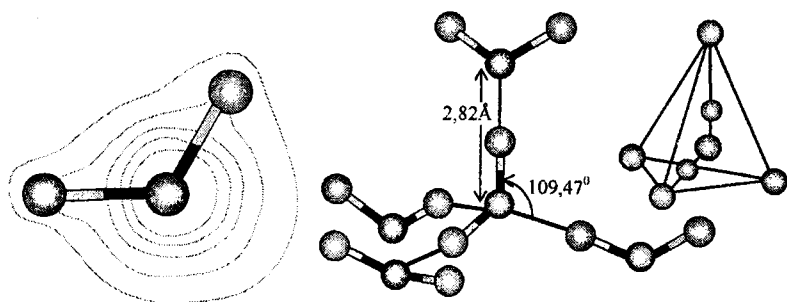


E.Ə.MƏSİMOV

BİOLOJİ SİSTEMLƏRDƏ SUYUN ROLU. HİDROFOBLUQ

(monoqrafiya)



Bakı – 2008

Elmi redaktor:

dos. T.O.Bağirov

Rəyçilər:

k.e.d., prof. A.U.Mahmudov

f.-r.e.d., prof. F.Ə.Əhmədov

k.e.n., dos. Y.X.Şahverdiyev

577.3

+ M54

268592

**Monoqrafiya BDU-nun Fizika problemləri ETİ-nun
Elmi Şuralarının qərarı ilə dərc olunur.**

M $\frac{1903040100}{M - 658(07)}$ - 2008

© «Bakı Universiteti» nəşriyyatı, 2008.

MÜNDƏRİCAT

GİRİŞ	6
I FƏSİL. BİOLOJİ SİSTEMLƏRDƏ SUYUN XASSƏLƏRİ VƏ ROLU	9
§ I.1. Su universal bioloji həlledicidir	9
§ I.2. Suyun bioloji proseslərdə rolu. Hidrofob effekt ...	27
§ I.3. Bioloji sistemlərdə suyun halı	34
II FƏSİL. İKİFAZALI SİSTEMLƏR	38
§ II.1. İkifazalı sistemlərin əsasları	41
§ II.2. Maye çox fazalı sistemləri	46
§ II.3. Faza diaqramı	52
III FƏSİL. MADDƏLƏRİN İKİFAZALI SİSTEMDƏ PAYLANMASI	59
§ III.1. Brown hərəkəti və səth qüvvələrinin paylanmaya təsiri. Nəzəriyyə	59
§ III.2. Paylanma əmsalına təsir edən amillər	68
IV FƏSİL. SU-POLİMER İKİFAZALI SİSTEMLƏR ..	76
§ IV.1. Su-polimer ikifazalı sistemlər	76
§ IV.2. Su-üzvi birləşmə ikifazalı sistemlər	85
§ IV.3. Sintetik və bioloji polimerlər və hidrofob qarşılıqlı təsirlər	91
V FƏSİL. BƏZİ TİBBİ BİOLOJİ VƏ SİNTETİK POLİMERLƏRİN VƏ QEYRİ-ÜZVİ DUZLARIN MƏHLULLARININ NİSBİ HİDROFOBLUQLARI	99
§ V.1. Makromolekulların fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqlarının tədqiqi metodunun işlənilməsi...99	
§ V.2. Polisaxaridlərin fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqları.....	113

§ V.3. Qemokorrektor polimerlərin fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluğu	128
§ V.4. Bəzi sintetik polimerlərin fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqları	138
§ V.5. Qeyri-üzvi duzların sulu məhlullarının nisbi hidrofobluğu.....	156

FƏSİL VI. TİBBİ YÖNÜMLÜ BİOLOJİ VƏ SİNTETİK POLİMERLƏRİN NİSBI HİDROFOBLUĞU.....

§ VI.1. Bəzi polisaxaridlərin nisbi hidrofobluğu	166
§ VI.2. Polimer-gemokorrektorların nisbi hidrofobluğu.	173
§ VI.3. Bəzi sintetik polimerlərin nisbi hidrofobluğu...	180
§ VI.4. Makromolekulların nisbi hidrofobluqları ilə onların su mühitinin termodinamik halına təsiri arasında əlaqə	188
§ VI.5. Bioloji mayelərin və toxumaların nisbi hidrofobluqlarının qiymətləndirilməsi.....	198
§ VI.6. İkifazlı sistemlərin ayırma qabiliyyəti.....	203
§ VI.7. İkifazlı sistemlərdə termodinamik qarşılıqlı təsir parametri. Flori-Xaqqins nəzəriyyəsi.....	209

VII FƏSİL. İKİFAZALI POLİMER QEYRİ-ÜZVİ ELEKTROLİT SİSTEMLƏRİ

§ VII.1. İkifazlı polimer - qeyri-üzvi elektrolit sistemləri.....	219
§ VII.2. Bəzi təbii birləşmələrin və onların analoglarının PEQ-qeyri-üzvi elektrolit ikifazlı sistemlərdə paylanması	230

FƏSİL VIII. XARİCİ AMİLLƏRİN İKİFAZALI SULU SİSTEMLƏRİN XARAKTERİSTİKALARINA TƏSİRİ

§ VIII.1. İkifazlı sistemlərin hal diaqramlarına temperaturun və molekulyar kütlənin təsiri	235
---	-----

§ VIII.2. İkifazlı sistemlərin hal diaqramlarına müxtəlif əlavələrin təsiri	244
---	-----

IX FƏSİL. SU VƏ SULU MƏHLULLARIN

STRUKTUR TEMPERATURU

§ IX.1. Frenkel-Eyrinq düsturundan kənara çıxmalar. Uberreyter mənasında struktur temperaturu	263
§ IX.2. Struktur temperaturunun hesablanması	268
§ IX.3. Struktur temperaturunun optimallaşma metodu ilə hesablanması	272
§ IX.4. Sərbəst mayələr üçün energetik parametrlərin təyini	274
§ IX.5. Sərbəst olmayan mayələr üçün aktivləşmə parametrlərinin təyini	279
§ IX.6. Özlü axının aktivləşmə parametrləri və onların arasında əlaqə	283
§ IX.7. Bir sıra maddələrin suda məhlullarının struktur temperaturlarının tədqiqi.....	288

ƏDƏBİYYAT.....

308

Giriş

Canlı sistemlərdə suyun halı və rolu problemi çox böyük əhəmiyyət kəsb edən ümumbioloji problemlərdən hesab edilir.

NMR, EPR, İQ spektroskopiya, ultrasəs spektroskopiyası və s. kimi fiziki metodların inkişafı bioloji sistemlərdə suyun quruluşunun və termodinamik halının bir sıra spesifik xüsusiyyətlərini aşkar etdi. Bu xüsusiyyətlər göstərdi ki, su canlı aləmdə baş verən bütün fizioloji proseslərdə aktiv iştirak edir və mühüm rol oynayır. Su, iştirakçısı olduğu bütün bioloji və biokimyəvi proseslərdə adi həlledici olmayıb bu proseslərin gedişinə köklü təsirini göstərir. Su bioloji funksiya daşıyan makromolekulların konformasiyalarının formalaşmasında, canlı orqanizmlərdə baş verən qarşılıqlı təsirlərdə, maddələrin orqanizmdə daşınmasında, fermentativ reaksiyaların gedişində və s. proseslərdə aktiv iştirak edir. Hal-hazırda tam aydındır ki, bioloji sistemlərdə suyun rolu problemi, molekulyar biofizikanın, molekulyar biologiyanın, biokimyayın, farmokologiyanın, təbabətin və biotexnologiyanın bir sıra geniş və dərin nəzəri və praktiki məsələlərini əhatə edir.

Qeyd etmək lazımdır ki, suda müxtəlif bioloji strukturların olması, onların su molekulları ilə qarşılıqlı təsiri öz növbəsində suyun strukturunu və termodinamik halını kəskin dəyişdirir.

Lakin bioloji sistemlərdə sərbəst (həcmi) suyun strukturuna və termodinamik halına biokomponentlərin təsirinə dair nəzəri təsəvvürlərin az olmasını və tətbiq olunan metodların məhdudluğunu nəzərə alsaq, canlı aləmdə suyun rolunun tədqiqinin daha da aktual olması aydın olur.

Elmi ədəbiyyatda toplanmış çoxlu sayda təcrübi faktlar göstərir ki, suyun termodinamik halı su mühitində müşahidə olunan hidrofob effektin intensivliyinə əsaslı təsir göstərir.

Xüsusi halda, biofiziki və farmakoloji ədəbiyyatda dərc olunmuş külli miqdarda təcrübi nəticələrini təhlili nəticəsində məlum oldu ki, bioloji sistemlərin makromolekulyar komponentləri bu sistemlərdəki suyun halına (quruluşuna) təsir göstərir və bu təsir nəticəsində suyun quruluşunda baş verən dəyişikliklər su mühitində hidrofob effektin intensivliyini dəyişdirir. Hidrofob effektin intensivliyinin dəyişməsi isə öz növbəsində canlı orqanizmdə biomolekulların funksionallığına və maddələrin daşınmasına təsir göstərir. Mövcud eksperimental metodların müqayisəli təhlili əməkdaşları ilə birlikdə müəllifə makromolekulların suyun termodinamik halına təsirini kəmiyyətə qiymətləndirmək üçün yeni metod işləyib hazırlamağa imkan yaratdı.

Bu metod molekulları alifatik zəncirlərinin uzunluğu ilə fərqlənən marker maddələrin homoloji sırasının ikifazlı üzvi birləşmə – polimerin elektrolitdə məhlulu sistemində paylanmalarının təhlilinə əsaslanmışdır.

Paylanmanın nəticələri metilen qrupunun (CH_2) su-duz mühitindən makromolekulun bu mühitdəki məhluluna hipotetik keçirilməsi üçün lazım olan sərbəst enerjinin (Gibbs enerjisinin) qiymətləndirilməsi üçün istifadə olunmuşdur. Bu kəmiyyət tədqiq olunan makromolekulyar birləşmənin suyun termodinamik halına təsirinin dərəcəsini xarakterizə edir. Suyun məhlulda verilmiş termodinamik halı isə bu məhlulda hidrofob effektin müəyyən intensivliyinə uyğun gəlir. Deyilənlərin əsasında məhlulun metilen qrupuna hərisliyini xarakterizə edən «su məhlulunun nisbi hidrofobluğu» adlı yeni termin daxil edilmişdir.

Beləliklə, yaradılmış metod vasitəsilə bir sıra polimerlərin – aqarozanın, aqarın, ksilanın, arabinoqalaktinin, qeparinin, dekstranın, dekstran-sulfatın, polivinilpirrolidonun, poliakrilamidin və s. fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqları öyrənilmişdir. Alınan nəticələr göstərmişdir ki,

öyrənilən makromolekulların suyun termodinamik halına təsiri makromolekul ilə həlledicinin qarşılıqlı təsirlərinin nisbi intensivliyi ilə xarakterizə olunur (təyin olunur). Bu fikrin doğru olduğunu yoxlamaq üçün tədqiq olunan makromolekulların nisbi hidrofobluqları – onların su mühitinə olan hərislikləri öyrənilmişdir. Su mühitinin kimyəvi tərkibindən asılı olan bu parametr makromolekulların ikifazlı su-polimer sistemlərində paylanması metodu ilə təyin olunmuşdur.

Tədqiqatlar nəticəsində makromolekulların nisbi hidrofobluqları ilə onların fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqlarının doyma qiymətləri arasında xətti korrelyasiya əlaqəsi müəyyən edilmişdir. Bu əlaqənin mövcudluğu asanlıqla denaturasiyaya uğraya bilən biopolimerlərin fizioloji məhlullarının termodinamik hallarını qiymətləndirməyə imkan vermişdir. Bu əlaqəyə və bəzi nəzəri mülahizələrə əsaslanaraq canlı orqanizmlərdə mövcud olan histo-hematik baryerlərin təşkili prinsipləri və funksionallığı haqqında hipotez irəli sürülmüş və bu baryerlərin hündürlüyünün istiqamətlənmiş dəyişdirilməsi üçün yeni yanaşma təklif olunmuşdur. İrəli sürülmüş hipotezə əsaslanaraq polivinilpirrolidonun və polivinil spirtinin dezintoksikasiya edici mexanizmləri haqqında bəzi təsəvvürlər inkişaf etdirilmişdir. İlk dəfə bioloji mayelərin və toxumaların nisbi hidrofobluqlarının fiziki mənası aydınlaşdırılmış və kəmiyyətə təyin olunma metodları verilmişdir.

Monoqrafiyanın kompüterdə yığılmasında göstərdiyi köməyə görə «Maddə quruluşu» kafedrasının əməkdaşı Gülnarə Turabovaya müəllif öz xüsusi minnətdarlığını bildirir.

I FƏSİL. BIOLOJİ SİSTEMLƏRDƏ SUYUN XASSƏLƏRİ VƏ ROLU

§ I.1. Su universal bioloji həlledicidir

Bioloji sistemlərdə suyun rolu məsələsi təbiətşünaslığın ən qədim və mübahisəli problemlərindəndir [1-5]. Canlı aləm həmişə su mühitində olur, lakin müxtəlif bioloji sistemlərdə onun miqdarı müxtəlifdir. Məsələn, quru toxumda suyun miqdarı 1% olduğu halda, meduzalarda demək olar ki, 100%-ə yaxın olur [6]. Bütün hüceyrə kimyası və fizikasının əsasında müxtəlif hüceyrə sistemlərində suyun həlledici olması durur [7]. D.Qrinin və R.Qoldberqerin [7] fikrincə, hüceyrə daxilində su əvəzinə başqa həlledici olsaydı orada olan molekulaların xassələri tamamilə başqa cür olardı.

Bir sözlə, canlı aləm suya uyğunlaşdırılaraq «yaradılmışdır». Canlı sistemlərdə su, yalnız həlledici rolunu oynamır. O, baş verən hidrolitik və fotosintetik proseslərdə bilavasitə iştirak edir, osmos və diffuziya vasitəsilə maddələrin köçürülməsini (nəqlini) təmin edir, hüceyrə və orqanların mexaniki zədələrdən qorunmasına kömək edir (məsələn, beyin mexaniki zədələrdən kəllə sümüyü ilə yanaşı kəllə beyni mayesi ilə qorunur). Su, orqanizmi temperatur dəyişikliklərindən qoruyur. Böyük istilik tutumuna və yüksək buxarlanma istiliyinə malik olan su, heyvanların və bitkilərin istilik nizamlanmasında iştirak edir. Su, yüksək enerjili şüalanmanı udma qabiliyyətinə malikdir ki, bu da, canlı həyatın yaranma periodunda prinsipal əhəmiyyət kəsb etmişdir. A.Sent-Dyerдинin [8] hipotezinə görə su, canlı sistemlərdə enerjinin ötürülməsi proseslərində çox mühüm rol oynayır. Bütün bu deyilənlər «həyatın öyrənilməsi müxtəlif

təşkili səviyyələrində suyun öyrənilməsidir» [9] deməkdir ifadəsini işlətməyin düzgün olduğunu göstərir.

Suyun bioloji rolu və onun bioloji sistemlərin komponentlərinin xassələrinə təsiri haqqında müasir ədəbiyyatda olan məlumatları asan təhlil etmək üçün suyun strukturu haqqında mövcud olan təsəvvürləri nəzərdən keçirək.

Suyun strukturunun tədqiqinə həsr olunmuş geniş ədəbiyyatı təhlil və müqayisə etdikdə belə bir fakt hamı tərəfindən qəbul olunur ki, maye suyun strukturu onun molekullarının bir-biri ilə hidrogen rabitəsi əmələ gətirmə qabiliyyətləri ilə müəyyən olunur [10-11]. Demək olar ki, bütün müəlliflər tərəfindən qəbul olunmuşdur ki, su istiqamətlənmiş xarakterli molekullarası hidrogen rabitələri ilə, hər bir su molekulunun dörd koordinasiya ədədi olması ilə və tetraedrik quruluşla xarakterizə olunur.

Frenk və Venin [12] fikirlərinə görə suda və su məhlullarında hidrogen rabitələri kooperativ xarakter daşıyır, yəni əgər hər hansı bir molekul artıq bir hidrogen rabitəsi əmələ gətiribsə onun yeni bir hidrogen rabitəsi əmələ gətirmək qabiliyyəti artır.

Suyun strukturu haqqında müasir təsəvvürlərin əsası iki strukturlu maye su modelini vermiş Bernal və Faulerin [13] işlərində qoyulmuş, O.Samoylov [14] və Xollun [15] işlərində inkişaf etdirilmişdir. Ultrasəsin suda udulmasını tədqiq edərkən aldığı nəticələrin əsasında Xoll [15] suda iki strukturun və ya iki molekulyar halın mövcudluğu hipotezini vermişdir. Xolla görə birinci hal buzun tetraedrik quruluşuna uyğun olaraq böyük həcm və kiçik enerji ilə, ikinci hal isə molekulların daha sıx (kip) yerləşməsi, kiçik həcm və böyük enerji ilə xarakterizə olunur.

Ultrasəsin udulma əmsalının təsvir olunan modellə hesablanmış qiymətləri onun təcrübi tapılmış qiymətlərinə yaxın olmuşdur. Verilmiş hipotezə görə suyun birinci haldan

ikinci hala keçməsi hidrogen rabitələrinin qırılması ilə müşayiyyət olunur. Bu halların sərbəst enerjilərinin hesablanmış qiymətlərinin fərqi 500 kal/mol təşkil etmişdir.

O.Y.Samoylov [14] maye suyun buzabənzər qəfəsindəki boşluqların hidrogen rabitəsində iştirak etməyən və qismən iştirak edən su molekulları ilə dolması ideyasını irəli sürmüşdür. O.Y.Samoylovun bu ideyası suyun və su məhlullarının müxtəlif fiziki və fiziki-kimyəvi xassələrinin izah olunmasında müvəffəqiyyətlə istifadə olunur. Samoylovun nəzəriyyəsinə görə boşluqlarda yerləşən molekullarla qəfəsdəki molekullar energetik ekvivalent deyillər. Sonralar Y.V.Qurikov [16] göstərmişdir ki, Samoylovun dedikləri boşluqlara düşən su molekulları ikidən az hidrogen rabitəsi əmələ gətirə bilirlər və demək olar ki, 50% hidrofoblaşır. Temperaturun artması ilə suyun struktur qəfəsi dağılır və bir tərəfdən boşluqdakı molekulların sayı artır, digər tərəfdən qəfəs və boşluqdakı su molekullarının hallarında olan fərq azalır. Qeyd edək ki, suyun strukturuna bu cür dağıdıcı təsiri böyük konsentrasiyalı bəzi elektrolitlər də göstərir. Məsələn, [7]-də göstərilmişdir ki, ion sahəsinin olması boşluqlardakı su molekullarının sayını artırır. Suyun strukturuna temperaturun artmasının təsiri bəzi müəlliflər tərəfindən [10] hidrogen rabitələrinin qırılması kimi yox, bu rabitələrin əyilməsi kimi qəbul olunur. Bu təsəvvürlər sözsüz ki, böyük maraq kəsb edir və gələcəkdə belə təsəvvürlərə bir daha qayıdacağıq.

Biz qarşımıza suyun quruluşuna aid mövcud çoxlu sayda modelləri araşdırmaq məsələsini qoymamışıq, lakin bilmək çox vacibdir ki, su bir-biri ilə molekullararası qarşılıqlı təsir enerjiləri ilə fərqlənən və fəzada istiqamətlənmə qabiliyyətinə malik olan molekullar toplusundan ibarətdir. Bu iki xarakteristikaların müəyyən qiymətləri ilə xarakterizə olunan su molekullarının sayının (miqdarının) dəyişməsi elə suyun strukturunun dəyişməsi deməkdir. Stillinjerin [10]

təsəvvürlərinə görə suyun strukturunun müəyyən bir lokal dəyişməsi böyük bir aqreqatın strukturunun dəyişməsinə gətirə bilər. Bu hipotez müxtəlif kiçik və böyük molekuldu elektrolitlərin və qeyri-elektrolitlərin təsiri ilə suyun strukturunun dəyişməsinə izah etməyə imkan verir. Deyilənləri nəzərə alaraq biz sonrakı müzakirələrdə «suyun strukturunun dəyişməsi», «suyun quruluşunun dəyişməsi» terminlərinin ekvivalent olduqlarını qəbul edəcəyik.

Beləliklə, hesab etmək olar ki, suyun həlledici kimi əsas spesifik xüsusiyyəti onda yüksək intensivlikli istiqamətlənmiş molekullararası qarşılıqlı təsirlərin olması, ən azı iki termodinamik halın birgə tarazlıqda olması, su molekullarının böyük dipol momentləri olması hesabına onda həll olan maddələrlə qarşılıqlı təsirdə olması və su molekullarının həm donor kimi, həm də akseptor kimi hidrogen rabitələrinin əmələ gəlməsində iştirakı ilə səciyyəlidir.

Suda və kimyəvi birləşmələrin sulu məhlullarında müxtəlif növ molekullararası qarşılıqlı təsirlər [18-20] mövcuddurlar. Məhz bu qarşılıqlı təsirlərin nəticəsi kimi suyun müəyyən strukturu formalaşır. Bunlar Van-der-Vaals (dipol-dipol, dipol-induksə olunmuş dipol, induksə olunmuş dipol-induksə olunmuş dipol) qarşılıqlı təsirlər, ionlar arasında Kulon qarşılıqlı təsirləri, hidrogen qarşılıqlı təsirləridir. Bu növ qarşılıqlı təsir qüvvələri və onlara uyğun potensial enerjilər hissəciklər arasındakı məsafələrdən müxtəlif cür asılıdırlar:

a) ion-ion qarşılıqlı təsir.

İki q_1 və q_2 yüklü zərrəciklər (ionlar) arasındakı qarşılıqlı təsir enerjisi dielektrik nüfuzluğu ϵ olan mühitdə

$$W_{i-i} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 \cdot \epsilon} \frac{q_1 q_2}{r} \quad (I.1)$$

kimi təyin olunur. Burada r -yüklər arasındakı məsafədir. Göründüyü kimi bu qarşılıqlı təsir uzağa qarşılıqlı təsirdir və onun enerjisi yüklərin aralarındakı məsafə ilə tərs mütənasibdir ($W \sim 1/r$).

b) Yüklü zərrəciklə (ionla) sabit tərpənməz dipol arasındakı qarşılıqlı təsir.

