\mu_0(\text{H}_2\text{O})$ -тоза сувнинг кимёвий потенциали, $\mu_n(\text{H}_2\text{O})$ -полимердаги сувнинг кимёвий потенциали.

Бўкиш ўз-ўзидан содир бўладиган жараён. Бинобарин, термодинамиканинг II қонунига мувофиқ бўкишда Гиббс энергиясининг ўзгариши манфий қийматга эга бўлади:

$n(\mu_0 - \mu_n) = \Delta G_{\text{бўкиш}} < 0$, бу ерда n -полимерга ўтган сувнинг моляр миқдори.

Кейинги расмда бўкиш жараёнининг кетма-кет содир бўладиган босқичлари ифодаланган. Бўкиш жараёнида системанинг энтальпияси ва энтропияси ўзгаради.



Расмдаги 1 дан \rightarrow 2 га ўтишда эритувчини полимерга кириши ифодаланган. Бу жараён иссиқлик чиқиши билан кечади: $\Delta H_{\text{бўкиш}} < 0$. Бунинг сабаби ЮМБ молекуласи сольватланади. Энтропия жуда кам ўзгаради, бинобарин, бу босқичдаги Гиббс энергиясининг ўзгариши энтальпия омили (фактори) билан белгиланади: $\Delta G_{1,2} \cong \Delta H_{\text{бўкиш}} < 0$

Расмдаги 2 дан \rightarrow 3 га ўтиш жараёнида эса макромолекулани эритувчининг барча хажми бўйича тарқалишининг дастлабки босқичи кўрсатилган. Бунда системанинг энтропияси ортади. ($\Delta S_{2,3} > 0$) кузатилади. Бунинг сабаби полимер тўри бўшашади, эриш мобайнида полимер молекуласи қисман эркинлашади.

Системанинг энтальпияси бу босқичда жуда кам ўзгаради ($\Delta H_{2,3}=0$) ва Гиббс энергиясининг ўзгариши энтропия омили туфайли содир бўлади:

$$\Delta G_{2,3} = -T\Delta S_{2,3} < 0$$

Расмдаги Здан 4 га ўтишда ЮМБ макромолекуласининг эритувчида тарқалиши натижасида гомоген эритма ҳосил бўлиш жараёнининг охириги босқичи ифодаланган. Бу жараёнда системанинг энтропияси кескин ортади.

($\Delta S_{3,4} \gg 0$), энтальпия бўлса, қарийб ўзгармайди ($\Delta H_{3,4}=0$). Чунки эски боғларни узилиши ёки янгиларини ҳосил бўлиши кузатилмайди. Бу босқичдаги Гиббс энергиясининг ўзгариши буткул энтропия ўзгариши билан тушунтирилади. Термодинамиканинг I қонунига мувофиқ полимернинг бўқиш ва эриш жараёнининг тўлиқ Гиббс энергияси оралик босқичлар Гиббс энергияларининг йиғиндисидан топилади. (Гесс қонунига ўхшаш).

$$\Delta G_{\text{эриш}} = \Delta G_{1,2} + \Delta G_{2,3} + \Delta G_{3,4}$$

Биринчи иккита қўшилувчи ($\Delta G_{1,2}$ ва $\Delta G_{2,3}$) бўқишга таълуқли бўлгани учун, бўқишдаги Гиббс энергиясининг ўзгариши қуйидагича ифодаланади: $\Delta G_{\text{бўқиш}} = \Delta G_{1,2} + \Delta G_{2,3}$

$$\Delta G_{\text{бўқиш}} = \Delta G_{1,2} + \Delta G_{2,3}$$

ΔG бўқиш манфий қийматга эга, бинобарин, ЮМБ бўқиши ўз-ўзидан содир бўладиган жараёндир.

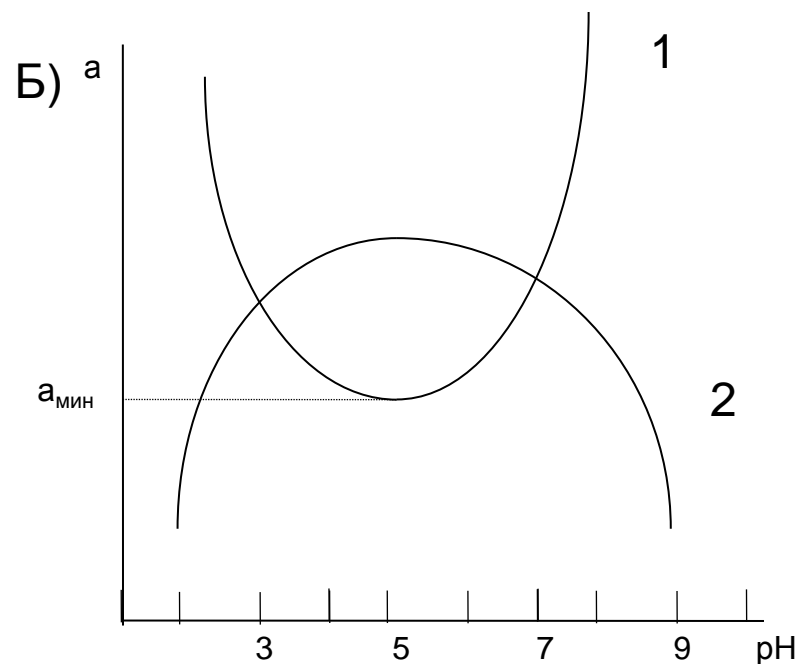
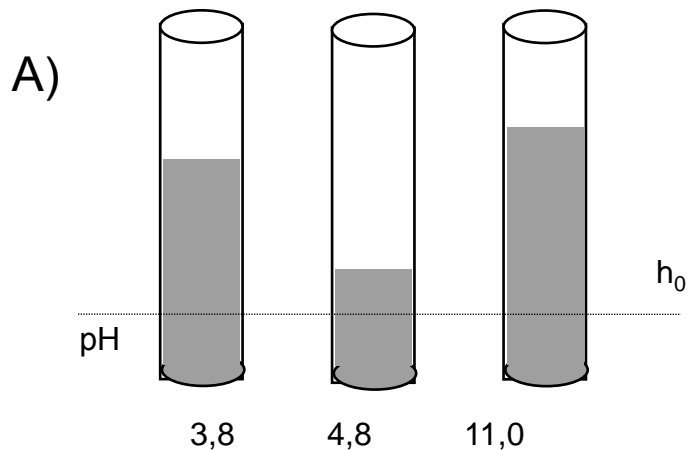
Бўкиш даражасига турли омилларнинг таъсири.

Бўкиш полимернинг даражаси унинг ва эритувчининг табиатига боғлиқ. Агар эритувчининг макромолекула билан молекуляр таъсирланиши катта бўлса, ўша эритувчида полимер яхши бўкади. Қутбланган (поляр) полимерлар поляр суюқликларда яхши бўкади (масалан, оқсил сувда). Қутбланмаган полимерлар эса қутбланмаган эритувчиларда яхши бўкади (масалан, каучук бензолда).

ЮМБнинг бўкишига яна системада электролитлар мавжудлиги, рН муҳит, температура ҳам таъсир кўрсатади. ЮМБ бўкишига ионлар таъсири макромолекуладаги дегидратация жараёни билан тушунтирилади. Масалан, F^- ёки Li^+ жуда яхши гидратланади, J^- ёки Cs^+ нисбатан ёмон гидратланади. Демак, улар ЮМБ бўкишига турлича таъсир кўрсатади. Ионларнинг адсорбцияланиш хусусияти ҳам бўкишга ижобий таъсир этади. Масалан, J^- ва NCS^- ионлари желатинада адсорбцияланиши туфайли оқсил улар иштирокида яхши эрийди.

ЮМБ бўкишига рН таъсири расмда намоён этилган.

Расмдан кўришиб турибдики, **изоэлектрик нуқтада бўкиш даражаси энг кичик қийматга эга.**



а) тажрибада

Б) график боғлиқлик

Желатиннинг бўқишига (1) ва коагуляциясига (2) pH таъсири
 Оксилнинг изоэлектрик нуқтасини бўқиш даражаси ёки коагуляция
 даражаси орқали хам аниқлаш мумкин.

ЮМБ эритмасининг қовушқоқлиги. Штаудингер тенгламаси.

Мухитни ҳаракатланишга қаршилик қилаолиш мезони-қовушқоқлик (ички ишқаланиш) дейилади.