Yükü q olan zərrəcik r -məsafəsində

$$E = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 \cdot \epsilon r^2} \cdot \frac{\vec{r}}{r} \quad (I.2)$$

elektrik sahəsi yaradır. Bu sahəyə gətirilmiş hissəciyin dipol momenti (μ) sahə ilə θ bucağı əmələ gətirdikdə dipolun bu sahədə W_{i-d} enerjisi aşağıdakı ifadəyə bərabər olur.

$$W_{i-d} = -\mu E = -\frac{\mu \cdot q}{4\pi\epsilon_0 \cdot \epsilon r^2} \cdot \cos \theta \quad (I.3)$$

yəni, ion-dipol qarşılıqlı təsir enerjisi onların arasındakı məsafənin kvadratı ilə tərs mütənasib olur ($W \sim 1/r^2$).

v) Yüklü zərrəciklə dəyişən dipol arasındakı qarşılıqlı təsir.

Dipol ionun sahəsində istiqamətlənə bilər. Bu istiqamətlənmə istilik hərəkətindən, yəni temperaturdan asılı olur. Elektrik dipollarının (μ) xarici (E) sahəsində istiqamətlənməsini təsvir edən Debayın statistik nəzəriyyəsi ionla dəyişən dipol arasındakı qarşılıqlı təsir enerjisi (W) üçün

$$W = -\frac{\mu^2 E}{3kT} = -\frac{\mu^2 q^2}{16\pi^2 \epsilon^2 \epsilon_0^2 3kT \cdot r^4} \quad (I.4)$$

ifadəsi alınır. (I.4)-dən göründüyü kimi $W \sim \frac{1}{r^4}$, yəni tərpənməz sabit dipola nisbətən bu halda cazibə qüvvələri daha kiçik məsafələrdə özünü büruzə verir.

q) Dipol-dipol qarşılıqlı təsirlər.

Dipol momentləri μ_1 və μ_2 olan iki polyar molekul bir-biri ilə qarşılıqlı təsirdə olurlar və onların bir-birini qarşılıqlı cəzb etmələrinə səbəb olan düzülüşləri (konfigurasiyaları) qarşılıqlı itələməyə səbəb olan düzülüşlərinə nisbətən üstünlük təşkil edirlər.

Dipolların bu istiqamətlənməsi effektinin istilik hərəkətinin dağıdıcı təsirindən üstünlük dərəcəsi Bolsman paylanması əsasında hesablanmış və iki sabit dipol momentlərinə malik polyar molekulların qarşılıqlı təsir enerjisi üçün

$$W = \frac{3}{2} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon kTr^6} \quad (I.5)$$

ifadəsi alınmışdır. Göründüyü kimi bu enerji mütləq temperaturla və məsafənin altıncı tərtibi ilə tərs mütənasibdir. W-nin temperaturdan asılılığı göstərir ki, yüksək temperaturlarda istilik hərəkəti dipolların qarşılıqlı orientasiyalarını pozur.

d) Dipol-induksə olunmuş dipol qarşılıqlı təsiri.

Hər hansı polyar molekul digər istər polyar, istər qeyri-polyar molekulun yaxınlığında olduqda bu molekula polyarlaşdırıcı təsir göstərərək onda dipol momenti induksə edir. Bu induksə olunmuş dipol birinci polyar molekula qarşılıqlı təsirdə olurlar. Bu qarşılıqlı təsirin qiyməti polyar

molekulun dipol momentindən (μ_2) və ikinci molekulun polyarlaşma əmsalından (α_2) asılı olur.

İnduksə olunmuş dipol momenti induksəedici dipolla eyni istiqamətdə olduğundan istilik hərəkətinin təsirini nəzərə almamaq olar. İki molekulun qarşılıqlı təsir enerjisinin orta qiyməti üçün aşağıdakı ifadə alınmışdır.

$$W = -\frac{\alpha_2 \cdot \mu_1^2}{8\pi^2 \epsilon_0 r^6} \quad (I.6)$$

Qeyd edək ki, bu qarşılıqlı təsir yaxın məsafəyə təsirdir və yalnız sistemdə çoxlu dipollar olduqda əhəmiyyət kəsb edir.

j) İnduksə olunmuş dipol-induksə olunmuş dipol qarşılıqlı təsir.

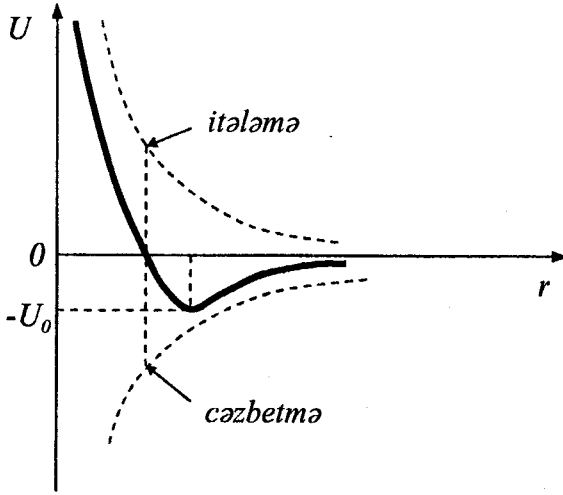
İki bir-birindən r məsafəsində olan qeyri-polyar molekulun sabit dipol momentlərinə malik olmamaqlarına baxmayaraq onların elektron buludları flüktuasiya edirlər və biz onlara qiymət və istiqamətləri dəyişən ani dipol momentlərinə malik hissəciklər kimi baxa bilərik.

Tutaq ki, molekulardan biri ani dipol yaradan elektron konfigurasiyasındadır. Onda bu dipol ikinci molekulda dipol momenti induksə edir və nəticədə bu ani dipollar qarşılıqlı təsire girərək bir-birini cəzb edirlər. Birinci molekulun dipolunun istiqamətinin dəyişməsi zamanı ikinci molekul bu dəyişməyə uyğun olaraq öz istiqamətini dəyişəcək və bu korrelyasiya hesabına onların arasındakı cazibə effektinin orta qiyməti sıfır bərabər olmayacaqdır. Bu növ qarşılıqlı təsirin qiyməti hər iki molekulun polyarlaşma əmsallarından (α_1, α_2) asılı olur. İki induksə olunmuş dipollar arasındakı dispersiya qarşılıqlı təsirlər adlanan qarşılıqlı təsirin enerjisi London düsturu ilə ifadə olunur.

$$W(r) = - \left(\frac{1}{16\pi^2} \cdot \frac{3J_1J_2}{J_1 + J_2} \right) \left(\frac{\alpha_1\alpha_2}{r^6} \right) \quad (I.7)$$

e) Yekun qarşılıqlı təsirlər.

Molekullar arasındakı məsafələr azaldıqda onların elektronları və eyni zamanda nüvələri arasında itələmə qüvvələri meydana çıxır və cazibə qüvvələrinə üstün gəlməyə başlayır. Ona görə molekullararası qarşılıqlı təsir enerjisinə cazibə və itələmə enerjilərinin cəmi kimi baxmaq lazımdır. Əgər molekullar bir-birindən sonsuz uzaq məsafədə olduqda sistemin potensial enerjisini hesablama başlanğıcı kimi



Şəkil 1.

götürsək onda enerjinin mənfi qiymətləri cazibə qüvvələrinə, müsbət qiymətləri isə itələmə qüvvələrinə uyğun gələcəkdir. Deyilənlər şəkil 1-də göstərilmişdir.

Bir çox hallarda bu enerji təqribən

$$W(r) = \frac{a}{r^n} - \frac{b}{r^6} \quad (I.8)$$

Leonard-Cins düsturu ($n = 12$) ilə təsvir olunur. Burada a , b və n empirik sabitlərdir. $r = r_0$ olduqda potensial enerji minimum qiymət alır ($W=W_0$) və sistemin dayanıqlı tarazlıq halına uyğun gəlir. Bəzi hallarda (I.8) enerjisi yığcam şəkildə

$$W(r) = 4W_0(a/R)^{12} - (a/r)^6 \quad (I.9)$$

kimi yazılır.

Molekullararası məsafənin $r = 2^{1/6} \cdot a$ qiymətinə uyğun gələn W_0 parametri $W(r)$ əyrisindəki minimumu göstərir. Bir sıra kimyəvi birləşmələr üçün W_0 və a parametrlərinin qiymətləri I.1 cədvəlində göstərilmişdir.

Cədvəl I.1

Kimyəvi birləşmə	$W_0 / K, K$	α, nm
<i>Ne</i>	34,0	278
<i>Ar</i>	119,8	340
<i>Xe</i>	221	410
<i>H₂</i>	38,0	292
<i>O₂</i>	118	346
<i>N₂</i>	95,1	370
<i>Cl₂</i>	257	440
<i>Br₂</i>	520	427
<i>CO₂</i>	189	449
<i>CH₄</i>	148	382
<i>C₂H₆</i>	205	423

f. Hidrogen rabitəsi

Elektrostatik qarşılıqlı təsirlər arasında hidrogen rabitəsi xüsusi yer tutur. Hidrogen rabitəsi hər hansı elektromənfı atomla kovalent rabitəsində olan hidrogen atomu ilə həmin molekulun (molekuldaxili) və ya digər molekulun (molekullararası) elektromənfı atomu arasında yaranır. Hidrogen rabitəsi simvolik olaraq $A-H---B$ kimi göstərilir. Hidrogen rabitəsi – hidrogen qarşılıqlı təsiri Vandervaals qarşılıqlı təsirinə nisbətən daha güclü və istiqamətlənmiş olur. $A-H---B$ simvolunda adətən A atomu rolunda – oksigen (O), azot (N) və ftor (F) atomu, B atomu rolunda isə oksigen, azot və bəzən isə kükürd (S) atomu olur. Su molekulları arasında hidrogen rabitələrinin mövcudluğu suyun strukturundakı bir çox spesifik xüsusiyyətləri – anomallıqları izah etməyə imkan verir. Mövcud modellərdən birinə görə $|20|$ suyun elektromənfı oksigen atomu ilə kovalent rabitədə olan hər iki hidrogen atomları çılpaqlaşaraq protonlaşırlar. Digər su molekullarının elektromənfı oksigen atomları özlərinin $2P_y$ və $2P_z$ orbitallarındakı iki cütləşməmiş elektronları birinci molekulun çılpaqlaşmış hidrogen atomları ilə Kulon qarşılıqlı təsirinə girərək hidrogen rabitəsi əmələ gətirirlər. Eyni tərzdə hər bir su molekulunun oksigen atomu digər su molekullarının hidrogen atomları ilə analoji qarşılıqlı təsire girərək hidrogen rabitələri əmələ gətirirlər. Hər bir su molekulu dörd hidrogen rabitəsində iştirak edərək tetraedrik quruluş yaradır.

Hidrogen rabitəsinin enerjisi $\left(5 \div 10 \frac{\text{kkal}}{\text{mol}}\right)$ kovalent

rabitələrinin enerjisi ilə $\left(\sim 10^2 \frac{\text{kkal}}{\text{mol}}\right)$ Van-der-Vaals

kontaktlarının enerjisi $\left(\sim 1 \frac{\text{kkal}}{\text{mol}}\right)$ arasında aralıq qiymətlər

alır.

Beləliklə suda molekulların orta kinetik enerjisindən (κT), hidrogen rabitələrinin enerjisindən, sıxlığından, orientasiyasından, uzunluğundan, paylanma konfigurasiyasından asılı olan bir struktur yaranır və bu struktur müəyyən termodinamik halla xarakterizə olunur.

Suyun strukturunun spesifik xüsusiyyətləri ilə bağlı maraqlı hadisələrdən biri, suya qeyri-polyar və ya qeyri-polyar qrupları olan maddələr daxil edildikdə müşahidə olunan hidrofob qarşılıqlı təsirlərdir.

Qeyd edək ki, bu termin özünü o qədər də doğrultmur, çünki hidrofob qarşılıqlı təsirlər su mühitində olan qeyri-polyar molekullar arasındakı xüsusi növ qarşılıqlı təsirlər olmayıb, onların bu mühitlə qarşılıqlı təsirin nəticəsində meydana çıxır, ona görə bəzi müəlliflər [20, 21] «hidrofob effekt» terminindən istifadə etməyi təklif etmişlər. Qeyri-polyar molekullar su mühitindən itələnilir və bu hadisə «hidrofob effekt» adlanır. «Hidrofob effekt» nəticəsində qeyri-polyar molekullar bir-birlərinə çox kiçik məsafələrə qədər yaxınlaşır ki, bunun nəticəsində hidrofob qarşılıqlı təsirlər adlanan Van-der-Vaals qarşılıqlı təsirlər meydana gəlir. Su mühitində baş verən əksər bioloji proseslər və qarşılıqlı təsirlər qeyri-polyar və ya bifil maddələrin iştirakı ilə baş verdiyindən [1, 2, 4-7, 10, 21, 22] «hidrofob effekt» çox böyük əhəmiyyətə malikdir.

Qeyri-polyar maddələrin, məsələn, karbohidrogenlərin su mühitinə olan hərisliyi çox kiçik olduğundan onların suda həll olması çətin olur. Bu cür pis həllolma sistemin entropiyasının azalması ($\Delta S < 0$) ilə əlaqədardır [23]. Böyük mənfi həllolma entropiyasının ($\Delta S < 0$) olması, məlum təsəvvürlərə görə [16] o deməkdir ki, karbohidrogenin suya daxil edilməsi bu molekulun yaxıqlığında suyun daha çox strukturlaşmasına səbəb olur, yəni kiçik entropiyaya malik buzabənzər strukturla nisbətən böyük entropiyalı sərbəst su

molekullarının kip yerləşmiş strukturu arasındakı tarazlıq birinci istiqamətində sürüşür.

Buzabənzər strukturun kip quruluşlu struktura nisbətən daha boş və kiçik koordinasiya ədədinə malik olduğunu nəzərə alsaq yuxarıda deyilənləri başa düşmək olur. Karbohidrogen molekulu daha asanlıqla buzabənzər tetraedrik strukturun yaxınlığında yerləşir və qonşu olduğu su molekullarının koordinasiya ədədini artırır. Çünki buzabənzər strukturdakı su molekulunun dörd hidrogen rabitəsinə beşinci karbohidrogen-su Vandervaals rabitəsi əlavə olunur.

Bu zaman buzabənzər strukturda su-su kontaktların saxlanılır, yeni karbohidrogen-su kontaktı yaranır (enerji ayrılır), karbohidrogen – karbohidrogen kontaktı isə qırılır (enerji udulur). Beləliklə sistemin sərbəst enerjisi azalır və o daha da strukturlaşır. Karbohidrogenin molekullarını kip yerləşmiş su strukturuna daxil etdikdə isə yeni kontaktlar əmələ gələ bilmir. Burada yalnız su-su kontaktı karbohidrogen-su kontaktı ilə əvəz oluna bilər ki, bu da energetik baxımdan daha az əlverişlidir. Yuxarıdakı mülahizələrdən görünür ki, karbohidrogeni, ümumiyyətlə qeyri-polyar molekulları suda həll etdikdə o daha çox suyun buzabənzər strukturunda həll olur. Təsvir olunan qarşılıqlı təsirlər bir çox bioloji proseslərin əsasını təşkil edir və hidrofob qarşılıqlı təsirlər və ya hidrofob effekt adlanır.

Məlumdur ki, əksər biokimyəvi proseslər təmiz suda deyil, bir çox maddələrin – duzların, müxtəlif polyar və qeyri-polyar maddələrin suda məhlullarında baş verir. Aydın ki, belə məhlullarda suyun strukturu və termodinamik halı təmiz suyun strukturu və termodinamik halından fərqlənir.

Ümumiyyətlə, həll olan maddə ilə həlledici arasındakı qarşılıqlı təsirləri xarakterizə etmək üçün solvatasiya (əgər həlledici sudursa hidrotasiya) mövhumundan istifadə olunur | 24 |.

Solvatasiya nəzəriyyəsinin bəzi problemləri bir çox kitablar və xülasələrdə [3-5, 10,13,14,21,23] baxılmışdır. Solvatasiya həll olan maddə ilə həlledici arasında qarşılıqlı təsiri prosesi olduğundan və bizi müxtəlif maddələrin suyun xassələrinə təsiri maraqlandırdığından qısaca olaraq solvatasiya aid bəzi nəzəri təsəvvürlərə toxunaq.

İon hidratlaşması yuxarıda qeyd olunan uzağa təsir elektrostatik qarşılıqlı təsir qüvvələri hesabına özündə ion saxlamayan maddələrin hidratlaşmasından fərqli olduğundan onları xüsusi qrupa ayırmaq. Lakin qeyd edək ki, ionun yükünün olması həll olan maddə ilə suyun arasındakı yuxarıda göstərilən digər qarşılıqlı təsirləri istisna etmir, əksinə onların üzərinə gəlir [24]. Spektral tədqiqatlardan alınan nəticələr yükün iondan su molekullarının daşınması, yükün ionla hidrat təbəqəsi arasında paylanması haqqında qiymətli məlumatlar almağa imkan verir.

Xundman [27] elektrolitlərin məhlullarında suyun protonlarının kimyəvi sürüşməsinə tədqiq edərək belə nəticəyə gəlmişdir ki, ionun su ilə qarşılıqlı təsiri su molekulları arasındakı hidrogen rabitələrinin qırılmasından, mühitin polyarlaşmasından, birinci hidrat təbəqəsində ionla su molekullarının oksigenin arasındakı qarşılıqlı təsirdən və oksigenlə ionun qeyri-elektrostatik qarşılıqlı təsirlərindən ibarətdir.

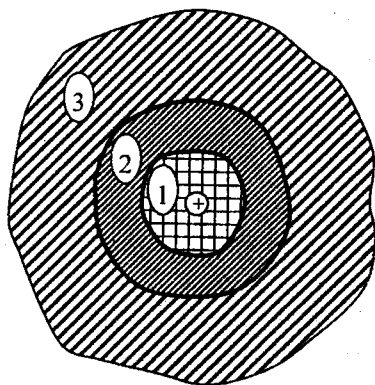
İonların və ion daşıyan birləşmələrin su ilə qarşılıqlı təsirlərini tədqiq etmək üçün müxtəlif metodlar tətbiq olunmuş və külli miqdarda qiymətli nəticələr alınmışdır. Bu nəticələr Xannel və Xippel [28] tərəfindən geniş təhlil edilmişdir. Müəlliflər belə bir əsas nəticəyə gəlmişlər ki, müxtəlif ionlar suyun strukturuna müxtəlif cür təsir göstərilir.

Samoylova [29] görə sərbəst həlledicinin (suyun) strukturunun nizamlanması (onun strukturunun stabilləşməsi) onda həll olan maddənin solvatlaşmasını (hidratlaşmasını)

zəiflədir. Əksinə, suyun strukturunun dağılması solvatlaşmanı gücləndirir.

Hər iki qrup müəlliflər [12,14,29] hesab edirlər ki, hidratlaşma zamanı bir neçə səbəblərdən sistemin entropiyası azalır: 1) ionun yerləşdiyi həcmnin azalması, 2) ionun ətrafındakı bir neçə su layının yürüklüyünün azalması, 3) ionun elektrik sahəsinin təsiri ilə suyun polyarlaşması. Bu proseslər suyun strukturunun təhrif olunması ilə müşayiyyət olunur. Frank [12] hesab edir ki, ionun ətrafında üç su layı mövcuddur (şəkil 2): 1) ionun yaxın ətrafında dipolları nizamlanmış bəzən «əlaqəli» və ya «bağlı» su adlanan hidrat su layı; 2) ionun ölçüsündən, yükünün səthi sıxlığından və bir sıra digər xarakteristikalarından asılı olaraq strukturu köklü surətdə dəyişmiş su layı; 3) sərbəst su layı. Əksinə, məhlulların müasir nəzəriyyəsi elektrolit məhlullarının düzgün fiziki modelini verməyə imkan vermir, lakin məlum təcrübə tədqiqatların nəticələri dəqiq deməyə imkan verir ki, elektrolitlərin suda məhlullarındakı suyun strukturu təmiz suyun strukturundan kifayət dərəcədə fərqlənir.

Sulu məhlulların termodinamik xarakteristikalarını tədqiq etmək üçün istifadə olunan ən yaxşı metodlardan biri kimyəvi birləşmələrin ikifazlı su-üzvi birləşmə sistemlərində paylanmasının təhlili metodudur [30]. Vanq və Lien [31] üzvi fazası H-oktanol və su fazası 0,01 mol asetat, fosfat və bikarbonat buferlərinin suda məhlullarından ibarət ikifazlı sistemlərdə müxtəlif kimyəvi birləşmələrin paylanmasını öyrənmişlər. Alınan nəticələr göstərmişdir ki, ion daşımayan



Şəkil 2.

birleşmələrin hidratasiya qarşılıqlı təsiri müxtəlif buferlər və təmiz su üçün bir-birindən kəskin fərqlənirlər.

Qeyd etmək lazımdır ki, duzun suya əlavə olunması ilə bioloji makromolekulların çökməsi və həllolması prosesləri də ionun suyun strukturunu dəyişdirməsi ilə izah oluna bilər. Melander və Xorvat [32] su mühitində ionların zülallara təsirini tədqiq edərək belə sistemlərin nəzəri modelini vermişlər. Bu modelin ümumi xarakter daşdığını nəzərə alaraq onun ətrafında bir qədər geniş dayanaq. Bu modelə görə zülal makromolekulunu qaz fazasından sulu məhlula hipotetik köçürülmə sərbəst enerjisi

$$\Delta G^o = \Delta G_{boş.} + \Delta G_{el-st} + \Delta G_{B-D-B} + RT \ln \left(\frac{RT}{PV} \right) \quad (I.10)$$

tənliyi ilə ifadə olunur. Burada ΔG boş su mühitində (su qəfəsində) həll olanın molekuluna uyğun boşluğun əmələ gəlməsi sərbəst enerjisi, ΔG_{el-st} - makromolekulun su dipolları ilə elektrostatik qarşılıqlı təsir sərbəst enerjisi, ΔG_{B-D-B} - makromolekulu ilə su molekulları arasındakı Van-der-Vaals qarşılıqlı təsir sərbəst enerjisi, T - mütləq temperatur, P - təzyiq, R - universal qaz sabiti, V - həcm, $RT \ln \frac{RT}{PV}$ - baxılan hipotetik köçürülmədə sərbəst həcm dəyişməsinə nəzərə alan parametrdir. Bir çox hallarda ΔG^o qiymətini $\Delta G_{boş.}$ və ΔG_{el-st} hədləri müəyyən edir [32]. [32]-dəki təsəvvürlərə görə $\Delta G_{boş.}$

$$\begin{aligned} \Delta G_{boş.} = & \left[NA + 4,8 N^{1/3} (k^e - 1) V^{2/3} \right] \gamma^o + \\ & + \left[NA + 4,8 N^{1/3} (k^e - 1) V^{2/3} \right] \cdot \sigma \cdot m \end{aligned} \quad (I.11)$$

ilə ifadə olunur. Burada N - Avocado ədədi, A - makromolekulun səthinin sahəsi, V - həlledicinin (suyun) molyar həcmi, κ^e - makroskopik səthi gərilmə əmsalının molekulyar ölçülərə gətirmə parametri, γ^o - təmiz suyun səthi gərilmə əmsalı, m - duzun molyar konsentrasiyası, σ - səthi gərilmənin molyar inkrementi adlanan parametrdir. Bu parametr duzun suyun səthi gərilməsinə təsirini xarakterizə edir və bu təsir

$$\gamma = \gamma_o + \sigma \cdot m \quad (I.12)$$

tənliyi ilə ifadə olunur. Burada γ - duzun suda m konsentrasiyalı məhlulunun səthi gərilmə əmsalıdır.