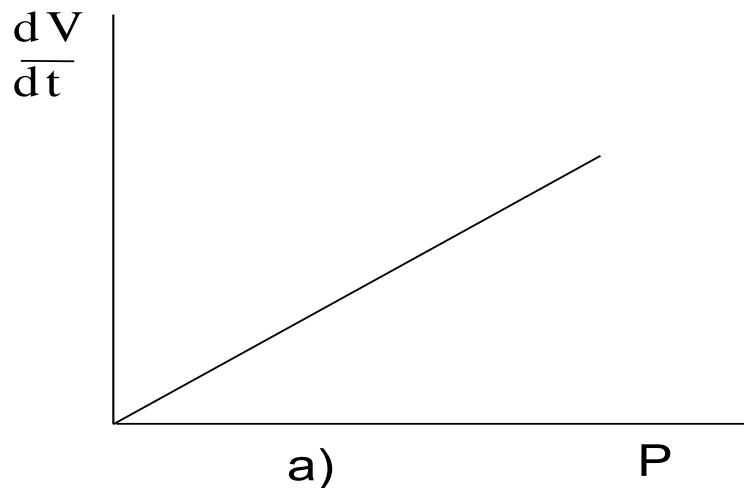
И.Ньютон суюқликни ламинар (қатламли) оқиши учун ушбу тенгламани яратди:

$$P = \eta \frac{dV}{dt}$$

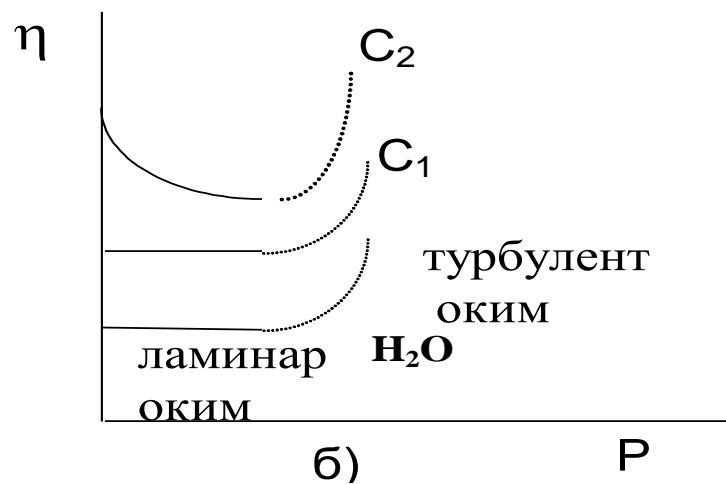
бу ерда P -кучланиш, Па; η -динамик қовушқоқлик коэффиценти, Па.с;
 $\frac{dV}{dt}$ -нисбий деформация тезлиги, с-1. Полимерлар эритмаси Ньютон қонунига бўйсунмайди. Қовушқоқлик коэффиценти (η) кучланиш (P) га боғлиқлиги мураккаб характерга эга.

Агар эритувчининг қовушқоқлик коэффиценти η^0 билан ифодаланса, уларнинг ўзаро нисбати ($\eta_{\text{эритма}}$) капиллярдан оқиб ўтиш нисбатига ($\eta_{\text{эритма}}/\eta^0$) тенг бўлади ва нисбий қовушқоқлик деб аталади: (расм а)

$$\eta_{\text{нисбий}} = \eta_{\text{эритма}}/\eta_0 = t/t_0$$



а) Ламинар оқувчи
Ньютон
суюқликлари учун нисбий
деформация тезлигини
берилаётган кучланишга
боғлиқлиги.



б) Сувнинг ва ЮМБ
эритмасининг динамик
қовушқоқлик
коэффициентини
берилаётган кучланишга
боғлиқлиги.

Солиштирма қовушқоқлик ҳам мавжуд. У ушбу формула билан ифодаланади:

$$\eta_{\text{солиш}} \frac{\eta_{\text{эрит}} - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{\text{нисбий}} - 1$$

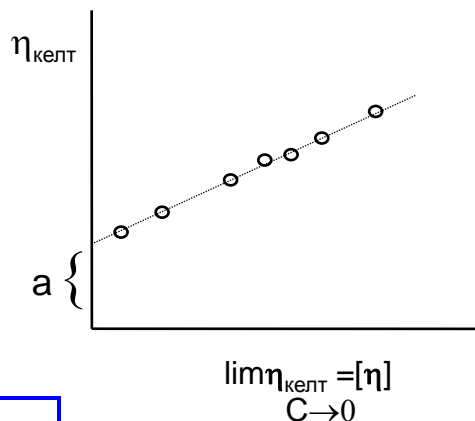
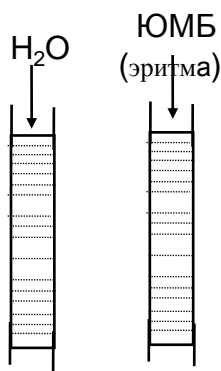
Келтирилган қовушқоқлик эса қуйидагича топилади:

$$\eta_{\text{келт}} = \frac{\eta_{\text{солиш}}}{C}$$

бу ерда “С” ЮМБнинг эритмадаги концентрацияси.

Тор интервалдаги концентрациялар учун соддагина боғлиқлик мавжуд: $\eta_{\text{келт}} = a + bC$ бу ерда а, b-доимий сонлар

Бу боғлиқлик графикда тўғри чизиқни беради:(расм)



$$\eta_{\text{келт}} = \frac{\eta_{\text{солиш}}}{C}$$

$$\eta_{\text{нисб}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0};$$

$$\eta_{\text{келт}} = \frac{\eta_{\text{нисб}} - 1}{C}$$

Юқоридаги “б” расмдаги ордината ўқи билан тўғри чизик кесишиши натижасида ҳосил бўлган кесма (а)

$$a = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{\text{келт}} = [\eta]$$

характеристик қовушқоқлик дейилади.

Характеристик қовушқоқлик $[\eta]$ полимернинг молекуляр массаси билан Штаудингер формуласи орқали боғланган: $[\eta] = K \cdot M^\alpha$

бу ерда K - тажрибада топиладиган пропорционаллик коэффициентлари, α -даража кўрсаткичи бўлиб, у $1/2 \leq \alpha \leq 1$ оралиғида ўзгаради. α Қиймати қайишқоқ (глобула) ҳолидаги полимерлар учун $1/2$ ва қаттиқ (таёқчасимон) полимерлар учун 1 қийматга эга бўлади. Юқоридаги формула Штаудингер томонидан эмпирик тарзда топилган, у ЮМБ массасини тажрибада ўлчашда қўлланилади. Штаудингер формуласидан шу нарса аёнки, полимернинг қовушқоқ оқиши молекуляр занжирларнинг конформациясига боғлиқ. Бинобарин, уларнинг қаттиқлигига ҳам боғлиқ. Оқим кучайса ЮМБ тугунчалари суюқлик оқимида чўзилади ва оқимга қаршилик камаяди. Молекулаларни оқим йўналишига ёки кўндалангига қараб жойлашиши ЮМБ қовушқоқлигини ўзгаришига олиб келади.

Полиамфолитлар. Изоэлектрик нуқта. Агар полимер занжирининг звеноси ионоген гуруҳ сақласа, полимер ноэлектрولит дейилади. Улар худди кичик молекулали электрولит ва ноэлектрولитлар каби ноэлектрولит полимерлардан фарқ қилади.

Полиэлектрولитлар эритувчиларда эрийди, электр токини ўтказди, умуман хоссаларида зарядларнинг таъсири сезилади.

Синтетик полиэлектрولитларга ҳам мусбат, ҳам манфий зарядлар сақловчи полимерлар-полиамфолитлар киради. Уларга полипептидлар, хусусан оксиллар киради. Мухит кислотали бўлса (рН кичик), амфолитлар молекуласи мусбат зарядланади. Мухит рНини ортиши билан протонлар нейтралланиб, кучсиз кислотали гуруҳлар манфий зарядланади. Макромолекуланинг умумий заряди пасаяди; рНни янада ортиши протонларни ажралишига, мусбат зарядларни янада пасайишига олиб келади. Кучли ишқорий мухитда (рН юқори) полиамфолитларнинг манфий зарядлари ортади. Оралиқдаги мухитда ($3 < \text{pH} < 11$ оксиллар учун) макромолекуланинг умумий зарядлар йиғиндиси нолга тенг бўлади. Бу амфолитнинг изоэлектрик нуқтаси дейилади. **Изоэлектрик нуқта (ИЭН)** электрофорез ёрдамида ўлчанади. ИЭНда харакатчанлик нолга тенг бўлади. **ИЭНни таъсирида полиамфолитларни бўқиш даражасини ҳам қўллаш мумкин.**

Доннанинг мембрана мувозанати.