Makromolekulun su ilə elektrostatik qarşılıqlı təsir sərbəst enerjisi | 32| -də

$$\Delta G_{el-st} = A - \frac{B \cdot (m^{1/2})}{1 + C(m^{1/2})} - D \cdot \mu \cdot m \quad (I.13)$$

tənliyi ilə təsvir olunur. Burada μ makromolekulun dipol momenti, A, B, C və D sabitlərdir. Bu sabitlərin fiziki mənalari | 32| -də geniş müzakirə olunmuşdur.

Makromolekulanın yekun elektrostatik yükü sıfıra bərabər olduqda, yəni izoelektrik nöqtədə (I.13) tənliyinin birinci iki həddə sıfıra çevrilir | 32| və sadə çevrilmələrdən sonra makromolekulun su ilə elektrostatik qarşılıqlı təsir sərbəst enerjisi (I.13) tənliyinin sadə forması ilə təsvir olunur. Nəticədə müəlliflər | 32| çökmə sabiti (k) üçün

$$k = \Omega \cdot \sigma - \Lambda \quad (I.14)$$

sadə tənliyini almışlar. Burada

$$\Lambda = D \cdot \mu / RT \quad (I.15)$$

$$\Omega = \left[N\Phi + 4,8N^{1/3} (k^e - 1) V^{2/3} \right] / RT \quad (I.16)$$

və Φ -zülalın məhluldan ayrılması prosesində hidrat təbəqəsindən azad olan makromolekulun səthinin sahəsidir.

Melander və Xorvatın [32] inkişaf etdirdikləri təsəvvürlərə görə zülal makromolekullarının duzun sulu məhlullarında həllolma qabiliyyəti makromolekulların su və suda olan ionlarla elektrostatik qarşılıqlı təsirlərlə yanaşı məhlulda zülal molekullarının ölçülərinə uyğun boşluğun yaranma sərbəst enerjisindən asılıdır. Aydınır ki, boşluğun əmələ gəlmə enerjisi su molekulları arasındakı qarşılıqlı təsirdən, yəni suyun məhluldakı halından – stukturundan asılıdır. (I.11)-dən görüldüyü kimi suyun bu xarakteristikaları duzun növündən və konsentrasiyasından asılıdır. Qeyd etmək lazımdır ki, Melander və Xorvatın mülahizələri və fikirləri maddələrin ikifazlı su-üzvü birləşmə sistemlərində paylanmasıdan alınan nəticələrlə [33-35] üst-üstə düşür. Kimyəvi birləşmələrin paylanma əmsalı [33-35]-ə görə istifadə olunan su-üzvi birləşmə ikifazlı sistemlərin təbiətindən asılılığı

$$K_p = \exp \left[\left(\sigma_0 \cdot S_0 + \Delta G_{molek.} \right) / RT \right] \quad (I.17)$$

tənliyi ilə təsvir olunur. Burada K_p - maddələrin sistemdə paylanma əmsalı; σ_0 - fazaların ayrılma sərhəddində fazalararası səthi gərilmə; S_0 - paylanan maddənin molekulunun en kəsiyinin sahəsi; $\Delta G_{molek.}$ - paylanan maddənin molekullarının fazalardakı su molekulları ilə qarşılıqlı təsir enerjilərinin fərqidir.

Qeyd etmək lazımdır ki, bioloji, toxuma və hüceyrə mayələrində olan çoxlu sayda müxtəlif ion daşımayan polyar və bifil birləşmələrdə olduqları su mühitinin termodinamik halını və strukturunu dəyişə bilirlər.

Suyun xassələrini kəskin dəyişdirən maddələrin ən tipik nümayəndələrindən biri karbamiddir [28]. Karbamid (sidik turşusu) müxtəlif kiçik karbohidrogenlərin, [36] qeyri-polyar yan zəncirləri olan amin turşularının [37] və s. suda həllolmasını asanlaşdırır. Quanidinxlörüd suya analogi təsir edir [28,30]. Bu birləşmələr molekullararası hidrogen rabitələrini qıraraq suyun strukturunu dəyişirlər və bu da sistemdə zülalların denaturasiya olmasına səbəb olur. Uberreyter [38] bir sıra maddələrin – qlükozanın, ribozanın, asetonun, dioksanın və s. suyun strukturuna təsirini tədqiq etmiş və çox maraqlı nəticələr almışdır. Uberreyter maddələrin suyun strukturuna təsirini xarakterizə edən kəmiyyət kimi «struktur temperaturu» adlanan kəmiyyətdən istifadə etmişdir. Sulu məhlulların strukturunu xarakterizə edən bu parametrlər Bernal və Fayler [39] tərəfindən daxil edilmişdir. Bernal və Faylərə görə verilmiş məhlulun struktur temperaturu elə temperatura deyilir ki, bu temperaturda təmiz suyun strukturunu və fiziki xassələri (özlülük, sıxlıq və s.) həmin məhlulun təcrübənin başlanğıc temperaturunda (otaq temperaturunda) struktur və xassələrinə uyğun gəlsin.

Alınan nəticələr göstərmişdir ki, suyun strukturunu daha çox dimetilformamid, dioksan və piridin isə nisbətən az, kifayət qədər dağdır. İzopropanol və aseton konsentrasiyanın 10%-dən çox qiymətlərində suyun strukturunu yuxarıda qeyd olunan birləşmələrə nisbətən az da olsa dağdır. Bu maddələr konsentrasiyanın 10%-dən kiçik qiymətlərində suyu strukturlaşdırır və möhkəmlədir. Suyun strukturuna dağdırıcı təsir göstərən [38] dimetilsulfoksidin məhlulda 1 mol polivinilspirti daxil etdikdə onun dağdırıcı effekti kəskin azalır. Qlükoza və riboza məhlulda onların konsentrasiyasından asılı olaraq suyun strukturunu müxtəlif cür dəyişdirirlər.

Beləliklə, tədqiqatlar göstərir ki, kiçikmolekullu üzvi birləşmələr, o cümlədən təbii birləşmələr suya daxil edildikdə

onun termodinamik halını və strukturunu dəyişdirirlər. Suyun strukturundakı bu dəyişmələr su mühitində baş verən bütün bioloji proseslərə öz köklü təsirini göstərir.

§ 1.2. Suyun bioloji proseslərdə rolu.

Hidrofob effekt

Məlumdur ki, bioloji sistemlərin və komponentlərinin vacib xüsusiyyətlərindən biri onların funksionallığıdır [40]. Biopolimerlərin funksionallığı əsas etibarilə onların molekullarının konformasiya və konfigurasiya keçidlərinə məruz qalmalarıdır [40]. Bioloji makromolekulların konformasiya və konfigurasiya dəyişmələri makromolekulun praktiki olaraq bütün bioloji funksiyalarını yerinə yetirməsi üçün hədsiz vacibdir. A.Sent-Dyerdiyə görə [8] zülalları, nuklein turşularını və nukleoproteidləri və suyu bir-birindən ayırmaq olmaz, onlar bütöv bir sistem əmələ gətirirlər. Bu sistemi parçalamaq, komponentlərə ayırma sistemin mənasını, məğzini dağıtmaq deməkdir. Bu yanaşma başqa müəlliflər [19,27] tərəfindən müdafiə olunur. Bu nöqtəyi-nəzərdən bioloji makromolekulların konformasiyalarının modifikasiya olunma üsullarının P.Hippel və T.Şleyx [28] tərəfindən də verilmiş təsnifatı maraqlı kəsb edir. Bu təsnifata görə makromolekulun konformasiyasını müəyyən edən mühitlə (su) makromolekul arasındakı qarşılıqlı təsirlərin balansına təsir edən amillər aşağıdakılardır: 1 - temperatur, 2 - mühitin turşuluğu (pH), 3 - qeyri-su həlledicilər, 4 – hidrogen rabitəsi əmələ gətirmək uğrunda rəqabət aparan maddələr, 5 – neytral duzlar və 6 – sistemdə hidrofob əlaqələri dəyişdirə bilən maddələr. Bütün bu faktorların dəyişməsi suyun strukturunu və ya su ilə makromolekulun qarşılıqlı təsirini [28] dəyişdirir, bu isə öz növbəsində makromolekulun konformasiya və

konfigurasiya halına təsir edir. Bizim üçün sistemdə hidrofob qarşılıqlı təsirləri və ya hidrofob effektini dəyişdirən maddələr daha böyük maraq kəsb edir. Hidrofob effektin təzahürünü dəyişdirən bu növ maddələr suya daxil edildikdə hidrofob effektinin təzahürünün intensivliyini dəyişir və bu effekt təmiz suda olduğundan fərqli olduğu üçün biz bundan sonra nisbi hidrofobluq terminindən istifadə edəcəyik.

Hidrofob effektin modifikasiya olunmasına (onun təzahürünün intensivliyinin dəyişməsinə) misal olaraq neytral duzlar vasitəsilə zülalların çökdürülməsini [32], dərman maddələrinin ikifazlı su-üzvi birləşmə sistemlərində paylanması [31] və s. göstərmək olar. Məlumdur ki, [41] polipeptid zəncirlərin yığılması prosesi amin turşuları qalıqlarının yan zəncirinin nisbi hidrofobluqlarından (qeyri-polyarlıqlarından) asılıdır. [42]-də göstərilmişdir ki, amin turşusu qalıqlarının iondaşmayan yan zəncirlərinin nisbi hidrofobluqları su mühitinin elektrolit tərkibindən güclü asılıdır. Bu asılılıq yəqin ki, müəyyən dərəcədə Nozaki və Tenfordun [37] müşahidə etdikləri amin turşularının suda həll olma qabiliyyətinin məhlulda karbamidin konsentrasiyasından asılılığı ilə analojidir. Hər iki halda amin turşuları qalıqlarının nisbi hidrofobluğunun dəyişməsinin, yəni bu zəncirlərin su mühitinə hərisliyi dərəcəsinin dəyişməsinin səbəbi, çox ehtimal ki, əlavələrin təsiri nəticəsində suyun halının (strukturunun) və bunun nəticəsi kimi su mühitində hidrofob effektinin intensivliyinin dəyişməsidir.

Xüsusi halda neytral ionların fermentativ reaksiyaların gedişinə təsir effekti [43-44]-də müxtəlif qeyri-üzvi ionların suyun strukturunu dəyişdirmələri ilə izah olunur.

Qeyd etmək lazımdır ki, hidrofob effekt aqreqasiya edən biopolimer strukturlarının, zülal-zülal assosiatlarının və s. molekulüstü hissəciklərin dayanıqlığını təmin edən əsas faktor rolunu oynayır [19,45,46]. [47]-də göstərilmişdir ki, əksər

globulyar zülalların nisbi hidrofobluğu su mühitinin duz tərkibindən asılıdır. Beləliklə, su mühitinə təsir edərək onun halını (strukturunu) modifikasiya edən duz tərkibinin dəyişməsi zülal makromolekulunun bu mühitə hərislik dərəcəsinə də dəyişdirə bilər [47]. Belə dəyişmələr [48]-də irəli sürülən hipotezə görə makromolekulların funksional aktivliyini nizamlayır və bununla da zülalın hüceyrə membranında və damarların divarlarında sorbsiya və desorbsiya olma proseslərinin baş verməsi üçün lazım olan şəraiti təmin edir.

Bioloji sistemlərin ən vacib molekulüstü strukturu olan bioloji membranların təşkili və funksiyası prinsipləri də həmçinin su mühitində hidrofob effektin təzahürünə əsaslanır. Belə strukturların yaranması bifil molekulların (əsasən fosfolipidlərin, qlikolipidlərin və lioproteinlərin) hidrofob fraqmentlərinin su əhatəsindən aralanaraq ayrıca faza yaratmaları ilə əlaqədardır. Bu zaman qeyri-polyar qrupların su ilə kontaktı praktiki olaraq aradan çıxır, onlar bir-birinə çox kiçik məsafələrə yaxınlaşırlar və hidrofob adlanan Van-der-Vaals qarşılıqlı təsire girirlər. Qeyd etmək lazımdır ki, membranla kontaktda olan su layları məhlulun yerdə qalan həcmi ilə yerlərini dəyişmirlər [49,50]. Suyun molekulların yürüklüyü azalmış kifayət qədər böyük layın olması membran ətrafında bir sıra maddələrin ambarını yaratmağa imkan verir [50].

Hüceyrə membranları yaxınlığındakı suyun halı (strukturunu) D.Qersonun hipotezinə görə membranların səthində gedən immunokimyəvi reaksiyalar üçün çox vacib olan membran zülallarının yerdəyişmələrinə güclü təsir göstərir. Bu hipotez ondan ibarətdir ki, hüceyrə membranının su əhatəsinin halının dəyişməsi membranın səthinin sərbəst enerjisinin qiymətinin dəyişməsi ilə müşayiyyət olunur və bu isə öz növbəsində bu və ya digər membran zülalının onun

membrandakı lokal əhatəsi ilə qarşılıqlı təsirin nisbi intensivliyini dəyişdirir.

Bioloji membranların strukturunun geterogenliyi səthi-aktiv maddələrin bioloji membranlara seçmə (seçici) təsirində özünü büruzə verir |52|. Bu ona görə çox vacibdir ki, müəyyən olunmuşdur ki, |53| bioloji aktiv maddələrin bioloji membranları dağıtması bu maddələrin membranın komponentləri arasındakı hidrofob qarşılıqlı təsirləri (hidrofob effekt) dəyişməsi nəticəsində baş verir.

Yuxarıda deyilənləri nəzərə alsaq əminliklə demək olar ki, bioloji membranların geterogenliyi əsasən membranın komponentlərinin nisbi hidrofobluqlarının müxtəlifliyi ilə əlaqədardır. Zaslavski və başqaları |54| göstərmişlər ki, liposom membranlarının səthinin nisbi hidrofobluğu membranın kimyəvi tərkibindən asılıdır və aşağıdakı sıra ilə azalır: fosfatidilxolin – fosfatidiletapolamin – fosfatidilserin. Müəlliflər |54| belə bir fikir irəli sürmüşlər ki, liposomal hissəciklərin səthinin nisbi hidrofobluqlarının su mühitinin tərkibindən asılı olması onların canlı orqanizmdə sirkulyasiyası və müxtəlif orqanlara – hədəflərə istiqamətlənmiş ünvanlanması üçün həlledici faktorlardan biridir.

Ədəbiyyata, ilkin zülallarının hüceyrə membranlarından köçürülməsi problemi həmişə geniş müzakirə obyektinə olmuşdur |55-57|. Məlumdur ki, hüceyrənin ifraz etdiyi zülallardan fərqli olaraq ilkin zülallar yüksək nisbi hidrofobluğa malik olan amin turşularının müəyyən «siqnallar» ardıcılığı ilə xarakterizə olunur. Membranlardan zülalların köçürülməsi mexanizmi mürəkkəb və tam aydınlaşdırılmamış olsa da bir çox müəlliflər |55-57| hesab edirlər ki, ilkin zülalın polipeptid zəncirinin hidrofob siqnal fraqmenti hüceyrə membranının müəyyən oblastını «tanıyır» və onunla qarşılıqlı təsire girmək üçün zəruri rol oynayır. Bu

fikirlər qismən çoxlu sayda təcrübələrdən alınan belə bir nəticəyə əsaslanır ki, membranın ətrafında lokallaşmış zülal domenləri çox yüksək nisbi hidrofobluğa malik olurlar [58-59].

Məlumdur ki, zülalın fəza quruluşu birqiymətli onun ilkin strukturu ilə əlaqədardır. Genetik kodlanmış fəza quruluşu isə zülalın bioloji funksiyasını müəyyənləşdirir. Bioloji makromolekulların aktiv konfigurasiyasının formalaşması, stabilləşməsi və funksiya daşınması prosesində hidrofob effektin fundamental vacibliyi genetik kodun təşkili prinsiplərində öz əksini tapır.

Müxtəlif mutasion əvəzetmələr zülalın düzülüşünə müxtəlif cür təsir edirlər. Zülalın fəza quruluşunun stabilləşməsində hidrofob effektinin rolu onu göstərir ki, verilmiş amin turşusu qalığının nisbi hidrofobluğunu güclü dəyişdirən mutasiyalar zülalın bioloji funksiyasına qalığın nisbi hidrofobluğuna zəif təsir göstərən mutasiyalardan güclü təsir göstərilir. Birinci tip mutasiya bioloji növün yaşaması üçün daha təhlükəlidir [60]. Ona görə də təbiət genetik kodu yaradanda bunu nəzərə almış və ikinci tip mutasiyanın üstünlüyünü təmin etmişdir.

Qısa da olsa dərman maddələrinin nisbi hidrofobluqlarının onların bioloji aktivliyinə təsirini nəzərdən keçirək.

Hal-hazırda məlumdur ki, [61,62] kimyəvi birləşmələrin bioloji aktivliyinə təsir göstərən ən vacib fiziki-kimyəvi xarakteristikalardan biri həmin maddələrin nisbi hidrofobluqlarıdır. Rebinderə [62] görə maddənin nisbi hidrofobluğu onun molekulunun səthinin su mühitinə hərisliyini xarakterizə edir. Başqa sözlə desək, maddənin, hissəciyin, ionun və s. hidrofobluğu onların səthinin su mühiti ilə qarşılıqlı təsir sərbəst enerjisinə deyilir. Kimyəvi maddələrin strukturu ilə bioloji aktivliyi arasındakı əlaqəni

öyrəndikdə [61,62] əksər hallarda maddənin nisbi hidrofobluğunun ölçüsü kimi bu maddənin ikifazlı su-üzvi mühit sistemində paylanma əmsalının loqarifmi götürülür. Adətən ikifazlı su-üzvi maddə sistemində üzvi mühit kimi H -oktanol götürülür. Hal-hazırda minlərlə dərman maddələrinin bioloji aktivlikləri ilə onların hidrofobluqları və digər fiziki və fiziki-kimyəvi xarakteristikaları arasındakı əlaqələri təsvir etmək üçün korrelyasiya tənlikləri məlumdur [61,63].

Kimyəvi birləşmələrin bioloji aktivlikləri ilə nisbi hidrofobluqları arasındakı əlaqələri təsvir edən tənlikləri şərti olaraq iki qrupa – xətti və qeyri-xətti tənliklər qrupuna bölmək olar. Xətti korrelyasiya qarşılıqlı əlaqə

$$\log\left(\frac{1}{C}\right) = A + B \ln K \quad (\text{I.18})$$

tənliyi ilə təsvir olunur. Burada K – maddənin iki fazlı su-üzvi birləşmə sistemində (su oktanol sistemində) paylanma əmsalı, C – maddənin bioloji sistemin müəyyən reaksiya verdiyi konsentrasiyası, A və B - sabitlərdir. Təcrübi nəticələri izah edən «xətti» model iki fərziyyəyə əsaslanır [61,63]:

1) $\ln\left(\frac{1}{C}\right)$ kəmiyyəti ilə xarakterizə olunan bioloji aktivlik

maddənin reseptor və ya hədəflə bağlanma sabiti ilə düz mütənasibdir; 2) maddənin hədəflə bağlanma sabiti onun $\log K$ ilə xarakterizə olunan nisbi hidrofobluğu ilə düz mütənasibdir.

(I.18) tənliyindəki A sabiti bioloji sistemin tədqiq olunan maddələrə qarşı həssaslığını əks etdirir.

Lakin (I.18) tənliyindən görünür ki, kimyəvi birləşmənin hidrofobluğunu artırmaqla onun bioloji aktivliyini qeyri-məhdud artırmaq olar. Təcrübədən isə məlumdur ki, bu belə olmur; bioloji aktivliyin müəyyən qiymətindən sonra

nisbi hidrofobluğun sonrakı artımı verilmiş birləşmələr sırasında bioloji aktivliyin azalmasına gətirir. Belə hallarda bioloji aktivliklə nisbi hidrofobluq arasındakı korrelyasiya əlaqələri qeyri-xətti tənliklərlə parabolik və bi xətti tənliklərlə təsvir olunurlar.

$$\log\left(\frac{1}{C}\right) = A(\log K)^2 + B \log K + F \quad (\text{I.19})$$

və

$$\log\left(\frac{1}{C}\right) = A' \log K + B' \log(\beta \cdot K + 1) + F' \quad (\text{I.20})$$

(I.19) tənliyi sadə simmetrik parabolunu xarakterizə etdiyi halda, (I.20) tənliyi müəyyən bir əyri ilə birləşmiş iki düz xətti təsvir edir. Müxtəlif hallarda bu tənliklər təcrübədən alınan nəticələri kifayət qədər yaxşı təsvir edirlər. Bu tənliklərin fiziki mənası ondan ibarətdir ki, kimyəvi birləşmələrin homoloji sırasında ən böyük bioloji aktivlik bu sırada müəyyən nisbi hidrofobluğa malik olan maddəyə uyğun gəlir və bu maddənin hidrofobluğu «optimal» hidrofobluq adlanır (K_0) |69,74|. Bu faktın hipotetik izahı ona əsaslanır ki, canlı sistemə tarazlıqda olan çox fazalı və çoxkomponentli sistem kimi baxmaq olar. Bu fazalar su-üzvi birləşmə ikifazalı sistemdə olduğu kimi bir-birilərindən nisbi polyarlıqları və ya nisbi hidrofoblıqları ilə fərqlənirlər |61,63|.

Xiquçi-Devisə |74| görə su-oktanol iki fazalı sistemlərdə olduğu kimi maddənin nisbi hidrofobluğu bu maddənin canlı orqanizmin bu və ya digər «faza»sındakı, başqa sözlə, hədəf orqanı «faza»sındakı konsentrasiyasını müəyyən edir. Bu isə öz növbəsində maddənin bioloji aktivliyini müəyyən edir. Endoqen təbii maddələrin canlı orqanizmin toxuma və orqanlarında passiv nəqlini izah etmək üçün analoji hipotez Tenford |75| tərəfindən irəli sürülmüşdür.