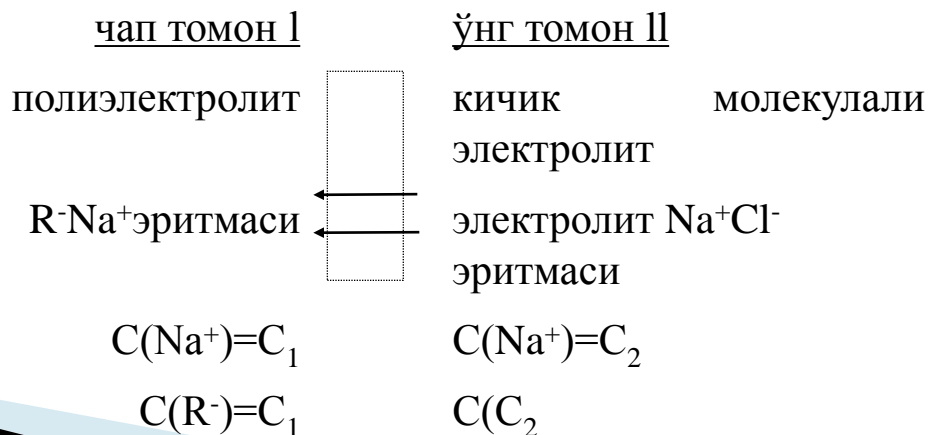
Полиэлектролитлар-полимер электролитларнинг осмотик хоссалари ўзига хос хусусиятларни келтириб чиқаради. Полиэлектролитлар-мицелляр ва молекуляр коллоид эритма ҳисобланади. Эритмада улар макроионларга (юқори молекулали зарядланган заррачалар) ва кичик ионларга (кичик молекулали зарядланган заррачалар) диссоциаланади.

Полиэлектролитлар икки гуруҳга бўлинади:

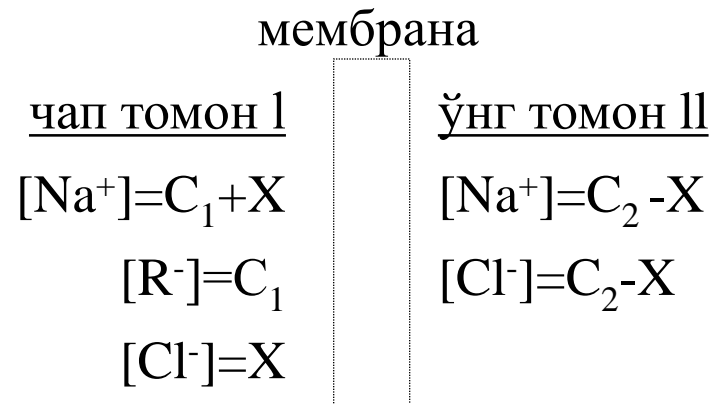
- 1) Суяқ-мицелляр ва молекуляр коллоидлар эритмаси, оксиллар эритмаси;
- 2) Қаттиқсимон- ивиқлар.

Гиббс айтиб ўтган, Ф. Доннан 1911 йил тажрибада тасдиқлаган мембрана мувозанат назарияси мавжуд. Унга кўра кичик ва юқори молекуляр ионлар мембрананинг ҳар икки томонида бир хил тақсимланмайди. Бу ходиса Гиббс-Доннан эффекти деб юритилади. Бу эффект қуйидагича тушунтирилади; олайлик, дастлаб кичик молекулали (масалан, тузи) ва юқори молекулали (масалан, оксил тузи) бирикмалар ионларининг концентрацияси мембрананинг ҳар икки томонида қуйидагича тақсимланган бўлсин;

мембрана



Бундай системада мувозанат вужудга келганда кичик анионлар Cl^- кўпроқ ўнг томондан (II) чап томонга (I) ўтади. Макроионлар R^- эса мембранадан ўта олмайди. Шу сабабли электронейтралликни сақлаш учун анион Cl^- билан бирга ўнгдан чапга катионларнинг ортиқча N_x миқдори ҳам етабошлайди. Натижада мувозанат вужудга келганда идишнинг хар иккала томонида ионлар концентрацияси қуйидаги ҳолатда бўлади:



Бу ерда $[\text{Na}^+]$ $[\text{R}^-]$ $[\text{Cl}^-]$ Na^+ , R^- , Cl^- ионларининг мувозанатдаги концентрациясидир, X^- , Na^+ , Cl^- ионларининг концентрациясини NaCl ни ўнгдан чапга ўтиши натижасида ўзгаришидир.

$$\mu_+^- + zF_\phi^- = \mu_+ + zF_\phi$$

Бу ерда

$$\mu_+ = \mu_+^0 + RT \ln a_+$$

белгилар устида чизиклар μ -, ϕ -, c - чап томондаги системага тегишли қийматларни кўрсатади.