Bu hipotezə görə canlı orqanizm tarazlıqda olan çoxfazalı sistemdir və bu sistemdə maddələrin paylanması Gibs paylanmasına, yəni kimyəvi potensialların fazalarda bərabərliyi prinsipinə tabedir. Sözsüz ki, bu modeldə söhbət nəql zamanı biotransformasiyaya yığramayan maddələrdən gedir |75|.

Beləliklə, hesab etmək olar ki, biotransformasiyaya yığramayan maddələrin toxumalarda və bioloji maddələrdə paylanması onların nisbi hidrofobluqlarından – bu maddənin su mühitinə olan hərisliyindən asılıdır. Lakin əvvəllər qeyd etmişdik ki, maddənin su mühitinə hərisliyi suyun strukturunun dəyişməsinə çox həssasdır. Xüsusi halda müxtəlif kimyəvi birləşmələrin təsiri nəticəsində, məsələn, müxtəlif bioloji sistemlərdə suyun strukturunun dəyişməsi nəticəsində maddələrin bu su mühitinə olan hərisliyi dəyişir.

§ I.3. Bioloji sistemlərdə suyun halı

Müasir biofiziki tədqiqat metodları inkişaf etdikcə, təkmilləşdikcə suyun bioloji sistemlərdə halının təhlilinə həsr olunmuş işlərin sayı sürətlə artır. Əvvəlki paraqrafda göstəriləni kimi təmiz suyun və sulu məhlulların strukturunu tam təsvir edən təsəvvürlər olmadığından suyun bioloji sistemlərdə halının təhlilinə həsr olunmuş tədqiqatlar eyni metodlarla təmiz suyun tədqiqatı ilə müqayisəli aparılır. Tədqiqat metodlarının (3)-də təklif olunmuş təsnifatı suyun bu və digər fiziki xarakteristikalarının ölçülmə müddətinə əsaslanır. Su molekullarının buzun strukturunda kvazitarazlıq halında yaşama müddəti $\tau_D \sim 10^{-5} san$, təmiz maye suyun strukturunda isə bu müddət $\tau_D \sim 10^{-11} san$ təşkil edir. Suyun halını ani qeyd edən yüksəksürətli metodlar infraqırmızı və

Raman spektroskopiyası metodları və eləcə də neytronların səpilmə metodudur. Bu metodların köməyi ilə hidrogen rabitələrinin bucaqları, rabitələrin uzunluqları haqqında məlumatlar almaq olur [3]. Bir sıra metodlar, o cümlədən, EPR, NMR, dielektik relaksasiya, müxtəlif termodinamik metodlar su molekulları arasındakı və su molekulları ilə suda olan maddələrin molekulları arasındakı qarşılıqlı təsirlər haqqında ortalanan qiymətlərin alınmasına imkan verir. Suyun eyni bioloji sistemdəki halı haqqında müxtəlif tədqiqat metodları ilə alınan nəticələrin təhlilində əsas problem təmiz suyun strukturu haqqında tam nəzəri təsəvvürlərin olmamasıdır. Suyun hüceyrə daxilində və ya membran strukturlarının yaxınlığında özünü necə aparması hələ də axıra qədər aydınlaşdırmayıb, təmiz suyun strukturuna nisbətən bioloji sistemlərdəki suyun strukturu nə dərəcədə dəyişmişdir və bu dəyişmə hansı məsafələrə qədər yayılır suallarına birqiymətli cavab vermək çətindir.

Kollagen sistemlərdə suyun halının NMR vasitəsilə tədqiqi göstərmişdir ki, [76-78] bu növ zülal sistemlərində su molekullarının yürüklüyü azalır. 13% kollagen lifi olan sistemdə suyun öz-özünə diffuziya əmsalının azalması və suyun bir sıra termodinamik xarakteristikalarının dəyişməsi müşahidə edilmişdir [77]. Suyun öz-özünə diffuziya əmsalının azalması geləmələgətirən sistemlərdə də göstərilmişdir. [79]-da alınan nəticələr göstərir ki, gel torunun suya təsiri nəticəsində sistemdə maye su fazası olmur.

[79]-da eyni zamanda göstərilmişdir ki, zülalın gel torunun yaxınlığında suyun strukturu dəyişir və bu dəyişmə torun səthindən 100 \AA məsafəyə qədər özünü göstərir.

Skelet əzələlərində suyun halının lazer Raman spektroskopiyası, İK spektroskopiyası və dielektrik relaksasiyası metodları ilə tədqiqi [80] zamanı suyun

xarakteristikalarında təmiz maye suya nəzərən heç bir fərq aşkar edilməmişdir.

Lakin, NMR [81-82], EPR [83], flüoresensiyanın polarizasiyası [84-85] metodları ilə alınan nəticələr və suyun donmasının tədqiqi [86] göstərmişdir ki, əzələlərdə olan suyun bir hissəsi azalmış yüüklüklə xarakterizə olunur. Müxtəlif tədqiqat işlərinin nəticələrinə görə [3] - $10^{\circ}C \div -20^{\circ}C$ temperatur intervalında əzələlərdə olan suyun bir hissəsi (9 ÷ 30%) donmur. Bunlar hamısı onu göstərir ki, bioloji sistemlərdə su özünü təmiz maye su kimi aparmır.

Model kimi götürülə bilən sistemlərin, bioloji toxumaların və bütöv orqanizmlərin tədqiqi göstərmişdir ki, hər bir belə sistemlərdə suyun bir hissəsinin yüüklüyü təmiz suyun yüüklüyünə nisbətən kəskin azalmış olur.

Lakin müxtəlif bioloji sistemlərin komponentlərinin təsiri ilə hansı miqdarda su və bu suyun nə dərəcədə dəyişməsi haqqında ədəbiyyatda olan məlumatlar əksər hallarda üst-üstə düşümlər, bəzi hallarda isə bir-biri ilə ziddiyyət təşkil edirlər [86]. Məsələnin mürəkkəbliyi müəlliflərin tətbiq etdikləri metodlardan və onların dəqiqliklərindən çox, əsasən alınan nəticələrin təhlili zamanı suyun strukturunun qəbul olunmuş modeli ilə əlaqədar olmuşdur. Bütövlükdə suyun bioloji sistemlərdə termodinamik halının və strukturunun tədqiqi zamanı alınan nəticələri təhlil etdikdə ədəbiyyatda istifadə olunan modelləri şərti olaraq üç yerə bölmək olar [3].

Simmerman və Brittin biofiziki nəticələrin bir hissəsini (xüsusilə NMR metodu ilə alınan nəticələri) izah etmək üçün ilk dəfə qəbul etmişlər ki, hüceyrədaxili suyun 3%-dən az bir hissəsinin (makromolekulaya yapışmış layda) yüüklüyü azalmışdır. Əlaqəli (bağlı) su adlanan suyun bu hissəsinin bağlı halda yaşama müddəti $\tau_s \sim 10^{-5} \text{ san}$ olduğu halda hüceyrədə

yerdə qalan su isə təmiz sudan praktiki olaraq fərqlənmiş ($\tau_{H_2O} \sim 10^{-11} \text{ san}$). Bu iki halda olan su molekulları arasında mövcud olan sürətli mübadilə prosesi suyun təcrübədən alınan xarakteristikalarını dəyişdirir.

«İki hal arasında sürətli mübadilə» modeli adlanan bu model bir çox hallarda ziddiyyətli nəticələrə gətirib çıxarır |3,81,88,90|.

Baxılan model

$$\frac{1}{T_2} = \frac{x}{T_{2B}} + \frac{1-x}{T_{2A}} \quad (I.21)$$

tənliyi ilə ifadə oluna bilər. Burada T_2 – məhluldakı suyun təcrübədən alınan spin-spin relaksasiya müddəti; x - sistemdə bağlı suyun payı (konsentrasiyası); $(1-x)$ - sərbəst suyun konsentrasiyası; T_{2B} – suyun «bağlı» halda spin-spin relaksasiya müddəti; T_{2A} - sərbəst suyun spin-spin relaksasiya müddətidir. (I.21) tənliyində yalnız bir kəmiyyət T_2 təcrübədən təyin olunur, qalan üç kəmiyyət naməlumdur (x, T_{2B}, T_{2A}). Bağlı suyun konsentrasiyasını tapmaq üçün T_{2A} və T_{2B} kəmiyyətlərini ixtiyari olaraq qiymətləndirmək lazımdır. Əgər T_{2A} -nı təmiz suyun, T_{2B} isə buzun relaksasiya müddətləri olduqlarını qəbul etsək, onda $x < 3\%$ olur, yəni bağlı suyun miqdarı hüceyrə daxilindəki ümumi suyun çox kiçik hissəsini təşkil edir. Lakin məlum olmuşdur ki, əzələlərdə x -in T_2 -yə görə təyin olunan qiyməti spin-qəfəs relaksasiya müddətlərinin ölçülməsinə görə tapılan qiymətlərindən fərqlənir |81|. Bundan əlavə NMR signalının eksponensial olmayan sönməsi «suyun iki halı arasında sürətli mübadilə» şərtinin ödənilmədiyini göstərir |88|.

(I.21) tənliyindən bağlı suyun spin-spin relaksasiya müddətini (T_{2B}) tapmaq üçün x -i qiymətləndirmək lazımdır.

Bəzi müəlliflər hesab etmişlər ki, bağlı, yürüklüyü azalmış suyun miqdarı $t = -15^{\circ}C$ -də osmotik qeyri-aktiv donmayan suyun miqdarına bərabərdir |79, 86, 88, 89, 98|.

Qeyd etmək lazımdır ki, skelet əzələlərində bu «bağlı» suyun miqdarı 9-30% təşkil edir. Bu nəticə ikinci hipotezə – hüceyrənin komponentlərinin təsiri ilə hüceyrədaxili suyun çox hissəsinin dəyişikliyə məruz qalması hipotezinə daha yaxındır. Bu halda xassəsi dəyişmiş suyun xarakteristik zamanı $\tau_c \sim 10^{-7} - 10^{-8}$ san olduğu qəbul olunur.

Doğrudan da bu hipotezə görə suyun dipollarının digər dipollarla və ionlaşmış qruplarla qarşılıqlı təsirləri, su molekullarının bir-biri ilə hidrogen rabitələrini yaratmaları hüceyrədaxili suyun ümumi orta yürüklüyünü azaldır və assosiasiya olunmuş strukturlarda su molekullarının yaşama müddətlərini artırır. Təsvir olunan model bir sıra təcrübi faktları müvəffəqiyyətlə izah etməsinə baxmayaraq tam real hal kimi qəbul oluna bilməz |3|.

«Kontinual» adlanan üçüncü sinif modellərdə qəbul edilir ki, hüceyrədaxili suyun həcmində çoxlu sayda öz fiziki xarakteristikaları ilə fərqlənən (məsələn, T_1 , Δv və s.) çoxlu sayda strukturlar mövcuddur |3|. Hal-hazırda suyun və su məhlullarının fizikasını dərk etmə səviyyəsi aşağıdır, elə bir metod yoxdur ki, suyun strukturunun və ya termodinamik halının canlı sistemlərdə baş verən fizioloji prosesləri müşayiət edən dəyişilmələrini əvvəlcədən xəbər versin. Lakin qeyd etmək lazımdır ki, canlı sistemlərdə suyun bəzi ölçülə bilən xarakteristikaları canlı sistemlərdə baş verən fizioloji proseslərlə uzlaşır. Su protonlarının spin-spin relaksasiya müddətlərinin (T_2) zamandan asılı olaraq dəyişməsi orqanizmdə bədxassəli şişlərin mövcudluğu ilə uzlaşır |99-101| və əzələ distrofiyasını aşkar etməyə imkan verir. Kalorimetrik |102| və İQ spektroskopiyası |103| metodları vasitəsilə heyvan toxumalarındakı suyun tədqiqi bu

toxumalarda bədsişli proseslərin inkişafı zamanı suyun strukturunun dəyişdiyini göstərir [91].

Beləliklə, müxtəlif metodlarla aparılan külli miqdarda tədqiqat işlərinin nəticələri göstərir ki, bioloji sistemlərdə suyun yürüklüyü azalır və artıq bu fakt heç bir şübhə doğurmur. Müxtəlif müəlliflərin müxtəlif metodlarla aldığı nəticələr [3]-də geniş təhlil olunmuşdur. Məlum olmuşdur ki, bioloji sistemlərdə suyun öz-özünə diffuziya əmsalının qiyməti $2,2 \cdot 10^5 \text{ sm}^2/\text{san}$ (kollagen gelləri) ilə $0,2 \cdot 10^5 \text{ sm}^2/\text{san}$ (eritrositlərdə) arasında dəyişir [98]. Qeyd edək ki, təmiz suyun öz-özünə diffuziya əmsalının qiyməti $3 \cdot 10^5 \text{ sm}^2/\text{san}$ -dir. Diffuziya əmsalının ölçülməsi suyun həcmi xassələri ilə əlaqədar olduğundan alınan nəticələri sözsüz ki, yalnız kiçik miqdarda «bağlı» suyun olması ilə izah etmək olmaz. Ona görə belə nəticəyə gəlmək olar ki, öz-özünə diffuziya əmsalının azalması biosistemdə olan suyun böyük hissəsinin yürüklüyünün azalması ilə əlaqədardır.

Beləliklə, müxtəlif bioloji sistemlərdə suyun xarakteristikalarının tədqiqi və təhlili göstərir ki:

1). Bioloji sistemlərdəki su (məsələn, hüceyrədəki su) xassələrinə görə duru məhlullardakı sudan fərqlənir və hüceyrələrin duru sulu məhlul təsəvvürlərinə əsaslanan fəaliyyəti haqqında irəli sürülən model və hipotezlər yanlışdır;

2). Normal fəaliyyət göstərən hüceyrələrdə «buzabənzər» kvazikristallik su qeyd olunmur;

3). Bioloji sistemlərdə az miqdarda «bağlı», böyük miqdarda sərbəst suyun olması təsəvvürləri bir çox son biofiziki nəticələri izah edə bilmir; suyun iki halı arasında sürətli mübadilə modeli təcrübədən təyin olunan bəzi parametrlərlə üst-üstə düşməsinə baxmayaraq bir çox kompleks məsələləri izah edə bilmir;

4). Bioloji sistemlərdə suyun halı haqqında təcrübi nəticələri izah edə bilən adekvat model kontinual modeldir. Belə halların paylanması hüceyrənin növündən, onun makromolekulyar tərkibindən və fizioloji halından asılıdır [3].

Bir daha qeyd etmək vacibdir ki, molekulyar farmakologiyada və fiziki biokimyada geniş qəbul olunmuş təsəvvürlərə görə canlı orqanizmə çoxkomponentli çoxfazlı sistemlər kimi baxmaq olar [74,75]. Bu mənada canlı aləmdə mövcud hallara ən əlverişli yaxınlaşma iki fazlı su-polimer və ya su-üzvi birləşmə sistemlərində yaranan şəraiti hesab etmək olar.

II FƏSİL. İKİFAZALI SİSTEMLƏR

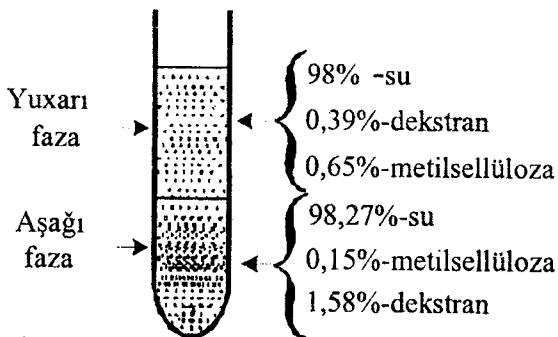
§ II.1. İkifazalı sistemlərin əsasları

Müxtəlif bioloji strukturların və hissəciklərin təmizlənməsi və bir-birindən ayrılması (bircinsli hissəciklərin müxtəlif fraksiyalara ayrılması) biokimya, biofizika və s. üzrə tədqiqatlarda həlledici rol oynayır. Məsələn, hüceyrənin daxilindəki hissəciklər çox mürəkkəbdirlər və onları bir-birindən ayırmaq öyrənmək vacibdir. Onlar bir-birindən ölçülərinə, formasına və kimyəvi tərkibinə görə fərqlənilirlər. Bu hissəciklər çox mobildirlər. Ona görə aqreqasiya və dissosiasiya edə bilirlər. Alınan qarışıqda bir çox komponentlər olduğu üçün onların bir-birindən yalnız bir metodla ayırmaq mümkün deyil. Mövcud metodlarla hissəciklərin ayrılması onların xassələrinin müxtəlifliyinə (səthi xassələrinin, ölçülərinin, sıxlıqlarının, yüklərinin və s.) əsaslanır.

Bu metodlardan biri hissəciklərin iki fazalı maye-maye sistemlərində qeyri-bərabər paylanması metodudur. İki fazlı maye sistemlər xassələri ilə bir-birindən fərqlənən iki polimeri eyni bir həlledicidə həll etdikdə alınır. Bioloji sistemlərin ayrılmasında istifadə olunan ikifazalı sistemləri almaq üçün həlledici kimi su götürülür. Belə halda hər iki fazanın əsasını su təşkil etdiyi üçün bu cür iki fazalı sistemlərdə bioloji hissəciklərin bir-birindən ayrılması çox əlverişlidir. Bioloji hissəcikləri fazalarda müxtəlif cür qeyri-bərabər paylanmasının səbəbi onların səthlərinin fazalardakı mühitlə müxtəlif cür qarşılıqlı təsirdə olmalarıdır. Bəzi hallarda böyük miqdarda biopolimerlərin təmizlənməsi və ayrılması zərurəti yaranır. Buna misal olaraq təmiz fermentlər və müxtəlif vaksinlər almaq üçün lazım olan viruslara olan ehtiyacı göstərmək olar. Belə hallarda elə metodlar seçilməlidir ki, onlar "yumşaq" və effektiv olmaqla bərabər eyni zamanda

böyük miqdarda materialın alınması üçün yararlı olsunlar. Bu nöqteyi nəzərdən ən əlverişli metodlardan biri biopolimerlərin iki fazalı maye-maye sistemlərində paylanmasıdır. Bu metodun əsasında maddələrin fazalarda qeyri-bərabər paylanması durur. Həll olan maddələr üçün paylanma başlıca olaraq iki əsas fazalarda baş verir və paylanma əmsalı (K) ilə xarakterizə olunur

$$K = \frac{C_j}{C_a} \quad (\text{II.1})$$



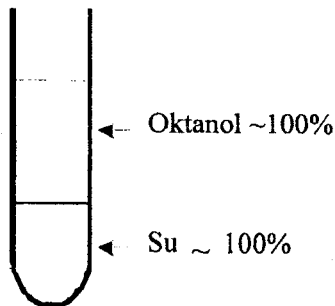
Şəkil II.1

C_j və C_a paylanan maddənin uyğun olaraq yuxarı və aşağı fazalardakı konsentrasiyalarıdır. İdeal halda paylanma əmsalı maddənin konsentrasiyasından və fazaların həcmlərinin nisbətindən asılı olmur və əsasən hər iki fazanın və maddənin xassələrindən və temperaturundan asılı olur.

Əgər paylanan maddələr emulsiya, suspenziya və s. asılmış halda olan hissəciklərdən ibarətdirsə, onda iki fazanı ayıran təbəqəni nəzərə almamaq olmaz, çünki həmin hissəciklər təbəqənin səthində müəyyən qədər adsorbsiya olunurlar. Belə hallarda sistem iki fazalı yox, üç fazalı olur.

Qeyd edək ki, hissəciklərin iki fazalı sistemlərdə ayrılmasının əsasında bu sistemlərin seçilməsi durur. Bioqen hissəciklər və makromolekulları təmizlədikdə və ayırdıqda iki fazalı sistemlərin seçilməsində ortaya müəyyən problemlər çıxır. Belə hallarda sistem "yumşaq", yəni sistemdə suyun miqdarı çox olmalıdır. Daha sonra sistemin ion tərkibi, osmotik təzyiq, pH-ın qiyməti, denaturasiya edici effektlər nəzərə alınmalıdır. Bioloji hissəciklər çox zərif olurlar və yuxarıda adları çəkilən kəmiyyətlərin müəyyən qiymətlərində öz bioloji funksiyalarını itirirlər. Elə bu səbəbdən də bioloji sistemlər üçün iki fazalı üzvi-su sistemləri tətbiq edilə bilməz. Su-üzvi birləşmədən təşkil olunmuş ikifazalı sistemlərdə bioloji hissəciklərin əksəriyyəti su fazasına yığışirlar və ona görə də paylanma əmsalını tapmaq mümkün olmur. Digər tərəfdən bu cür sistemlərdə fazaları ayıran sərhəd səthinin səthi gərilmə əmsalı böyük olduğundan zərif bioloji hissəciklər (hüceyrə strukturları) dağıla bilər. Üzvi birləşməni özündə saxlayan iki fazalı sistemlərdə olan bu çətinlikləri aradan qaldırmaq üçün iki fazalı su-polimer sistemlərindən istifadə edirlər. Xassələrinə görə bir-birindən fərqlənən müxtəlif polimerlərin sulu məhlullarını qarışdırdıqda müəyyən şəraitdə (konsentrasiya və temperaturun müəyyən qiymətlərində) homogen məhlul iki fazaya ayrılır. Ayrılan fazalarda suyun miqdarı çox böyük olub fazaların tərkibinin 85-90%-ni təşkil edir. Şəkil 2.1-də 1,1% dekstran-su 0,36% metilselluloza-su məhlullarının qarışığından əmələ gələn dekstran+metilselluloza+su sisteminin fazalara ayrılması, komponentlərin fazalarda miqdarı göstərilmişdir. Qeyd edək ki, ikifazalı su-üzvi birləşmə sistemlərində komponentlər praktik olaraq bir-birində həll olmadığından (və ya cüzi miqdarda həll olduğundan) yuxarı faza üzvi birləşmədən (məsələn, II.2-ci şəkildə oktanol) aşağı faza isə yalnız sudan ibarət olur. İkifazalı su-polimer sistemlərinə fazalararası səthi gəlmə çox kiçikdir (0,0001-0,1 dn/sm), ikifazalı su-üzvi birləşmə

sistemlərində isə səthi gərilmə $1 \div 20 \text{ dn/sm}$ tərtibində olur. Maddələrin ikifazlı sistemlərdə ayrılmasının mexanizmi çox mürəkkəbdir. Əgər molekul hər hansı fazada yerləşibsə, onun ətraf mühitlə qarşılıqlı təsirləri müxtəlif təbiətə malikdirlər. Burada müxtəlif növ rabitələr, o cümlədən hidrogen rabitələri, ion rabitələri, hidrofob rabitələri və zəif əlaqələr iştirak edə bilərlər.