$\mu_+^0 = \mu_-^0$, $z_+ = -z_- = z$ хисобланса, 2та нисбат олинади:

Na учун: $RT \ln a_+^- + zF_\phi^- = RT \ln a_+ + zF_\phi$

Cl учун: $RT \ln a_+^- - zF_\phi^- = RT \ln a_+ + zF_\phi$

йиғиндиси: $RT \ln a_+^- a_-^- = RT \ln a_+ a_-$

Бундан $a_+^- a_-^- = a_+ a_-$

Бу мембрана мувозанатининг шарти (Доннан мувозанати) дейилади.

Чап ва ўнг томондаги активлик коэффициентларини $f_i = f_i$ деб олсак,

Доннан мувозанатини мембрананинг хар икки томонидаги ионлар

концентрацияси учун ёзиш мумкин: $C_+^- C_-^- = C^2$ Юқоридаги мисол учун

тенглама қуйидагича ёзилади: $(C_1 + X)X = (C_2 - X)^2$

бу ердан NaCl концентрациясининг ўзгаришидир:

$$X = \frac{C_2^2}{C_1 + 2C_2}$$

Шундай қилиб, термодинамиканинг II қонунидан шундай хулоса келиб чиқади: Кичик молекулали электролит мембрананинг хар икки томонида бир хил тақсимланмайди. Бу Гиббс-Доннан эффекти деб юритилади. Бу хайвон ва ўсимлик хаёт фаолиятида муҳим роль ўйнайди. Барча биологик мембраналар ярим ўтказувчанлик хоссасига эга, нормал шароитда улар ноорганик тузларни ва сувни ўтказиб, оксиллар, полисахаридларни ўтказмайди. Гиббс-Доннан эффекти ионларни хужайралар ичида ва ташқарисида турлича (бир хил эмас) тақсимланишининг сабабларидан биридир.

Юқори молекулали бирикмаларнинг турғунлиги ва уларнинг бузилиши.

Юқори молекуляр бирикмалар (ЮМБ) эритмалари худди чин эритмалар каби термодинамик мувозанат шароитидаги агрегатив барқарордир. Чунки ЮМБ заррачалари электрик ва сольват (гидрат) қават билан ўралган бўлади. Бундай эритмаларни коагуляциялаш учун коллоид зарядини нейтраллаш билан бирга заррача атрофидаги суюқлик қаватини ҳам бузиш керак. ЮМБнинг коагуляцияси типик лиофоб коллоидлар коагуляциясидан фарқ қилади. Леофоб коллоидлар коагуляцияси электролит-коагулятор оз миқдорда қўшилганда ҳам содир белаверади. ЮМБ эритмалари учун эса юқори концентрацияли эритма (баъзида тўйинган эритма) қўшиш керак.

Юқори молекуляр бирикмаларни эритмаларнинг юқори концентрацияли электролит таъсиридан ажралиб чиқишига тузланиш дейилади.

ЮМБ эритмалари учун эса юқори концентрацияли эритма (баъзида тўйинган эритма) қўшиш керак.

Юқори молекуляр бирикмаларни эритмаларнинг юқори концентрацияли электролит таъсиридан ажралиб чиқишига тузланиш дейилади.

Тузланиш ходисасига **Шулье-Гарди** қоидасини тадбиқ этиб бўлмайди. ЮМБ эритмасига қўшилаётган электролит ЮМБ макромолекуласи атрофидаги сольват (гидрат) қаватни бузиб, унинг ўз ионлари сольватланади (гидратланади). Электролит қанча кўп қўшилса, ЮМБ заррачалари шунча десольватланади (дегидратланади). Шунинг учун тузлашни айни электролитик коагуляциялаш деб бўлмайди.

Кўпгина изланишлар натижаси шунни кўрсатдики, берилган ЮМБ эритувчиси билан сольватлана оладиган исталган бирикма ЮМБ эрувчанлигини пасайтириб, уни чўктиради. Масалан, спирт ёки ацетон желанинани унинг сувли эритмасидан жуда осон чўктиради. Худди шу каби оксилни сувли эритмасидан спирт, каучукни бензолли эритмасидан эса ацетон чўктиради.