Şəkil II.2

Lakin onların yekun effekti müxtəlif fazalarda müxtəlif olur. Hissəciyin bir fazadan digərinə (məsələn, aşağı fazadan yuxarı fazaya) keçməsi üçün lazım olan enerji ΔE olarsa, onda tarazlıq halında komponentlərin kimyəvi potensiallarının fazalarda bərabərliyindən paylanma əmsalı üçün

$$k = \frac{C_i}{C_a} = e^{\frac{\Delta E}{kT}} \quad (\text{II.2})$$

ifadəsini alarıq. Burada k - Bolsman sabiti, T - mütləq temperatur, ΔE - maddəni və ya molekulu bir fazadan digər fazaya keçirmək üçün lazım olan enerjidir. Aydınır ki, ΔE paylanan hissəciklərin ölçülərindən asılıdır. Doğrudan da, hissəciyin ölçüsü böyük olduqda onun çox atomları həlledici (fazanın mühiti ilə) ilə qarşılıqlı təsire girir. Bryensted

hissəciklərin paylanması xarakterizə etmək üçün aşağıdakı düsturu təklif etmişdir.

$$\frac{C_i}{C_a} = e^{\frac{\lambda M}{kT}} \quad (\text{II.3})$$

M - molyar kütlə, λ - molyar kütlədən asılı olmayan, lakin hissəciyin digər xassələrindən asılı olan əmsəldir.

Sferik formalı hissəciklər üçün molyar kütləni hissəciyin səthi (A) ilə əvəz etmək olar.

$$\frac{C_i}{C_a} = e^{\frac{\lambda A}{kT}} \quad (\text{II.4})$$

Beləliklə, fazalarda hissəciklərin paylanmasının xarakteri əsasən onların ölçülərindən və səthlərinin xassələrindən asılıdır. Sözsüz ki, bu proseslərdə zərrəciyin tam yükü öz rolunu oynamalıdır. Əgər, məsələn, fazalar arasında potensiallar fərqi varsa ($u_1 - u_2$), (II.4) düsturunda $Z(u_1 - u_2)$ həddi daxil edilməlidir. Bu halda (II.4) ifadəsi

$$\frac{C_i}{C_a} = e^{\frac{\lambda_1 A + Z(u_1 - u_2)}{kT}} \quad (\text{II.5})$$

şəklinə düşər. Burada λ_1 -hissəciklərin ölçülərindən və ümumi yükün miqdarından asılı olmayıb, başqa amillərdən asılı olan əmsəldir, Z tam yükün miqdarıdır.

Beləliklə, paylanan hissəciklərin yükü, səthinin sahəsi və s. kimi parametrlərin azacıq dəyişməsi paylanma əmsalının kəskin dəyişməsinə gətirir, bu da paylanma metodunun böyük ayırdetmə qabiliyyətinin olmasını göstərir. Digər metodların hər biri hissəciklərin yalnız bir xassəsinə (məsələn, yükün miqdarına, səthinin sahəsinə, kütləsinə və s.) əsaslandığı halda paylanma metodu bütün deyilən xassələrin hamısı ilə

əlaqədardır. Bu səbəbdən də paylanma metodu daha böyük ayırdetmə qabiliyyətinə malik olur.

§ II.2. Maye çox fazalı sistemləri

İki müxtəlif (A və B) polimerlərinin (məs. Jelatin-aqar, dekstran-metilsellüloza və s.) su məhlullarını qarışdıraraq, müəyyən temperaturda və polimerlərin müəyyən konsentrasiyalarında bu sistem iki bir-biri ilə tarazlıqda olan fazaya ayrılır (şəkil I.1). Bu fazaların tərkibinin analizi göstərir ki, fazaların biri A - polimeri ilə, digəri isə B - polimeri ilə zəngin olur və hər iki fazanın əsas hissəsini həlledici (baxılan halda su) təşkil edir. Bir-birinə qarışmayan bu iki faza xassələrinə görə bir-birindən fərqlənirlər. Lakin bu fərq kiçik molekullu birləşmələrdən əmələ gələn (su-efir, su-benzol, su-oktanol və s.) iki fazalı sistemlərin fazalarının xassələri arasındakı fərqdən kiçik olur. Fazaların sıxlıqlarının və sındırma əmsallarının bir-birindən çox az fərqlənməsi bəzi hallarda onların sərhədlərinin aşkar olunmasında çətinlik törədir. Fazaları ayıran sərhəd səthi gərilmə əmsalı çox kiçik olduğundan qabın divarı ilə $\sim 90^0$ bucaq əmələ gətirir. Çoxlu sayda polimer cütlərinin üzvi həlledicilərdə ikifazalı sistemlər əmələ gətirib-gətirə bilməməsi tədqiq olunmuş və müəyyən edilmişdir ki, əksər hallarda bu cütlər eyni bir həlledicidə iki fazalı sistemlər əmələ gətirir. Müəyyən olunmuşdur ki, əgər iki polimer bir həlledicidə iki fazalı sistem əmələ gətirsə, bir qayda olaraq, onlar digər həlledicidə də iki fazalı sistem əmələ gətirirlər.

İki fazalı sistemləri bir polimeri iki kiçik molekullu komponentlərlə qarışdırmaqla da almaq olar. Məsələn, polietilenqlikol, kalium fosfat və su bir-biri ilə qarışdıqda komponentlərin konsentrasiyalarının müəyyən nisbətində iki fazalı maye sistem əmələ gətirirlər. Belə sistemdə aşağı

faza duzla, yuxarı faza isə polietilenqlikolla zəngin olur. Bəzi hallarda polimerlərin biri və ya hər ikisi çökərək bərk faza əmələ gətirirlər.

Beləliklə, bir və ya bir neçə polimerləri eyni həlledici ilə qarışdırdıqda polimer yüklü olub-olmamasından və hansı həlledici ilə (üzvi və ya su) qarışdırılmasından asılı olmayaraq fazalara ayrılma baş verir. İki müxtəlif polimer məhlullarını qarışdırdıqda üç müxtəlif nəticə alınır:

1. İki polimer bir həlledicidə uyurlu olmur, sistem iki fazaya ayrılır, polimerlər müxtəlif fazaların əksəriyyətini təşkil edirlər:

2. Fazalara ayrılma zamanı hər iki polimer eyni bir fazaya toplanır və ikinci faza praktiki olaraq həlledicidən ibarət olur. Belə proseslər kompleks koaservasiya adlandırılır.

3. Məhlullar tam qarışaraq homogen sistem (məhlullar) əmələ gətirirlər.

Bir sıra su faza sistemlərinin tərkibi aşağıda (cədvəl II.1) göstərilmişdir. Onlar iki əsas qrupa bölünmüşlər (A və B). Sistemdə iki polimer olan hal *A*, bir polimer olan hal isə *B* qrupuna aid edilir. *A* qrupu yenidən 4 yarım qrupa bölünür:

A1 - qrupuna yalnız ion daşımayan polimerlər;

A2 - qrupuna bir ion daşımayan polimer bir polielektrolitlər;

A3 - qrupuna eyni adlı yükləri daşıyan polielektrolitlər;

A4 - qrupuna isə müxtəlif adlı yükləri daşıyan polielektrolitlər daxildir.

B qrupuna aid olan sistemlər iki yarımqrupa bölünürlər.

B1- qrupuna ion daşımayan polimer və yüklü kiçik molekullu komponentlər.

B2 - qrupuna isə polielektrolit və duzlar daxil olurlar.

A1, A2 və A3 - qruplarında iki polimer müxtəlif fazalarda paylanırlar. A4 - sistemlərində duzun konsentrasiyasından asılı olaraq ya kompleks koaservasiya, ya da polimerlərin uyusmazlığı müşahidə olunur.

Bir neçə qarşılıqlı uyuşmayan polimerlərin məhlullarını qarışdırsaq üç, dörd, beş və daha çox fazalı sistemlər əmələ gəlir.

Polimer qarışıqlarının fazalara ayrılmasının nəzəri əsasları ilə bir sıra tədqiqatçılar məşğul olmuşlar və müasir termodinamik nəzəriyyələrin tətbiqi bu proseslərin əksəriyyətini keyfiyyətcə izah etməyə imkan vermişdir. Sistemlərin qarışdırılması zamanı alınan nəticə (fazalara ayrılma, ayrılmama və s.) əsasən iki amillə müəyyənləşir. Birincisi molekulları bir-biri ilə qarışdırdıqda entropiyanın artması hesabına əldə olunan entropiya uduşu, ikincisi isə qarışan molekullar arasındakı qarşılıqlı təsirdir. Entropiyada uduş qarışdırılan maddələrin molekullarının sayından asılıdır. Ona görə də birinci yaxınlaşmada hesab etmək olar ki, həm böyük, həm də kiçik molekullar üçün entropiya eynidir. Ayrı-ayrı molekulların qarşılıqlı təsirlərinə gəldikdə isə onlar molekulun ölçüsü artdıqca artır, çünki tam qarşılıqlı təsir enerjisi molekulların ayrı-ayrı hissələrinin qarşılıqlı təsir enerjilərinin cəminə bərabərdir. Beləliklə, böyük molekullar üçün əsas rol entropiyanın dəyişməsi yox molekullar arasındakı qarşılıqlı təsirin təbiəti və intensivliyi oynayır. Əgər qarışdırılan 2 polimerin molekulları arasındakı qarşılıqlı təsir itələmə xarakteri daşıyarsa onda bu iki polimer məhlulda uyuşmurlar, belə sistem iki fazaya ayrılır və polimerlər hərəsi bir fazada cəmləşirlər. Əksinə, əgər qarışan polimerlərin molekulları arasında cəzibə qüvvələri üstünlük təşkil edirsə, onda bir ümumi fazanın yaranması, yəni polimerlərin bir fazaya toplanması ("kompleks koaservasiya") termodinamik cəhətdən daha əlverişli olar. Lakin qeyd etmək lazımdır ki, polimerlərin bir ümumi fazaya yığılması üçün molekullar arası cəzibə qüvvələri çox güclü olmalıdır. Nəhayət, hər iki təbiətli qüvvələr çox kiçik olduqda sistem tam qarışır və homogen faza əmələ gətirir. Qeyd etmək lazımdır ki, polimer qarışıqlarının fazalara ayrılması ilə kiçik molekullu

birleşmələrin qarışıqlarının fazalara ayrılma mexanizmləri prinsipcə eynidir. Lakin polimer məhlullarının fazalara ayrılmasının spesifik xüsusiyyəti ondan ibarətdir ki, onların ölçülərinin çox böyük olması hesabına fazalara ayrılma hətta təbiətə çox yaxın polimerlər üçün və çox kiçik konsentrasiyalarda da baş verir.

Cədvəl II.1

İkifazalı su-polimer sistemləri

Su ikifazalı polimer sistemlər	Əlavə	
--------------------------------	-------	--

A. Polimer-polimer-su

1. Yüksüz polimer (P) – yüksüz polimer (Q) – su

P

Q

Polipropilenqlikol

- metoksi polietilenqlikol
- polietilenqlikol
- polivinil spirti
- polivinilpirrolidon
- oksipropildekstran
- dekstran

Polietilenqlikol

- polivinil spirti
- polivinilpirrolidon
- dekstran
- fikol

Polivinil spirti

- metilsellüloza
- oksipronildekstran
- dekstran

Polvinilpirrolidon

- metilsellüloza
- dekstran

Metilsellüloza

- oksipropildekstran
- dekstran

Etiloksietilsellüloza

- dekstran

Oksipropildekstran

- dekstran

Fikol

2. Polielektrolit (P) – yüksüz polimer (Q) – su

P	Q	
Dekstran sulfatın	- polipropilenqlikol	
natrium duzu	- metoksi polietilenqlikol	NaCl
	- polietilenqlikol	NaCl
	- polivinil spirti	NaCl
	- polivinilpirrolidon	NaCl
	- metilsellüloza	NaCl
	- etiloksietilsellüloza	NaCl
	- oksipronildekstran	NaCl
	- dekstran	NaCl
Karbonsimetildekstranın		
natrium duzu	- metoksi polietilenqlikol	NaCl
	- polietilenqlikol	NaCl
	- polivinil spirti	NaCl
P	Q	
Karboksimetildekstranın		
natrium duzu	- polivinilpirrolidon	NaCl
	- metilsellüloza	NaCl
	- etiloksietiliellüloza	NaCl
	- oksipropildekstran	NaCl
Karboksimetilsellülozanın		
natrium duzu	- polipropilenqlikol	NaCl
	- metoksi polietilenqlikol	NaCl
	- polietilenqlikol	NaCl
	- polivinil spirti	NaCl
	- polivinilpirrolidon	NaCl
	- metilsellüloza	NaCl
	- etiloksietilsellüloza	NaCl
	- oksipropildekstran	NaCl
DEAE-dekstran-HCl	- polipropilenqlikol	NaCl
	- polietilenqlikol	Li ₂ SO ₄
	- metilsellüloza	
	- polivinil spirti	

3. Polielektrolit (P) – polielektrolit (Q) – su; hər iki elektrolit turşu qruplar təşkil edir.

P	Q
Dekstran sulfatın natrium duzu	- karboksimetildekstranın natrium duzu
Dekstran sulfatın natrium duzu	- karboksimetilsellülozanın natrium duzu
Karboksimetildekstranın natrium duzu	- karboksimetilsellülozanın natrium duzu

4. Polielektrolit (P) – polielektrolit (Q) – su; P – turşu qruplar təşkil edir, Q – əsaslar.

P	Q
Dekstran sulfatın natrium duzu	
- DEAE – dekstran-HCl	NaCl

B. Polimer (P) – kiçikmolekullu birləşmə (L) – su sistemləri

1.

P	L
Polipropilenqlikol	- kalium fosfat
Metoksipolietilenqlikol	- kalium fosfat
Polietilenqlikol	- kalium fosfat
Polivinilpirrolidon	- kalium fosfat
Polipropilenqlikol	- qlükoza
Polivinil spirti	- butilsellüloza
Polivinilpirrolidon	- butilsellüloza
Dekstran	- butilsellüloza
Dekstran	- propil spirti

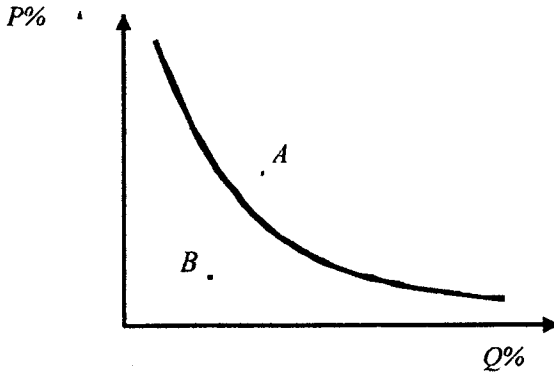
2.

Dekstran sulfatın natrium duzu	- natrium xlor
--------------------------------	----------------

§ II.3. Faza diaqramı

Qeyd olunduğu kimi, iki polimerin suda məhlullarını sabit temperaturda qarışdırdıqda komponentlərin konsentrasiyalarının müəyyən nisbətlərində iki fazalı sistem əmələ gəlir. Komponentlərin iki fazalı sistem əmələ gətirən konsentrasiyalarının qiymətləri arasındakı nisbət faza diaqramında öz əksini tapır. Belə nümunəvi hal diaqramı şəkil II.3-də göstərilmişdir. Koordinat oxlarında P və Q - polimerlərinin faizlə konsentrasiyaları göstərilmişdir.

İki oblastı-ikifaza əmələ gələn oblastla homogen faza (bir faza) əmələ gələn oblastları bir-birindən ayıran əyri binodal əyrisi adlanır. Əyridən yuxarıda yerləşən nöqtəyə (A) uyğun konsentrasiyalarda qarışıq iki fazaya ayrılır, əyridən aşağıda yerləşən nöqtələrə (B) uyğun konsentrasiyalarda isə sistem



Şəkil II.3

homogen olaraq qalır və iki fazaya ayrılmır. İki fazalı sistemi daha geniş təsvir etmək üçün biz tarazlıqda olan hər iki fazanın tərkibini bilməliyik.

Tutaq ki, şəkildə olan A nöqtəsi sistemin bütün tərkibini (P və Q polimerlərinin bütün qarışığın kütləsinə nəzərən faizlə qiymətləri) xarakterizə edir. Aşağı və yuxarı fazaların tərkibləri, uyğun olaraq, B və C nöqtələri, eləcə də ümumi konsentrasiya A' -nöqtəsi ilə göstərilən sistemdə fazalarda polimerlərin tərkibi B^1 və C^1 nöqtələri ilə təyin olunurlar (şəkil II.4). B və C, B^1 və C^1 cüt nöqtələri binodal əyrisi üzərində yerləşirlər və düyün nöqtələri, onları birləşdirən xətlər isə birləşdirici xətlər adlanırlar. Sistemin ümumi tərkibini göstərən A-nöqtəsi B ilə C-ni birləşdirən birləşdirici xəttin üzərindədir. BC birləşdirici xəttin üzərində olan istənilən nöqtədə (sistemin ümumi tərkibini göstərən nöqtədə) sistemin hər iki fazasının tərkibi eyni olub, bir-birindən yalnız həcmli ilə fərqlənirlər. Əgər P-polimerinin kütləsini yuxarı fazadakı qiymətini m_j , aşağı fazadakı qiymətini m_a və bütün sistemdəki qiymətini m_0 ilə işarə etsək

$$m_j + m_a = m_0 \quad (\text{II.6})$$

olar. Digər tərəfdən

$$m_j = V_j \cdot \rho_j \cdot C_j \quad (\text{II.7})$$

yaza bilərik. Burada V_j - yuxarı fazanın həcmi, ρ_j - fazanın sıxlığı, C_j - isə P- polimerinin yuxarı fazada faizlərlə konsentrasiyasıdır. Analoji olaraq

$$m_a = V_a \cdot \rho_a \cdot C_a \quad (\text{II.8})$$

olduğundan (V_a - aşağı fazanın həcmi, ρ_a - sıxlığı, C_a - isə P-polimerinin aşağı fazadakı konsentrasiyasıdır)

$$100 m_0 = (V_a \cdot \rho_a + V_j \cdot \rho_j) \cdot C_0 \quad (\text{II.9})$$

olar. Burada C_0 - P-polimerinin faizlərlə ümumi konsentrasiyasıdır. (II.8) və (II.9) ifadələrini (II.6)-da yazsaq

$$V_j \cdot \rho_j \cdot C_j + V_a \cdot \rho_a \cdot C_a = (V_j \cdot \rho_j + V_a \cdot \rho_a) C_0 \quad (\text{II.10})$$

və ya

$$\frac{V_j \cdot \rho_j}{V_a \cdot \rho_a} = \frac{C_a - C_0}{C_0 - C_j} \quad (\text{II.11})$$

alırıq.

Hal diaqramından görünür ki,

$$\frac{C_a - C_0}{C_0 - C_j} = \frac{AB}{AC} \quad (\text{II.12})$$

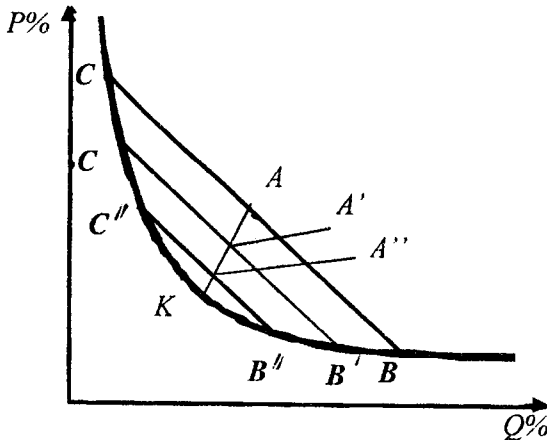
ona görə də

$$\frac{V_j \cdot \rho_j}{V_a \cdot \rho_a} = \frac{AB}{AC} \quad (\text{II.13})$$

olur. Buradan

$$\frac{V_j}{V_a} = \frac{\rho_a}{\rho_j} \cdot \frac{AB}{AC} \quad (\text{II.14})$$

yaza bilərik. Fazaların sıxlıqları bir-birinə çox yaxın olduğundan (onların qiyməti 1÷1,1 arasında dəyişir) fazaların həcmələri nisbəti birləşdirici xəttin üzərində olan AB və AC

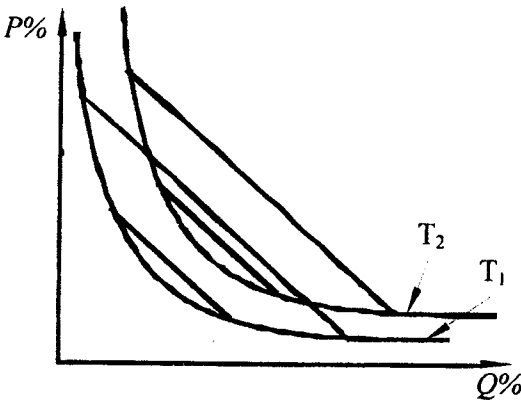


Şəkil II.4

məsafələrinə görə hesablanı bilər.

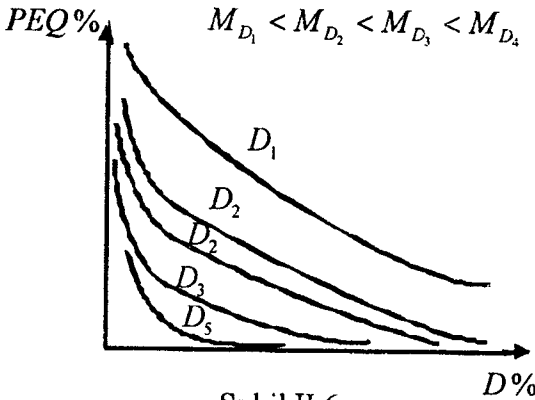
$$\frac{V_j}{V_a} \approx \frac{AB}{AC} \quad (\text{II.15})$$

Şəkil II.4-dən görüldüyü kimi, sistemin fazalarının tərkibləri K-nöqtəsinə yaxınlaşdıqca onların fərqi azalır və K-nöqtəsində onların həcmi və tərkibləri bərabər olur. Bu nöqtə böhran nöqtəsi adlanır. Sistemin ümumi tərkibini böhran nöqtəsindən çox cüzi yuxarı və aşağı dəyişməsi bir fazalı sistemdən iki fazalı sistemə keçməyə uyğun gəlir (bu zaman onların həcmi praktiki olaraq dəyişmir). Binodal əyrisində yerləşən bütün nöqtələr müəyyən mənada "böhran" nöqtələridir, yəni həmin nöqtələrdən aşağıda yerləşən nöqtələr bir fazalı sistemə, yuxarıda olan nöqtələr isə ikifazlı sistemə uyğun gəlir, lakin fazaların həcmi yalnız yeganə böhran nöqtəsində - K nöqtəsində bir-birinə bərabər olur. Böhran nöqtəsinin yaxınlığında iki fazalı sistemin xassələri sistemin ümumi konsentrasiyanın dəyişməsinə daha həssasdırlar.