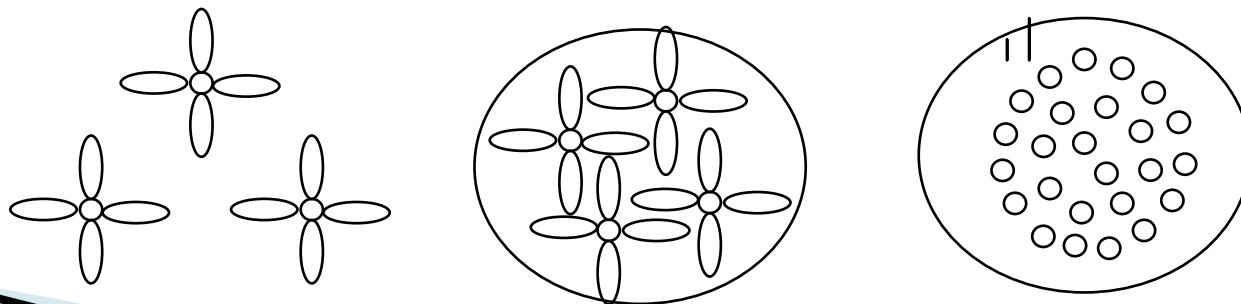
Текширишлар кўрсатдики, тузлаш йўли билан чўктирилган полимерни электролитлардан ювиб, яна эритма ҳолига ўтказиш мумкин (қайтар жараён). Бундай коллоидлар **қайтар коллоидлар** дейилади.

Маълум шароитда ЮМБ қайтар эмас ҳолатда тузланиши мумкин. Масалан, оксил температура таъсиридан, концентрик кислота, ишқор таъсиридан чўқади. Бундай қайтар эмас чўкиш денатурация яъни табиий ҳолатни бузилиши деган маънони англатади. Денатурацияда полимер чўкибгина қолмай, унинг кимёвий табиати ҳам ўзгаради. Денатурация таъсирида оксил моддалари эрувчанлигини, бўкиш қобилиятини йўқотади. **Коацервация. Баъзида ЮМБ эритмаларининг ҳарорати ва рН қиймати ўзгартирилганда, ёки қуйи молекуляр моддалар қўшилганда **коацервация** ҳодисаси рўй беради. Бунда бир-биридан изоляцияланган макроскопик томчилар ёки суюқлик қатлами золдан ажралади.**

Йирикрок томчилар ўзаро бирикиб, оддий кўз билан кўриш мумкин бўлган даражада йириклашади ва жараён системанинг икки қаватга ажралиши билан тугалланади.

Коацервация тузлашдан шу билан фарқланадики, бунда дисперс фаза эритувчидан ажралмайди, балки томчиларга бирлашади. Коацервация қайтар процессдир.

ЮМБ сақлаган ёпишқоқ фаза -коацерват дейилади. Коацерват томчилари таркибига кирувчи ЮМБ заррачалари бир-биридан жуда юпқа гидрат қатлами билан ажратилган бўлади.



Коацервация ҳодисасини қарама-қарши зарядланган золларни бир-бирига аралаштирилганда, масалан, оқсил ва лейцитинни, оқсил ва нуклеин кислотасини кузатиш мумкин. Оқсил эритмасига эритмасини солинганда ҳам оддий коацервация рўй беради.

Қарама-қарши зарядланган ЮМБ эритмаларини аралаштириш натижасида рўй берадиган коацервация комплекс коацервация дейилади. Масалан, 5% желатина ва 5% картошка крахмали эритмаси аралаштирилса комплекс коацервация рўй беради. Пастда крахмал юқорисида желатина.

Коацервация биологик процессларда - протоплазмада катта роль ўйнайди.

Олимлардан Опарин назариясига кўра, дастлабки тирик организмларнинг пайдо бўлишида коацервация муҳим аҳамиятга эга бўлган.

Юқори молекулали бирикмалар эритмасининг химоя таъсири

Гидрофоб золлар осон коагуляцияланади (электролит таъсирида). ЮМБ эритмаси эса электролитлар таъсирига барқарор. Шунинг учун гидрофоб золларга гидрофил золлар қўшса, уларни электролитга нисбатан барқарорлиги ортади. Масалан: олтин залига озгина желатина қўшилса, олтин гидролини барқарорлиги ортади. Агар золни қуритиб, яна эритсак барқарорлиги сақланиб қолинади. Гидрофоб зол гидрофил зол хоссага эга бўлди. Бу ҳодиса химоя ҳодисаси дейилади.

Химоя ходисаси ЮМБ ни табиятига боғлиқ. Химоя ходисасини ўлчов бирлиги сифатида олтин сони, темир сони, рубин сони деган тушунчалар киритилган. Олтин сони 10мл олтин гидразолига 1мл натрий хлорид қўшилганда уни коагуляциядан химоя қилиб қолаладиган ЮМБнинг энг кичиги миллиграм миқдорида айтилади.

Бу Зигмонда томонидан фанга киритилган. Освальд В - рубин сонини киритди:

Масса концентрацияси 0,1кг/м³ бўлган Рубин сони қизил конго бўёғини (конго-рубин) унга 1см³ 10 %-ли эритмаси таъсир эттирилганда коагуляциядан сақлаб қолиш учун сарфланадиган мг билан ўлчанадиган стабилизаторнинг минимал миқдоридир

Химоя механизми Зигмонди назарияси билан тушунтирилади. Бунга кўра, гидрофоб золнинг йирик заррачалари ўз атрофига гидрофиль золнинг майда заррачаларини адсорбциялайди.

Баъзан жуда кам миқдордаги қўшилган полимер эритмаси тескари таъсир кўрсатади. Золни барқарорлиги кескин пасаяди. Бу ходиса коллоид эритманинг сенсibiliзацияси ёки астабиллизацияси дейилади. Песков ва Ландау назариясига мувофиқ сенсibiliзация ходисаси полимер эритмаси олтин ёки рубин сонидан кам миқдорда қўшилганда содир бўлади. Яъни адсорбцияланган гидрофил коллоид миқдори буткул қоплашга етмайди, лекин стабиллаб турган ион зарядини ола олади.

Коллоид химоя кўпгина физиологик жараёнларда, фармацияда мухим роль ўйнайди. Масалан, қондаги оқсил, ёғлар холестерин каби кўпгина гидрофоб моддаларни химоя қилади. Баъзи касалликларда қондаги оқсилнинг химоя қилиш қобилияти пасаяди. Бу холестерин ва кальций моддаларини томир деворида тўпланиб қолишига олиб келади (атеросклероз ва кальциноз). Оқсил химояси камайса буйракда, жигарда тош тўпланиш хасталиги кузатилади. Гидрофил химоя коллоргол, проторгол каби дори моддаларини тайёрлашда қўлланилади. Масалан, кумуш металидан тайёрланган декстрин ва оқсил моддалари билан химоя этилади.

Вино, пиво саноатида ҳам озгина химоячи қўшиб махсулотни стабиллаш мумкин.

Яна бир мисол, масалан, эрувчан кофе - жуда дисперсланган кофе кукуни бўлиб, у озик овқатда ишлатиладиган СФМ билан ишланган. Коллоид химояда ЮМБ, СФМ, желатин, альбумин, казеин, крахмал, пектин, каучук, кўп валентли маталл совуни, гемоглобин, ва бошқалар ишлатилади.

Ивиқлар (геллар) ва уларнинг хоссалари.

Кўпгина ЮМБ, масалан, агар-агар, желатина эритмалари ҳамда баъзи бир гидрофоб коллоид эритмалар - ва б. маълум шароитда фазаларга ажралмаган холда ивиқланади ёки желатиналанади. Бунда хосил бўлган махсулот ивиқ ёки гель дейилади. Каучук, целлулоид, елим, желатина, теқ Ивиқлар ёки гелларда дисперс фаза заррачалари худди эритмалардаги каби эркин ҳаракат қила олмасдан, ўзаро боғланган холда бўлади. Бундай ўзаро боғланган мицеллалар оралиғи дисперс фаза билан тўлган бўлади. Улар ўз оқувчанлигини йўқотади. тўқимачилик толалари, нон, мармелад, баъзи минераллар (агат, опол) геллар жумласидандир. Дисперс муҳитга қараб геллар қуйидагича номланади: дисперс муҳит сув бўлса «гидрогел», спирт бўлса «алкогел», бензол бўлса «бензогел». Суюқлиги оз ёки бутунлай қуруқ геллар ксерогеллар дейилади. Масалан, елим, крахмал, ун, печенье қуриган нон. Жуда оз миқдорда (1-2%) қуруқ модда сақловчи ивиқлар лиоделлар дейилади. Масалан кисель, простокваша, совун ва совунсимон моддалар шулар жумласидандир.