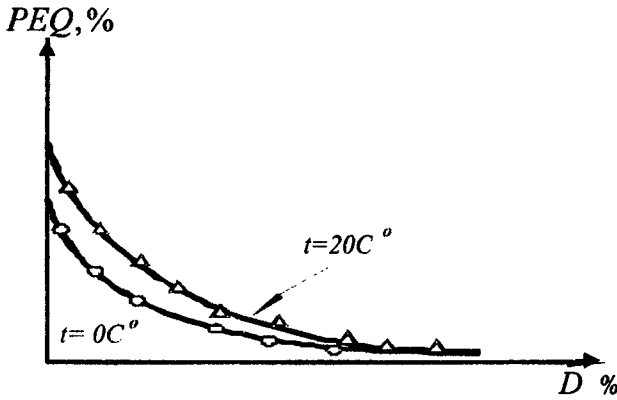
Şəkil II.5

Analoji hal sistemin temperaturunu dəyişdirdikdə də müşahidə olunur. Şəkil II.5-də müxtəlif temperaturalara uyğun binodallar verilmişdir. Göründüyü kimi, temperaturun müəyyən qədər dəyişməsi fazaların xassələrini böhran nöqtəsinə yaxın nöqtələrdə daha çox dəyişir, ona görə təcrübə apardıqda böhran nöqtələrinə yaxın nöqtələrin həssaslığı diqqətlə nəzərə alınmalıdır. İki fazalı polimer sistemlərin faza dioqramları bir sıra amillərdən asılıdır. Şəkil II.6-da dekstran-PEQ-su iki fazalı sistemlərin hal dioqramı göstərilmişdir. Faza dioqramı molyar kütləsi sabit olan polietilenqlikol və molyar kütləsi müxtəlif olan dekstranlar üçün qurulmuşdur. Şəkildən göründüyü kimi, dekstranın molyar kütləsi böyük olduqca sistemin fazalara ayrılması üçün daha kiçik konsentrasiyalar tələb olunur və binodallar daha assimetrik olurlar.



Şəkil II.6

Dekstran - PEQ-su sistemlərində PEQ-in molyar kütləsi sabit saxlanılmaqla müxtəlif miqdarda oksipropil qruplar olan dekstranlarla ($M_d=500$) ikifazlı sistemlərin tədqiqi göstərmişdir ki, dekstranda hidrofob qrupların sayı çox olduqda polimerin polietilenqlikolla uyurlaşması artır.



Şəkil II.7

İkifazlı polimer sistemlərinin binodal əyriləri sistemin temperaturundan asılıdır. Şəkil II.7-də PEQ-600-D48 sistemləri üçün müxtəlif temperaturlarda (0°C və 20°C) hal diaqramları göstərilmişdir. Göründüyü kimi, $t=0^{\circ}\text{C}$ -dəki binodal əyrisi koordinat başlanğıcına daha yaxındır, yəni t -nin kiçik qiymətində sistem konsentrasiyanın daha kiçik qiymətində fazalara ayrılır. Müxtəlif ikifazlı polimer sistemlərində fazalara ayrılma müddəti də müxtəlif olur. Fazalara ayrılma müddəti onların özlülüklerinden, sıxlıqları fərfindən və s. parametrlərdən asılıdır. Müxtəlif sistemlər üçün fazalara ayrılma müddətləri (τ) cədvəl II.2-də verilmişdir.

Sistem	(τ)
Dekstran- polietilenqlikol	5÷15 dəq
Duz- polietilenqlikol	5÷60 dəq
Dekstran-sulfat-PEQ	5÷60 dəq
Dekstran-metilselluloza	1÷12 saat
Dekstran-sulfat- polivinilsirt	0,5÷6 saat
Dekstran-sulfat- oksipropil dekstran	0,5÷6saat

Əgər sistemi əmələ gətirən fazaların özlülükləri eynidirsə fazalara ayrılma müddəti onların həcmlərinin nisbətindən asılı olur. İkifazalı polimer sistemlərində fazaəmələgətirən polimerlər yüklü deyillərsə sistemə daxil edilən duzların təsiri çox zəif olur. Lakin sistemdə polielektrolit olarsa duzların təsiri çox böyük olur. Məsələn, polietilenqlikol-dekstran sulfat-su sistemində duzların təsiri effektiv kationların aşağıdakı sıra boyu artır.

$Li^+ < NH_4^+ < Na^+ < K^+$ (duzların hamısı xloridlərdir). Bəzi hallarda duzların konsentrasiyasının müəyyən qiymətlərində ikifazalı sistemin əmələgəlməsi üçün polietilenqlikol lazım olmur, dekstran sulfat-duz-su ikifazalı sistem əmələ gətirirlər.

Təcrübələr göstərir ki, sistemi əmələ gətirən polimerlər polidispedirlərsə onda böhran nöqtəsindən uzaqlarda fazalara ayrılma prosesi, yəni homogen fazadan heterogen fazaya keçid kəskin olur. Lakin sistemin böhran nöqtəyə yaxın tərkibində monodispers polimerdə olduğu kimi fazalara ayrılma kəskin olur. Çünki bu tərkibdə fazaların həcmi bərabər olur və fraksiya ayrılma baş vermir. Bəzən polidispers polimerlərdən təşkil olunmuş sistemlər ikidən çox fazalara ayrılırlar.

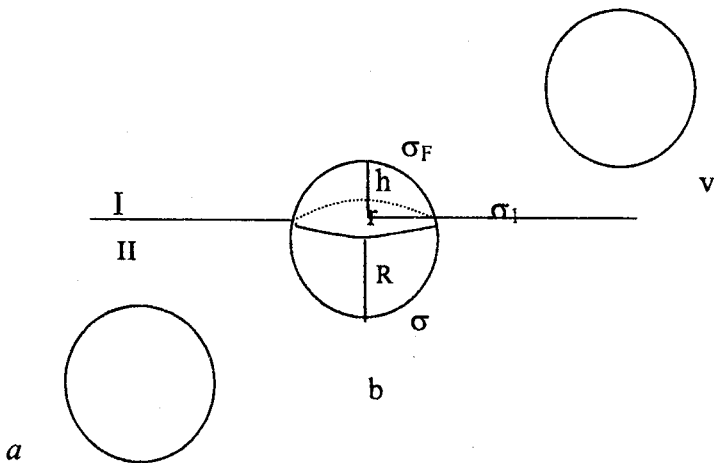
III FƏSİL. MADDƏLƏRİN İKİFAZALI SİSTEMDƏ PAYLANMASI

§ III.1. Broun hərəkəti və səth qüvvələrinin paylanmaya təsiri. Nəzəriyyə

Maddələrin hissəciklərinin ikifazalı sistemlərdə paylanmasının xarakteri iki bir-birinin əksinə olan proseslə müəyyən olunur. Onlardan biri hissəciklərin broun hərəkəti adlanan və nizamsız paylanmanı əks etdirən istilik hərəkətidir. Digəri isə hissəcikləri onların enerjiləri az olan fazaya yığmağa çalışan səthi qüvvələrdir. Əgər hissəciyi bir fazadan (I fazadan) ikinci fazaya (II fazaya) köçürmək üçün bu qüvvələrə qarşı görülən iş ΔE olarsa, onda broun hərəkəti nəzəriyyəsinə görə [104,105]

$$\frac{C_2}{C_1} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (\text{III.1})$$

olar. Burada C_1 və C_2 hissəciklərin uyğun olaraq I və II fazalarda konsentrasiyalarıdır, k – Bolsman sabiti, T – mütləq temperaturdur. Bircinsli səthə malik olan sferik hissəciklər üçün ΔE -nin qiyməti qravitasiya qüvvələri nəzərə alınmamaqla hesablanmışdır. Hissəciyin vahid səthinə düşən sərbəst enerjini (səthi gərilməni) σ (erq/sm²) işarə etsək, onda S səthi $\sigma \cdot S$ sərbəst enerjiyə malik olar. Bu enerji səth formalaşanda səth tərəfindən udulur, səth dağılanda isə ayrılır. İkifazalı maye sistemdə hissəciyin sərbəst səth enerjisinin qiyməti onun fazalarda necə yerləşməsindən asılıdır. Burada üç tip səth ola bilər (şəkil III.1)



Şəkil III.1

- 1) İki maye fazanı bir-birindən ayıran səth (səthi gərilmə əmsalı σ_{12})
- 2) I fazada hissəciklə mayeni ayıran səth (səthi gərilmə əmsalı σ_{F1})
- 3) II fazada hissəciklə mayeni ayıran səth (səthi gərilmə əmsalı σ_{F2})

Əgər hissəcik tam II fazada olarsa onun sərbəst səth enerjisinin (G_2) qiyməti

$$G_2 = 4\pi R^2 \sigma_{F_2} \quad (\text{III.2})$$

olar.

Tutaq ki, hissəcik şaquli olaraq I faza istiqamətində yuxarı qalxır. Əgər hissəcik birinci fazaya tam keçməyibsə və h hündürlüyü qədər daxil olubsa (şəkildə b vəziyyəti) onda hissəciklə birinci faza arasında sahəsi $2\pi Rh$ olan yeni səth yaranır. Bu hissəciyin səth enerjisini $2\pi Rh \cdot \sigma_{F1}$ erq qədər artırır. Eyni zamanda hissəciklə ikinci faza arasında olan səth

$2\pi Rh$ qədər azalır və bu da hissəciyin səth sərbəst enerjisinin qiymətini $2\pi Rh \cdot \sigma_{F_2}$ *erq* qədər azaldır. Bundan başqa iki maye fazanı bir-birindən ayıran səth πr^2 qədər azalır. Bu işə sistemin sərbəst səth enerjisini $\pi r^2 \sigma_{12}$ *erq* qədər azaldır. Beləliklə, b vəziyyətində (şəkil III.1) hissəciyin səthi qüvvələrlə qarşılıqlı potensial enerjisi G_h

$$G_h = 4\pi R^2 \sigma_{F_2} + 2\pi Rh \sigma_{F_1} - 2\pi Rh \sigma_{F_2} - \pi r^2 \sigma_{12} \quad (\text{III.3})$$

olar. Lakin

$$r^2 = h(2R - h) \quad (\text{III.4})$$

olduğunu nəzərə alsaq

$$G_h = \pi \left[2Rh(\sigma_{F_1} - \sigma_{F_2} - \sigma_{12}) + h^2 \sigma_{12} \right] + 4\pi R^2 \sigma_{F_2} \quad (\text{III.5})$$

şəklinə düşər.

Hissəcik tamamilə birinci fazaya keçdikdə, yəni $h > 2R$ olduqda onun sərbəst səthi enerjisi

$$G_1 = 4\pi R^2 \sigma_{F_1} \quad (\text{III.6})$$

olar. (III.5) ifadəsini diferensiallasaq

$$\frac{dG_h}{dh} = \pi \left[2R(\sigma_{F_1} - \sigma_{F_2} - \sigma_{12}) + 2h\sigma_{12} \right] \quad (\text{III.7})$$

və (III.7) ifadəsini h -a görə yenidən diferensiallasaq

$$\frac{d^2 G_h}{dh^2} = 2\pi \sigma_{12} \quad (\text{III.8})$$

alarıq. (III.7) və (III.8) tənliklərindən görünür ki, h -in minimum qiyməti

$$h_{\min} = R \left(1 - \frac{\sigma_{F1} - \sigma_{F2}}{\sigma_{12}} \right) \quad (\text{III.9})$$

ifadəsinə bərabərdir.

$0 < h_{\min} < 2R$ olduğundan G_h (III.9) ifadəsinin sağ tərəfinin qiyməti $0-2R$ arasında olur. Onda G_h -in minimum qiymət olması üçün

$$\left| \frac{\sigma_{F1} - \sigma_{F2}}{\sigma_{12}} \right| < 1 \quad (\text{III.10})$$

şerti ödənilməlidir.

Beləliklə, (III.10) şərti ödənildikdə ($G_h = G_h \min$) hissəciyin fazaları ayıran səthdəki vəziyyəti daha dayanıqlı olur. Əgər,

$$\left| \frac{\sigma_{F1} - \sigma_{F2}}{\sigma_{12}} \right| \geq 1 \quad (\text{III.11})$$

şerti ödənilirsə fazaların sərhəddində G_h minimum olmayacaq və hissəciyin ən dayanıqlı vəziyyəti onun fazaların ikisindən birində yerləşdiyi zaman alınacaqdır |106|. (III.5) tənliyinin sonrakı təhlili göstərdi ki, $G_h(h)$ asılılığını təsvir edən qrafiklər səthi nisbi gərilmə əmsalının qiymətlərindən asılı olaraq müxtəlif formalarda olacaqdır. Beş əsas hallar aşağıdakı şəkildə göstərilmişdir (Şəkil III.2). Birinci və ikinci hallarda (a, b) (III.11) şərti ödənilir və $(0-2R)$ intervalında h -in hər hansı qiymətində G_h minimum qiymət almır. Onda $\sigma_{F1} > \sigma_{F2}$ olarsa (şəkil III.2 a) hissəcik ikinci fazada minimum

enerjiyə malik olacaqdır. Hissəcik ikinci fazadan birinci fazaya keçdikdə sərbəst səth enerjisinin dəyişməsinə (III.6)-dan (III.2)-ni çıxmaqla təyin etmək olar.

$$G_1 - G_2 = 4\pi R^2 (\sigma_{F1} - \sigma_{F2}) \quad (\text{III.12})$$

Analoji olaraq, əgər $\sigma_{F1} < \sigma_{F2}$ (şəkil III.2 *b*) olarsa hissəcik minimum enerjiyə birinci fazada malik olacaq. Onda hissəcik birinci fazadan ikinci fazaya keçdikdə sərbəst enerjinin dəyişməsi

$$G_2 - G_1 = 4\pi R^2 (\sigma_{F2} - \sigma_{F1}) \quad (\text{III.13})$$

olar. Bütün qalan hallarda (şəkil III.2 *v*, *q*, *d*) hissəcik minimum enerjiyə iki fazanı ayıran sərhəddə malik olacaqdır. σ_{F1} və σ_{F2} -nin qiymətlərindən asılı olaraq hissəcik sərhəddə müxtəlif vəziyyətlərdə olacaqdır (*h* – müxtəlif qiymətlər olacaqdır). Əgər $\sigma_{F1} > \sigma_{F2}$ olarsa hissəcik şəkildə *v* vəziyyətində, əgər $\sigma_{F1} < \sigma_{F2}$ olarsa *q* vəziyyətində, əgər $\sigma_{F1} = \sigma_{F2}$ olduqda isə *d* vəziyyətində olacaqdır. Hissəcik bir fazadan digərinə keçdikdə sərbəst səth enerjilərinin dəyişməsi (III.12) və (III.13) tənlikləri ilə ifadə olunurlar. Hissəcik birinci fazadan fazaların sərhəddinə keçdikdə (enerjinin minimum olan vəziyyətə) enerjinin dəyişməsinə (III.9)-dan *h*-in minimum qiymətini (III.5)-də yerinə yazaraq və (III.6)-dan (III.5)-i çıxmaqla təyin etmək olar.

$$G_1 - (G_h)_{\min} = \frac{\pi R^2 (\sigma_{F2} - \sigma_{F1} - \sigma_{12})^2}{\sigma_{12}} \quad (\text{III.14})$$

Analoji olaraq bu fərqi hissəcik ikinci fazadan fazaların sərhəddinə keçdikdə də tapa bilərik:

$$G_2 - (G_h)_{\min} = \frac{\pi R^2 (\sigma_{F1} - \sigma_{F2} - \sigma_{12})^2}{\sigma_{12}} \quad (\text{III.15})$$

Əgər $\sigma_{F1} = \sigma_{F2}$ olarsa, onda hissəcik ixtiyari fazadan fazaların sərhəddinə keçdikdə səth sərbəst enerjisinin dəyişməsi

$$G_{1\text{ və } 2} - (G_h)_{\min} = \pi R^2 \sigma_{12} \quad (\text{III.16})$$

olar.

Eyni növ hissəciklərin iki faza arasında paylanması tapmaq üçün (III.16) düsturunu (III.1)-də yerinə yazmaq lazımdır. Onda

$$\frac{C_1}{C_2} = K = e^{-\frac{4\pi R^2 (\sigma_{F1} - \sigma_{F2})}{kT}} \quad (\text{III.17})$$

alarıq. Burada K – paylanma əmsəlidir.

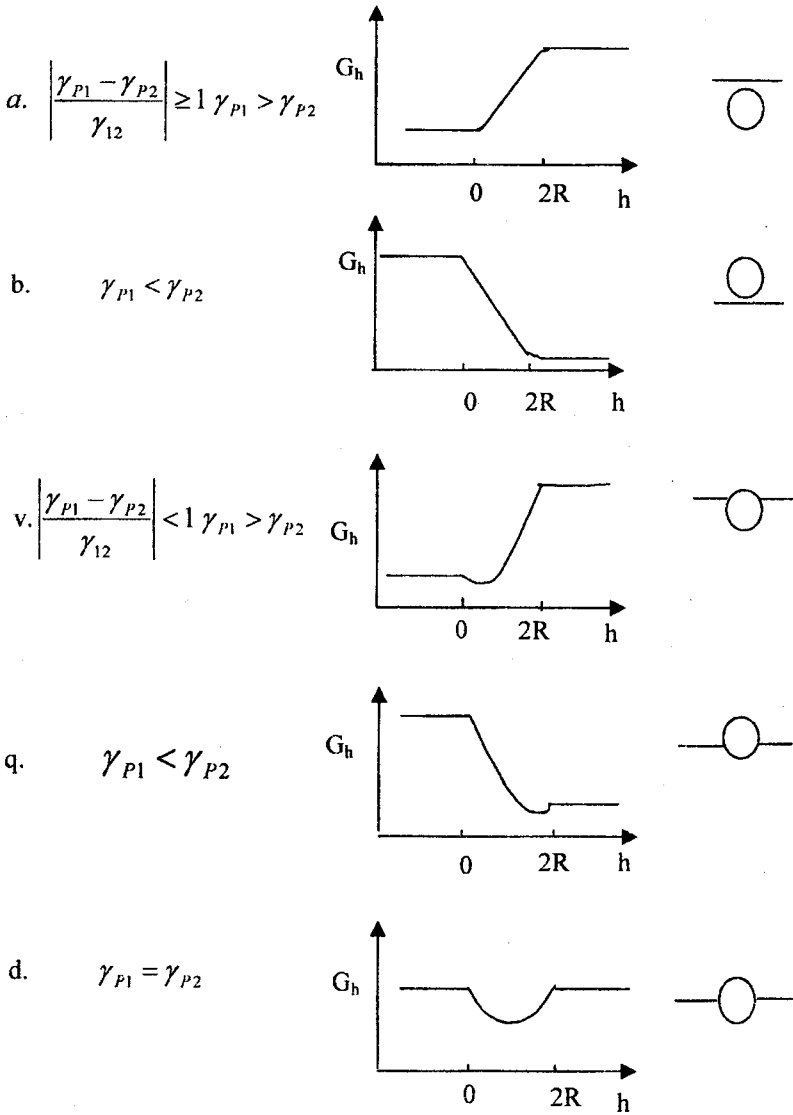
Ümumi halda hissəcik sferik formaya malik olmadığı halda (III.17)

$$K = e^{-\frac{S(\sigma_{F1} - \sigma_{F2})}{kT}} \quad (\text{III.18})$$

olur. S – hissəciyin səthinin sahəsidir.

(III.18) tənliyindən görünür ki, hissəciklərin ikifazalı sistemdə paylanması onların səthlərinin xassələrindən və sahələrindən kəskin asılıdır.

(III.17) ifadəsində $\sigma_{F1} - \sigma_{F2} = \text{const}$ olduğundan eyni səthi xassələri olan hissəciklərin ikifazalı sistemdə paylanma əmsalı yalnız hissəciyin səthinin sahəsindən asılıdır.



Şekil III.2

Bu halda

$$K = e^{\frac{A\lambda}{kT}} \quad (\text{III.19})$$

olar. Burada $\lambda = -(\sigma_{F1} - \sigma_{F2})$.

Bu tənlik əvvəlki fəsildəki

$$K = e^{\frac{M\lambda}{kT}} \quad (\text{III.20})$$

tənliyinin analoqudur. Brenstey |107| göstərmişdir ki, böyük və sferik formaya yaxın olan molekullar üçün (III.20)-də molekul kütləsini hissəciyin səthinin sahəsi ilə əvəz etmək olar.

(III.18) ifadəsindən görünür ki, paylanma əmsali hissəciyin səthinin sahəsi artdıqca arta da bilər ($\sigma_{F1} < \sigma_{F2}$), azala da bilər ($\sigma_{F1} > \sigma_{F2}$). Beləliklə, əgər bir növ hissəciklər üçün $\sigma_{F1} < \sigma_{F2}$ olarsa, onda ölçüləri böyük olan hissəciklər daha çox aralanıb fazalarda qeyri-bərabər paylanacaqlar. İkifazlı sistemlər molekulyar kütləsi böyük olan hissəcikləri daha yaxşı aralaya (ayıra) bilirlər.

Hissəciklərin fazaların biri ilə onun digər faza ilə sərhəddində enerjinin minimumuna cavab verən hal üçün paylanmasını xarakterizə edən ifadə almaq üçün hissəciklərin enerjilər fərqi (III.15) qiymətini (III.1)-də yazsaq

$$\frac{C_{\min}}{C_1} = e^{\frac{\pi R^2 (\sigma_{F2} - \sigma_{F1} - \sigma_{12})^2}{\sigma_{12} kT}} \quad (\text{III.21})$$

alarıq. Burada C_{\min} – fazaları ayıran nazik təbəqənin 1 sm^3 -da olan hissəciklərin sayı, C_1 – birinci fazanın 1 ml -də olan hissəciklərin sayıdır. Xüsusi halda $\sigma_{F1} = \sigma_{F2}$ olarsa adsorbsiya

$$\frac{a_{\min}}{C} = e^{\frac{\pi R^2 \sigma_{12}}{kT}} \quad (\text{III.22})$$

tənliyi ilə təsvir olunur. Burada C – hissəciklərin I və II fazalardakı konsentrasiyası, a – sərhəd səthinin 1 sm^3 -də hissəciklərin sayıdır.

$h=0$ ilə $h=2R$ arasında qalan bütün hissəcikləri sərhəd səthində adsorbsiya olunmuş hesab etmək olar və onların sayını (a) göstərilən məsafə intervalında olan bütün hissəcikləri toplamaqla tapmaq olar.

Beləliklə belə nəticəyə gəlmək olar ki; a) verilmiş fazada səthi gərilmə əmsalı sabit olan müxtəlif hissəciklərin ($\sigma_{F1} = \text{const}$, $\sigma_{F2} = \text{const}$, $\sigma_{12} = \text{const}$) radiusları böyük olduqca səthə adsorbsiya olmaları daha çox meylli olurlar; b) müxtəlif ikifazalı sistemlərdə eyni paylanma əmsalına malik olan hissəcik ($R = \text{const}$, $\sigma_{F1} = \text{const}$, $\sigma_{F2} = \text{const}$), σ_{12} böyük olduqca səthdə daha çox adsorbsiya olunur.

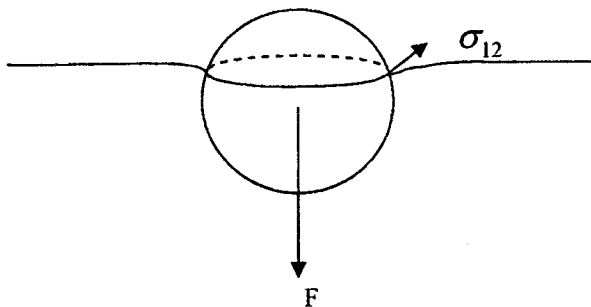
Xüsusi halda, $\sigma_{F1} = \sigma_{F2}$ olduqda (III.22)-yə görə hissəciyin fazalarda və onların sərhəddində paylanması onun radiusu və maye-maye sərhəddindəki səthi gərilmə əmsalı (σ_{12}) ilə müəyyən olunur. Beləliklə təbiətindən asılı olmayaraq istənilən hissəciklər hər iki fazaya eyni dərəcədə hərisdirlərsə ($k=1$) fazalar arasındakı sərhəd səthinə yığışmağa çalışırlar. Elə buna görədir ki, kiçikmolekullu fazalara eyni dərəcədə hərisliyi olan molekulları, məsələn zülalları ayırmaq həmişə çətinlik törədir. Zülalların ölçüləri və σ_{12} -nin qiymətləri o qədər böyükdür ki, hər iki fazaya eyni hərisliyi olan zülal molekulları praktiki olaraq fazaların sərhəddinə

toplaşrlar. Radiusu 3 mm olan hissəciyin fazaların sərhəddinin səthi gərilmə əmsalı 1 erq/sm² ($t = 20^{\circ}C$) olan ikifazlı sistemdə paylanma əmsalı a_{\min}/C təqribən 10^3 bərabər olur. Bu qiymətlər subutanol ikifazlı sistemdə molekulyar kütləsi 100000 olan zülal molekuluna uyğundur və makromolekulunun ölçüsü artdıqca bu kəmiyyət daha böyük olur.

§ III.2. Paylanma əmsalına təsir edən amillər

a) Ağırliq qüvvəsinin təsiri.

Əgər hissəciyin sıxlığı fazaların sıxlığından böyük olarsa hissəcik ağırliq qüvvəsinin (F) təsiri ilə aşağı düşməyə çalışacaqdır. Bu proses hissəciyin ölçüsündən və sıxlığından və fazaların sıxlıqlarından asılı olur. Bu qüvvəyə qarşı σ_{12} vektorunun şaquli toplanından və fazaları ayıran sərhəd müstəvisinin hissəcikdə kəsdiyi en kəsiyinin çevrəsinin uzunluğundan asılı yuxarıya yönəlmiş qüvvə təsir edir (şəkil III.3)



Şəkil III.3

Əgər bu qüvvə ağırlıq qüvvəsindən böyük olarsa hissəcik fazaları ayıran səthdə qalacaqdır. Bu qüvvəni təqribi qiymətləndirmişlər $|107|$. Tutaq ki, radiusu 1 mkm, sıxlığı $1,3 \text{ q/sm}^3$ olan sferik hissəcik səthi gərilmə əmsalı

$\sigma_{12} = 0,001 \frac{\text{din}}{\text{sm}}$ olan ikifazlı sistemin sərhəddində

yerləşdirilmişdir. Tutaq ki, hissəcik ilə fazaları ayıran səthin kontakt dairəsinin diametri hissəciyin diametrinə bərabərdir. Sadəlik üçün hər iki fazanın sıxlığını bərabər götürsək hissəciyə təsir edən aşağı yönəlmiş ağırlıq qüvvəsinin qiyməti

$$F = g \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot 10^{-12} \cdot 0,3 \text{ din} \text{ olar. Burada } g = 981 \frac{\text{sm}}{\text{san}^2} \text{ -dir.}$$

Verilmiş şərtlər daxilində hissəciyə təsir edən yuxarı yönəlmiş qüvvə isə $0,001 \cdot 2 \cdot \pi \cdot 10^{-4} \text{ din}$ qiymətini alır.

Beləliklə, belə nəticəyə gəlmək olar ki, verilmiş halda ağırlıq qüvvəsi çox kiçikdir və ona görə hissəcik sərhəd səthində qalacaqdır. Lakin bəzi hallarda sərhəd səthi çoxlu sayda hissəciklərlə dolu olduqda, orada bir neçə lay hissəciklər yığılır və bu halda ağırlıq qüvvəsinin təsiri ilə hissəciklər aşağı düşə bilirlər.

b) Paylanma əmsalı və aktivlik.

Əgər iki faza tarazlıqdadırlarsa i -ci komponentin kimyəvi potensiallarının hər iki fazadakı qiymətləri bir-birinə bərabər olur.

$$\mu_{i,1} = \mu_{i,2} \quad (\text{III.23})$$

1 və 2 indeksləri uyğun olaraq I (yuxarı) və II (aşağı) fazaları xarakterizə edir. Hər iki faza üçün eyni standart hal (μ_i^0) seçək

$$\mu_i^0 + RT \ln f_{i,1} C_{i,1} = \mu_i^0 + RT \ln f_{i,2} \cdot C_{i,2} \quad (\text{III.24})$$

yaza bilərik. Burada C - molyar konsentrasiya, f – aktivlik əmsəlidir. Beləliklə, (III.24)-dən

$$\frac{C_{i,1}}{C_{i,2}} = \frac{f_{i,2}}{f_{i,1}} = K \quad (\text{III.25})$$

alırıq. K - paylanma əmsəlidir.

Verilmiş standart hal üçün paylanma əmsalı fazalarda aktivliklərin nisbəti ilə tərs mütənəsb olur.

v) *Paylanma potensialı. Donnan effekti.*

Tədqiq olunan hissəciklər və ya makromolekullar elektrik yükü daşıyırlarsa, onlar fazalarda başqa cür paylanırlar və fazalar arasında potensiallar fərqi meydana çıxır. Bu Donnan effektidir [107], [108]. Belə effektlər özünü, məsələn, yüklənmiş makromolekul məhlullarını duzların suda məhlullarından membran vasitəsilə ayırdıqda özünü biruzə verir. Bu ona görə baş verir ki, membran kiçik ölçülü ionları buraxdığı halda, böyük ölçülü makroionları buraxmır. Bu effekt zülalların osmotik təzyiqlərini ölçdükdə müşahidə olunur [108].

Yüklənmiş molekullar olan ikifazlı sistemlərdə tarazlıq o vaxt yaranır ki, i -ci komponentin hər iki fazada elektrokimyəvi potensialları (φ_i) bərabər olsun.

$$\varphi_i = \mu_i + FzU \quad (\text{III.26})$$

Burada F – Faradey ədədi, z – molekulun tam yükü, U – fazanın elektrik potensialıdır.

Beləliklə, tarazlıqda

$$\mu_i^0 + RT \ln f_{i,1} C_{i,1} + Fz_i U_1 = \mu_i^0 + RT \ln f_{i,2} C_{i,2} + Fz_i U_2 \quad (\text{III.27})$$

olur.

(III.27) tənliyini həll etsək

$$\ln K_i^* = \ln \frac{C_{i,1}}{C_{i,2}} = \ln \frac{f_{i,2}}{f_{i,1}} + \frac{Fz_i(U_2 - U_1)}{RT} \quad (\text{III.28})$$

və ya

$$\ln K_i^* = \ln K_i + \frac{Fz_i(U_2 - U_1)}{RT} \quad (\text{III.29})$$

alarıq. Burada K - fazalar arasında potensiallar fərqi olmadıqda K^* isə potensiallar fərqi olduğu hallardakı paylanma əmsəlidir.

İndi isə $A_{z^+} B_{z^-}$ - duzunun məhluluna baxaq. Duz məhlulda A^{z^+} müsbət ionuna və B^{z^-} -ionuna dissosiasiya edir. (III.29)-a görə müsbət ion üçün

$$\ln K_{A^{z^+}}^* = \ln K_{A^{z^+}} + \frac{F \cdot Z^+ (U_2 - U_1)}{RT} \quad (\text{III.30})$$

mənfi ion üçün isə

$$\ln K_{B^{z^-}}^* = \ln K_{B^{z^-}} - \frac{F \cdot Z^- (U_2 - U_1)}{RT} \quad (\text{III.31})$$

alarıq.

Hər iki fazanın elektroneytrallıq şərtinə görə

$$Z^+ C_{A^{z^+},1} = Z^- C_{B^{z^-},1} \quad (\text{III.32})$$

və

$$Z^+ C_{A^{z^+},2} = Z^- C_{B^{z^-},2} \quad (\text{III.33})$$

şərtləri ödənilməlidir. Bu isə o deməkdir ki,

$$\frac{C_{A^{Z^+,1}}}{C_{A^{Z^+,2}}} = \frac{C_{B^{Z^-,1}}}{C_{B^{Z^-,2}}} \quad (\text{III.34})$$

yəni

$$K^*_{A^{Z^+}} = K^*_{B^{Z^-}} = K^*_{A^{Z^-} B^{Z^+}} \quad (\text{III.35})$$

(III.29), (III.30) və (III.33)-dən

$$\ln K^*_{A^{Z^-} B^{Z^+}} = \frac{\ln \left[\left(K_{A^{Z^+}} \right)^{Z^-} \cdot \left(K_{B^{Z^-}} \right)^{Z^+} \right]}{Z^+ + Z^-} \quad (\text{III.36})$$

alırıq.

Bu halda uzun paylanma əmsalı

$$K^*_{A^{Z^-} B^{Z^+}} = \left[\left(K_{A^{Z^+}} \right)^{Z^-} \cdot \left(K_{B^{Z^-}} \right)^{Z^+} \right]^{\frac{1}{Z^+ + Z^-}} \quad (\text{III.37})$$

Məsələn, NaCl duzu üçün

$$K^*_{NaCl} = \left[K_{Na^+} \cdot K_{Cl^-} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.38})$$

Na₂SO₄ duzu üçün

$$K^*_{Na_2Cl_4} = \left[K_{Na^+}^2 \cdot K_{SO_4^{2-}} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{III.39})$$

alırıq.

Fazalar arasındakı potensiallar fərqi üçün

$$U_2 - U_1 = \frac{RT}{Z^+ F} \ln \frac{K^*}{K_{A^{Z^+}}} \quad (\text{III.40})$$

və ya

$$U_1 - U_2 = \frac{RT}{Z^- F} \ln \frac{K^*}{K_{B^{Z^-}}} \quad (\text{III.41})$$

alırıq.

(III.41)-dən görünür ki, fazalar arasında potensial fərqi yalnız eyni bir duzun ionlarının fazalara hərisliyi müxtəlif olsunlar $(K_{A^{Z^+}} \neq K_{B^{Z^-}})$, başqa sözlə hər bir ion üçün fazalardakı aktivliklərinin nisbəti müxtəlif olsun (III.25), fazalar arasındakı potenciallar fərqi duzun ionlarının yüklərinin cəmi artdıqca azalar (III.41). Bu potenciallar fərqi paylanma potensialı adlanır |109|.

Tutaq ki, ikifazalı sistemdə ya zülal, ya da nuklein turşusu və duz paylanır. Polielektroliti A_2P ilə işarə edək və tutaq bu polielektrolit Z ionuna (A^+) və P^{Z-} ionuna dissosiasiya edir. Tutaq ki, sistemdə olan A^+B^- duzu A^+ və B^- ionlarına parçalanır.

Fazalar arasındakı tarazlıq şərtinə görə

$$\ln K_{P^{Z-}}^* = \ln K_{P^{Z-}} - \frac{FZ^-}{RT} (U_2 - U_1) \quad (\text{III.42})$$

A^+ -ionu üçün

$$\ln K_{A^+}^* = \ln K_{A^+} + \frac{F}{RT} (U_2 - U_1) \quad (\text{III.43})$$

və B^- -ionu üçün

$$\ln K_{B^-}^* = \ln K_{B^-} - \frac{F}{RT} (U_2 - U_1) \quad (\text{III.44})$$

yazmaq olar.

Hər bir fazada elektroneytrallıq şərtinə görə yazıla bilər.

$$C_{A^+,1} = C_{B^-,1} + Z^- C_{p^{z^-,1}} \quad (\text{III.45})$$

$$C_{A^+,2} = C_{B^-,2} + Z^- C_{p^{z^-,2}} \quad (\text{III.46})$$

Əgər sistemdə AB duzu çoxdursa $(C_{AB} \gg Z^- C_{p^{z^-}})$, $Z^- C_{p^{z^-}}$ hədlərini atmaq olar. Onda (III.45) və (III.46) ifadələri

$$\begin{aligned} \text{və} \quad C_{A^+,1} &= C_{B^-,1} \\ C_{A^+,2} &= C_{B^-,2} \end{aligned} \quad (\text{III.47})$$

kimi yazıla bilər.

Belə olan halda fazalar arasındakı potensiallar fərqi

$$U_2 - U_1 = \frac{RT}{2F} \ln \frac{K_{B^-}}{K_{A^+}} \quad (\text{III.48})$$

kimi təyin olunur. $(U_2 - U_1)$ -in (III.48) qiymətini (III.42)-də yerinə yazsaq

$$\ln K_{p^{z^-}}^* = \ln K_{p^{z^-}} + \frac{Z}{2} \ln \frac{K_{A^+}}{K_{B^-}} \quad (\text{III.49})$$

alırıq.

Beləliklə, (III.49)-dən görünür ki, polielektrolitin paylanma əmsalı kiçik ionların paylanma əmsalından kəskin asılıdır. İonların müxtəlif fazalara hərislikləri müxtəlif olarlarsa, $(K_{B^-} / K_{A^+} \neq 1)$ polielektrolitin paylanma əmsalı

yaranan potensiallar fərqi asılı olacaqdır. Polielektrolitin yükü böyük olduqda $(Z^- \square)$ bu effekt $(U_2 - U_1)$ -in kiçik qiymətlərində belə böyük olacaqdır. Xüsusi halda, A və B ionları fazalarda bərabər paylandıqda $U_1 - U_2 = 0$ olur və polielektrolit üçün $K_{p^{z^-}}^* = K_{p^{z^-}}$ olur.

Digər kənar hala – polielektrolit duz sistemi paylandıqda polielektrolitin miqdarı duzun miqdarına nisbətən daha çox olan hala baxaq $(Z^- C_{p^{z^-}} \square C_{A^+ B^-})$. Belə halda (III.32) və (III.33) ifadələri

$$C_{A^+,1} = Z^- \cdot C_{p^{z^-,1}} \quad (III.50)$$

$$C_{A^+,2} = Z^- C_{p^{z^-,2}} \quad (III.51)$$

(III.50) və (III.51) ifadələrindən istifadə etsək $\ln K_{p^{z^-}}^*$ üçün

$$\ln K_{p^{z^-}}^* = \frac{\ln K_{p^{z^-}}}{1 + Z^-} \quad (III.52)$$

qiymətini alarıq. Nəticədə zülalın molekulunun yükü artdıqca $\ln K^*$ azalır (K^* - vahidə yaxınlaşır).

IV FƏSİL. SU-POLİMER İKİFAZALI SİSTEMLƏR

§ IV.1. Su-polimer ikifazalı sistemlər

Albertson [110] tərəfindən işlənib hazırlanmış su-polimer ikifazalı sistemlər suda həll və bir-biri ilə uyuşmayan iki polimerin müəyyən konsentrasiyalı qarışığından əmələ gəlir. Belə sistemlərin hər iki fazası su ilə zəngin olur (80÷90%) və ona görə də bioloji obyektlərin (zülallar, nuklein turşuları, viruslar, hüceyrə və s.) tədqiqi üçün çox əlverişlidir. Sistemin fazaları polimer tərkibi ilə fərqlənir (III fəsil) və hər faza hər hansı polimerlə zəngin olur. Bu fazalara fizioloji şərait yaratmaq üçün müxtəlif qeyri-üzvi duzlar daxil edilə bilər. Bioloji obyektlərin su-polimer ikifazalı sistemdə paylanması xarakterzə edən paylanma əmsalı (K) paylanma şəraitindən (mühitin Ph -ı, sistemin ion və polimer tərkibi temperatur və s.) və obyektin fərdi xüsusiyyətlərindən asılıdır. Bir-biri ilə qarşılıqlı təsirdə olmayan maddələr ikifazalı sistemdə qeyri-asılı paylanırlar. Bu xüsusiyyətinə görə su-polimer ikifazalı sistemlərdə paylanma metodu biopolimerlərin fraksiyalara ayrılmasında, təmizlənməsində preparativ metod kimi geniş istifadə olunur [111].

Xarakteristikaları ən çox tədqiq olunmuş su-polimer ikifazalı sistemlərdən molekulyar kütləsi $5 \cdot 10^5$ olan dekstran və molekulyar kütləsi 6000 olan polietilenqlikol, dekstran ($5 \cdot 10^3$) – PEQ ($6 \cdot 10^3$), fikol ($4 \cdot 10^3$) – dekstran ($40-7701 \cdot 10^3$) kimi polimer cütləri məhlulları qarışıqlarından ibarət olan sistemləri göstərmək olar [109-111].

Preparativ məqsədlər üçün adətən dekstran ($500 \cdot 10^3$) – PEQ – (6000) – su ikifazalı sistem istifadə olunur. Bu sistemin fazalara ayrılma sürətinin böyük olması, fazaların kiçik optik sıxlığa malik olmaları, fazalarda suyun miqdarının çoxluğu

(□ 90%) kimi bir sıra üstünlüklərini göstərmək olar. Analitik məqsəd üçün – təbii birləşmələrin və bioloji hissəciklərin nisbi hidrofobluqlarını tədqiq etmək üçün isə dekstran-40 və ya dekstran-70 və fikoldan təşkil olunmuş su-polimer ikifazalı sistemdən geniş istifadə olunur [113, 114]. Fikol-dekstran-40 və dekstran-70 – su sistemini işləyib hazırlanmış Muxoyevaya [115] görə biopolimerlər bu sistemdə paylandıqda heç bir konformasiya dəyişikliklərinə məruz qalmırlar.

Fikol – dekstran (40,70) – su ikifazalı sistemin daha bir üstünlüyü ondan ibarətdir ki, müxtəlif faza əmələ gətirən polimerlərdən təşkil olunmuş bu növ sistemlərdə paylanan maddələrin paylanma əmsallarını müqayisə etməyə imkan verir. Zaslavski [116] göstərmişdir ki, maddələrin fikol-dekstran-40 və fikol-dekstran-70 ikifazalı sistemlərdə paylanma əmsalları həlledicilərin

$$\ln K_i = a_i \ln K_0 + b_i \quad (\text{IV.1})$$

regressiv tənliyi ilə təsvir olunurlar. Burada K_0 - maddənin standart seçilmiş ikifazalı sistemdə paylanma əmsalı, K_i - həmin maddənin i -ci sistemdə paylanma əmsalı, a_i və b_i sabitlərdir.

a_i -kəmiyyəti ikifazalı sistemin fazalarının hidrofob xassələrinin fərqiəni əks etdirir:

$$a_i = \frac{\Delta G_i^{CH_2}}{\Delta G_0^{CH_2}} \quad (\text{IV.2})$$

Burada $\Delta G_i^{CH_2}$ - i -ci ikifazalı sistemdə CH_2 qrupunun bir fazadan digər fazaya keçməsi üçün lazım olan sərbəst enerji, $\Delta G_0^{CH_2}$ isə müqayisə olunan sistemdə həmin keçid enerjisidir.

(IV.1) tənliyindəki b_i əmsalı müqayisə olunan ikifazalı sistemlərdə maddələrin bir fazadan digərinə keçdiyi zaman onun polyar qruplarının (hidrofil qruplarının) hidrostasiya enerjilərinin dəyişmələrinin fərqi xarakterizə edir [61,116] və paylanan maddələrin təbiətindən asılıdır. Zülalların, polinukleotidlərin, amin turşularının paylanmalarını müqayisə etdikdə b_i parametrinin sabit qalması [115] paylanan maddələrin fazaəmələgətirən polimerlərlə qarşılıqlı təsirdə olmadıqlarını göstərir. Ona görə də [114]-də paylanma əmsalının paylanan maddənin ikifazalı sistemin fazalarındakı su əhatəsi (mühit) ilə qarşılıqlı təsirlərinin fərqi xarakterizə etməsi haqqında irəli sürülən fikirlər tamamilə inandırıcıdır.

İkifazalı su-polimer sistemlərinin fazalarının su mühitinin xassələrinin fərqli olması onların polimer və ion tərkibinin müxtəlifliyinin bir başa nəticəsidir [113]. Bu fikir ilk dəfə Albertson [111] tərəfindən söylənilmiş və göstərilən fərq təqribi olaraq kəmiyyətə qiymətləndirilmişdir [117]. İkifazalı su-polimer sistemlərində fazaların hidrofobluqları arasındakı fərq metilen qrupunun fazalararası keçidi üçün lazım olan sərbəst Gibbs enerjisi ilə (ΔG^{CH_2}) xarakterizə olunmuşdur və göstərilmişdir ki, bu parametr ikifazalı sistemdə olan qeyri-üzvi duzların təbiətindən və konsentrasiyasından asılıdır. Fazaların nisbi hidrofobluqlarının fərqi ikifazalı fikol-dekstran (40) və fikol-dekstran (70) sistemləri üçün tədqiq edilmişdir [113, 116, 118] və göstərilmişdir ki, fikolla zəngin olan faza dekstranla zəngin olan fazalara nisbətən daha hidrofobdur. Baxılan ikifazalı sistemlərin fazalarının nisbi hidrofobluqları arasındakı fərq metilen qrupunun fazalararası keçid sərbəst enerjilərinin fərqi ilə xarakterizə olunur və bu fərq 10-40 Kal/mol CH_2 intervalında dəyişir. Sonradan görəcəyik ki, ikifazalı su-üzvi birləşmə sistemləri üçün analoji xarakteristika 720 kal/mol

CH_2 tərtibində olur [61]. İkifazlı su-polimer sistemlərində fazaların nisbi hidrofobluqlarının fərqi təyin etmək üçün Zaslavski və başqaları [113] alifatik zəncirinin uzunluqları ilə fərqlənən etalon (marker) maddələrin bu sistemlərdəki paylanma əmsallarını tədqiq etmişlər. Belə etalon maddələr kimi müxtəlif birləşmələr, o cümlədən, natrium alkilsulfatlar, alkiltrimetilammoniybromidlər, alkildimetil benzilammoniyxloridlər, alifatik yan zənciri olan amin turşularının natrium duzlarının dinitrometilləşdirilmiş törəmələri [113] və s. istifadə oluna bilər. Bu maddələrin paylanma əmsalı paylanan maddənin molekulunun karbohidrogen radikalının uzunluğundan asılılığı

$$\ln K = C + E \cdot n \quad (IV.3)$$

tənliyi ilə təsvir olunur. Burada K - paylanma əmsalı, n - karbohidrogen radikalında metil və metilen qruplarının sayı, C və E sabitlərdir. (10.3) tənliyindəki E - parametri $\ln K - n$ asılılığının bucaq əmsalını xarakterizə edir və ona görə CH_2 qrupunun fazalararası keçid sərbəst enerjisi ilə ΔG^{CH_2}

$$\Delta G^{CH_2} = -RT \cdot E \quad (IV.4)$$

kimi əlaqədardır. Tədqiqatlar [117] göstərmişdir ki, E parametri homoloji sıraya malik maddələrin seçilməsindən asılı deyildir. İkifazlı sistemlərdə fazaları nisbi hidrofobluqların fərqi fazaların əmələ gətirən polimerlərin suyun strukturuna təsirləri ilə əlaqədardır. Fazalardakı polimerlərin tərkibi və konsentrasiyası müxtəlifdir və ona görə də suyun bu fazalardakı strukturu da müxtəlif olur.

Dekstranın və polietilenqlikolun sulu məhlullarının struktur temperaturunun tədqiqi (Uberreyer [38]) bu mülahizələrin doğruluğunu təsdiq etmişdir. Zaslavski [113]

göstərmişdir ki, paylanan kimyəvi birləşmələrin nisbi hidrofobluqlarını (suya hərislik dərəcəsinə) qiymətləndirdikdə fazaları özlərinin nisbi hidrofobluqlarının fərfini nəzərə almaq lazımdır. İkifazlı su-polimer sisteminin fazasının nisbi hidrofobluğu dedikdə bu fazanın (məhlulun) hidrofob metilen (CH_2) qrupuna olan hərisliyi başa düşülməlidir |113,114|. Eyni zamanda qeyd etmək lazımdır ki, müxtəlif xarakteristikali fazaəmələgətirən polimerlər (məsələn, müxtəlif molekulyar – kütlə paylanması olan) istifadə olunduqda eyni maddələrin nisbi hidrofobluqları bir-birindən fərqlənirlər |113|. Bu, xarakteristikalarına görə bir-birindən fərqlənən polimerlərin suyun strukturunu müxtəlif cür dəyişdirmələri ilə əlaqədardır. Beləliklə, belə birqiymətli nəticəyə gəlmək olar ki, su mühitinin kimyəvi tərkibi verilmiş maddənin bu mühitə olan hərisliyinə ciddi təsir göstərir. Yaranmış vəziyyətdə ən optimal yol hər-hansı ikifazlı sistemin (etalon kimi, müqayisə etmək üçün) seçilməsi və tədqiq olunan maddələrin paylanma əmsallarının bu sistemə gətirilməsidir (IV.1 tənliyi vasitəsi ilə).

(IV.3) tənliyindəki C parametrinin fiziki mənası |114,115|-də geniş təhlil edilmişdir. C parametrinin aşkar görünən fiziki mənası ondan ibarətdir ki, o, (IV.4) tənliyinə analogi olaraq paylanan molekulun iondaşıyan qrupunun paylanma əmsalının loqarifminə verdiyi paydır. Başqa sözlə, C parametri paylanan maddənin iondaşıyan fraqmentinin fazalararası keçid sərbəst enerjisinin qiymətini əks etdirir. |114|-də bu parametri hər bir fazadakı suyun ion hidratlaşmasında iştirak etmək qabiliyyətləri arasındakı fərqi xarakterizə etmək üçün istifadə olunması təklif olunmuşdur. Bu təklif ikifazlı sistemlərdə qeyri-üzvi duzlar olduqda bir çox hallarda fazalararası potensiallar fərfinin olmasının müşahidə olunmasına əsaslanır |111|. Əmələ gələn potensiallar fərqi qeyri-üzvi duzların təbiətindən,

konsentrasiyasından və fazaların polimer tərkibindən asılıdır. Qeyd etmək lazımdır ki, sistemin fazalarının nisbi hidrofobluqları arasındakı fərq də eyni faktorlardan asılıdır.

Aparılan tədqiqat işləri nəticəsində |113-115| məlum olmuşdur ki, bu parametr fazalardakı suların paylanan maddələrin iondaşyan fraqmentləri ilə qarşılıqlı təsirə girmək qabiliyyətlərinin fərqi, başqa sözlə, ion hidratlaşması prosesində iştirak etmə qabiliyyətinin fərqi əks etdirir. Bu fərq fazaların həcmində molekullararası qarşılıqlı təsirdə iştirak etməyən suyun miqdarı və daxili enerjisi ilə müəyyən olunur. Sözsüz ki, bu parametərə təsir edən bütün faktorları nəzərə almaq çətinidir. Lakin ion hidrotasiyası prosesinin spesifikliyi bu prosesin kəmiyyətə qiymətləndirilməsini zəruri edir.

(IV.3) tənliyindəki E və C parametrlərini uyğun olaraq fazaların nisbi hidrofobluqlarının və fazaların hidrotasiya etmə qabiliyyətlərinin fərqi kimi istifadə edərək istənilən maddənin ikifazlı su-polimer sistemində paylanma əmsalını

$$\ln K = n_0^{CH_2} E + mC \quad (IV.5)$$

kimi göstərmək olar (təsvir etmək olar). Burada K, E və C kəmiyyətlərinin mənası bir qədər əvvəl müzakirə olunmuşdur. m paylanan maddələrin bütün iondaşyan qruplarının hidratasiya qarşılıqlı təsirlərinin intensivliyini etalon maddənin ionogen qrupunun hidratasiya qarşılıqlı təsirinə nisbətini xarakterizə edir. |115| və |116|-da etalon (marker) maddə kimi alifatik yan zəncirə malik dinitrofenilləşdirilmiş amin turşuları götürülmüşdür. Ona görə marker maddənin ionogen qrupu kimi α -karboksil qrupu götürülmüşdür; $n_0^{CH_2}$ - paylanan bütün maddənin su mühiti ilə qarşılıqlı ion hidrotasiyasından başqa bütün təsirlərin intensivliklərinin metilen qrupu ilə su mühitinin qarşılıqlı

təsirinin intensivliyinə nisbətini xarakterizə edir. İonogen qrupları olmayan birləşmələr üçün (IV.5) ifadəsindəki ikinci hədd sıfıra bərabər olur.

(IV.5) tənliyi bəzi zülalların |47|, peptidlərin |121|, peptidlərin |123| nisbi hidrofobluqlarının qiymətini tapmaq üçün müvəffəqiyyətlə istifadə olunmuşdur.

Beləliklə, sadalanan işlərdə qeyd olunur ki, maddənin su mühitinə hərisliyi maddənin kimyəvi təbiətindən asılı olmaqla yanaşı, eyni zamanda su mühitinin xarakteristikalarından da asılıdır. |113-115|-də göstərilmişdir ki, ikifazlı su-polimer sistemlərində fazaların polimer və ion tərkibi dəyişdikdə hər iki parametrim (C,E) qiymətlərinin dəyişdiyi müşahidə olunur. Bunun nəticəsində müxtəlif iondaşıyan təbii birləşmələrin su mühitinə olan hərisliyi su mühitinin ion tərkibindən asılıdır |115|. Amin turşuları tərkibinə və üçüncü tərtib strukturuna (konformasiyasına) görə bir-birinə çox yaxın olan müxtəlif heyvanların qanından alınmış albuminlər müxtəlif duz tərkibli sistemlərdə müxtəlif nisbi hidrofobluqlara malikdirlər. Məsələn, qoyun qanının albuminin duz tərkibi (0,11 mol bufer ($pH=7,4$)) olan sistemdə nisbi hidrofobluğu $-4,6 CH_2$ qrupunun, ion tərkibi (0,15 mol $NaCl$ 0,01 mol buferdə $pH=7,4$) olan sistemdə isə $-22,6 CH_2$ – qrupunun nisbi hidrofobluğuna ekvivalentdir. Donuz qanından alınan albuminin isə həmin sistemlərdə nisbi hidrofobluqları uyğun olaraq $+2,1$ və $-24,5 CH_2$ qrupunun nisbi hidrofobluğuna ekvivalentdir. Donuz qanından alınan albuminin isə həmin sistemlərdə nisbi hidrofobluqları uyğun olaraq $+2,1$ və $-24,5 CH_2$ qrupunun nisbi hidrofobluğuna ekvivalentdir |117, 119|. Təcrübələr göstərmişdir ki, maddələrin nisbi hidrofobluqları onların kimyəvi təbiətindən, strukturundan və su əhatəsinin tərkibindən asılı olmaqla yanaşı molekulun konformasiyasından da asılıdır. Bəzən kimyəvi birləşmələrin konformasiya dəyişiklikləri onların nisbi

hidrofobluqlarına molekula daxil edilən əvəzedicilərin göstərdiyi təsirdən də güclü təsir edir |120|.

Beləliklə, müxtəlif müəlliflərin apardığı çoxlu sayda tədqiqatlar göstərdi ki, maddələrin nisbi hidrofobluqları onların kimyəvi təbiətindən, molekulun məhluldakı strukturu və konformasiyasından və onların əhatəsində olan su mühitinin kimyəvi tərkibindən asılıdır.

Göründüyü kimi su mühitinin tərkibinin kimyəvi birləşmələrin nisbi hidrofobluğuna təsiri bioloji sistemlərdə gedən proseslərdə mühüm rol oynaya bilər.

Su mühitinin tərkibinin təbii birləşmələrin nisbi hidrofobluqlarına təsirinin bioloji proseslərdə rolu haqqında irəli sürülmüş hipotezlərdən biri ondan ibarətdir ki, |47| qan plazmasında zülalların mikroəhatəsinin ion tərkibinin dəyişməsi bu zülalların plazmaya və qan damarlarının divarlarına olan hərislik dərəcəsinə təsir edir və bu da öz növbəsində biomakromolekulların qana sorbsiya və desorbsiya proseslərinə təsir edir |148|. Liposomların canlı orqanizmdə istiqamətlənmiş nəqli haqqında analoji hipotez ondan ibarətdir ki, liposomların toxumalarda və orqanlarda paylanması onların səthlərinin nisbi hidrofobluqları ilə müəyyən olunur və onların su əhatəsinin kimyəvi tərkibindən asılıdır |54|. Müxtəlif insanların və heyvanların qanlarından alınmış albuminlərin və eritrositlərin nisbi hidrofobluqları ilə onların su mühitinin ion tərkibi arasında müəyyən olunmuş korrelyasiya əlaqələri |47| və |54|-də irəli sürülən hipotezləri dolayı yolla olsa da təsdiq edir. İnsanın və müxtəlif heyvanların qanlarının bütün zülallarının birgə nisbi hidrofobluqlarının verilmiş bioloji növ üçün sabit qalması az əhəmiyyətli olmayan faktlardandır və onu göstərir ki, qanda kiçikmolekullu komponentlərin tərkibinin dəyişməsi bütün zülalların su mühiti ilə qarşılıqlı təsirinə göstərdiyi təsir çox cüzdür. Bu mülahizələr kimyəvi maddələrin nisbi hidrofobluqları ilə onların bioloji aktivliyi

arasındaki əvvəlki fəsildə baxılan münasibətlər haqqındakı müzakirələrə müəyyən aydınlıq gətirir. Başqa sözlə qəbul etmək lazımdır ki, canlı orqanizmə tarazlıqda olan sistem kimi baxmaq ideyası düzgün ideyadır. Bütün bioloji sistemlərdə ümumi həlledici su olduğundan hesab etmək olar ki, su-polimer ikifazalı və ya çoxfazalı sistemlər kifayət qədər yaxşı yaxınlamada bioloji çoxfazalı sistemlərin modeli kimi qəbul oluna bilər [74,75].

Məlum olduğu kimi çoxfazalı su-polimer sistemlərində kimyəvi birləşmələrin paylanmasını müəyyən edən əsas xarakteristikaları ayrı-ayrı fazaların hidrofobluqları və fazalardakı suyun ion qruplarının hidratasiyasında iştirak etmə qabiliyyətidir. Bu xarakteristikalar fazalarda olan polimerlərin və ionların suyun strukturuna təsiri ilə əlaqədardırlar [114, 116]. Müxtəlif bioloji mayelərin, toxuma və hüceyrədaxili mayelərin makromolekulyar və ion tərkibləri müxtəlif olduğundan bu mayelərin su mühitinin strukturları bir-birindən fərqlənirlər. Su-polimer ikifazalı sistemlərin xarakteristikalarının tədqiqi ilə məşğul olan müəlliflər [112-119, 121-124] fazaların nisbi hidrofobluqlarının fərqinin ölçüsü kimi metilen qrupunun fazalararası keçid sərbəst enerjisi götürmüşlər. Bu xarakteristika üzvü birləşmələrin nisbi hidrofobluqlarını qiymətləndirmək üçün də geniş istifadə olunur (122-123). Ona görə müxtəlif maddələrin su-üzvi birləşmə ikifazalı sistemlərdə paylanmasına baxaq.

§ IV.2. Su-üzvi birləşmə ikifazalı sistemlər

Məlum olduğu kimi, maddələrin istənilən ikifazalı sistemdə tarazlıq paylanması bu maddənin kimyəvi potensialının hər iki fazada eyni qiymət alması ilə xarakterizə olunur.

$$\mu^I = \mu^{II} \quad (IV.6)$$

Buradan maddənin su-üzvi birləşmə ikifazalı sistemində tarazlıq paylanma əmsalı (K)

$$K = \frac{C_{üzvi}}{C_{H_2O}} \quad (IV.7)$$

ilə maddənin su fazasından üzvi fazaya keçid sərbəst enerjisi ($\Delta G_{H_2O \rightarrow üzvi}$) arasında

$$\Delta G_{H_2O \rightarrow üzvi} = RT \ln K \quad (IV.8)$$

münasibətini alırıq. Burada T mütləq temperatur, R – universal qaz sabiti, C_{H_2O} və $C_{üzvi}$ - paylanan maddənin uyğun olaraq su və üzvi birləşmə fazasındakı molyar hissələrlə ifadə olunan konsentrasiyalarıdır. Molyar hissə ilə molyar konsentrasiya arasında münasibəti nəzərə alsaq paylanma əmsalının loqarifmi üçün

$$\log K = \log \left(\frac{C'_{üzvi}}{C'_{H_2O}} \right) + \log \left(\frac{V_{H_2O}^0}{V_{üzvi}^0} \right) \quad (IV.9)$$

alarıq. Burada $C'_{\text{üzvi}}$ və C'_{H_2O} paylanan maddənin üzvi və su mühitindəki molyar konsentrasiyaları, $V_{H_2O}^0$ və $V_{\text{üzvi}}^0$ - isə sistemin su və üzvi fazalarının molyar həcmələridir.

Maddələrin ikifazlı su-üzvi birləşmə sistemlərində paylanmasını termodinamik olaraq xarakterizə etdikdə fərz edilir ki, |124| sistemin fazaları bir-birlərinə qarışırlar, lakin məlumdur ki, əslində bu şərt ödənmir.

Kimyəvi birləşmələrin nisbi hidrofobluqlarını tədqiq etmək üçün yararlı olan ikifazlı su-üzvi birləşmə sistemlərini əmələ gətirmək üçün dietil efiri, xloroform, zeytun yağı, *H*-butanol, *H*-oktanol və s. kimi doymuş karbohidrogenlərdən istifadə olunmuşdur |61, 125, 126|. Hal-hazırda qeyri-polyar mühit yaratmaq üçün ən optimal həlledici *H*-oktanol hesab olunur və kimyəvi maddələrin nisbi hidrofobluqlarını qiymətləndirmək üçün geniş istifadə olunur. Maddənin sistemin qeyri-su fazasından su fazasına köçürülməsi nəzəri olaraq təhlil edildikdə hesab edilir ki, |61| paylanma prosesinə molekulun bu fazanın birindəki boşluqdan digərindəki boşluğa köçürülməsi kimi baxmaq olar. Pekkerin |61| fikrinə görə maddələrin ikifazlı su-üzvi birləşmə sistemində paylanmasını tədqiq etdikdə paylanan molekulların ölçülərini nəzərə almaqla yanaşı sistemin fazalarının strukturlarına xüsusi diqqət yetirmək lazımdır. Bu model eyni maddələrin müxtəlif su-üzvi birləşmə ikifazlı sistemlərdə paylanma əmsallarının fərqlənməsi ilə çox yaxşı uzlaşır |30, 61, 126|. Bu əmsallar bir-birilə reqressiv tənliklərlə əlaqədardırlar (IV.1 tənliyi).

Müxtəlif kimyəvi təbiətli maddələrin ikifazlı su-üzvi birləşmə sistemlərində paylanma əmsallarını müqayisəli təhlil etdikdə tədqiqatçılar paylanan maddələrin üzvi mühitlə spesifik solvatasıya olunması proseslərinin təsiri ilə əlaqədar tədqiqatçılar çətinliklərlə rastlaşmalı olmuşlar |61, 126, 127|.

Ona görə bu çətinlikləri aradan qaldırmaq üçün iki yanaşma təklif olunmuşdur: a) bu yanaşmada maddələrin (üzvi birləşmələrin) nisbi hidrofobluqlarını qiymətləndirmək üçün suyun hər bir üzvi həlledicidə həllolma qabiliyyəti təyin olunur [126]; b) analogi göstərici kimi metilen qrupunun ikifazlı sistemin su fazasından üzvi fazaya hipotetik keçidin sərbəst enerjisi götürülür [30,122,123]. İkinci göstəricinin üstünlüyü bu parametrin həm qeyri-su mühitinin, həm də üzvi birləşmənin doymuş sulu məhlulunun xassələrinə olan həssaslığı ilə əlaqədardır.

Əvvəlki paraqrafda qeyd etdiyimiz kimi Vanq [31] su-üzvi birləşmə ikifazlı sistemin su fazasına əlavə olunan elektrolitlərin bu sistemin xassələrini dəyişdirdiyini müşahidə etmişdir. [31]-də göstərilmişdir ki, hətta ion daşımayan birləşmələrin su-üzvi birləşmə ikifazlı sistemlərdə paylanma əmsalları *H*-oktanol-su və *H*-oktanol bufer sistemləri üçün bir-birindən fərqlənilirlər və bu fərq bufer duzlarının təbiətlərindən asılı olur. Bu zaman maddənin müxtəlif ikifazlı sistemlərdəki paylanma əmsallarını bir-biri ilə əlaqələndirən IV.1 tipli reqressiv tənliklərdəki a_i və b_i əmsalları da (fiziki mənaları V fəsil §1-də təhlil edilmişdir) da fərqlənilirlər. Məsələn, iondaşımayan maddənin *H*-oktanol-su və *H*-oktanol-0,01*m* asetat buferi (*pH*=4,0) sistemlərindəki paylanma əmsalları bir-biri ilə

$$\log K_0 = -0,020 + 0,988 \log K_i \quad (IV.10)$$

reqressiv tənliyi ilə, həmin maddənin *H* - oktanol - su və *H* - oktanol - 0,01*m* fosfat buferi (*pH*=7,4) sistemlərindəki paylanma əmsalı

$$\log K_0 = -0,045 + 0,992 \log K_{ii} \quad (IV.11)$$

repressiv tənliyi ilə, H -oktanol-su və H -oktanol $0,01m$ bikarbonat buferi ($pH=9,2$) sistemləri üçün isə

$$\log K_0 = -0,025 + 0,997 \log K_{III} \quad (IV.12)$$

repressiv tənliyi ilə təsvir olunurlar. Burada K_0 - iondaşımayan birləşmənin H -oktanol-su ikifazlı sistemdə paylanma əmsalı, K_I, K_{II} və K_{III} isə H -oktanol üzvi faza ilə su fazası müxtəlif buferlərlə əvəz olunan sistemlərdə paylanma əmsallarıdır. b_i əmsalının fiziki mənasını nəzərə alsaq (IV.10 - IV.12) tənliklərindən belə nəticəyə gəlmək olur ki, sistemdə paylanan maddələrin solvatasiya və hidratisiya qarşılıqlı təsirləri buferin təbiəti və turşuluğundan (pH) nəzərə çarpacaq dərəcədə asılıdır.

a_i - əmsalının həmin tənliklərdəki qiymətlərinin müqayisəsindən görünür ki, ikifazlı sistemin su fazasının hidrofobluğu pH - kiçik olduqca təmiz suyun hidrofobluğundan daha çox fərqlənir.

Külli miqdarda kimyəvi birləşmələrin müxtəlif üzvi birləşmələrdən təşkil olunmuş ikifazlı su-üzvi birləşmə sistemlərində paylanma əmsallarının təhlili nəticəsində üzvi birləşmələrin nisbi hidrofobluqları şkalası yaradılmışdır [30, 122, 123], nisbi hidrofobluqlar metilen qrupunun ikifazlı sistemin üzvi fazasından su fazasına hipotetik keçidinin sərbəst enerjisi ilə ifadə olunmuşlar.

Kimyəvi maddələrin ikifazlı su-üzvi birləşmə sistemindəki paylanma əmsalına təsir edən faktorlara nəzər salaq. Hər şeydən əvvəl maddələrin nisbi hidrofobluqlarının paylanma metodu ilə qiymətləndirilməsinin bu parametrin maddələrin suda və üzvi birləşmədə həllolma qabiliyyətini ölçməklə qiymətləndirilməsinə nisbətən üstünlüyünü qeyd etmək lazımdır. Qeyri-polyar maddənin suda həllolması

prosesini nəzəri olaraq üç hipotik mərhələyə bölmək olar |128|: 1) həll olan maddənin ilkin təmiz maddə mühitindən uzaqlaşdırılması; 2) suda həll olan maddənin ölçülünə uyğun boşluğun yaradılması; 3) həllolan maddənin molekulunu ilkin vəziyyətdən sudakı boşluğa köçürülməsi. Maddənin ikifazalı su-üzvi birləşmə sistemində paylanmasına onun fazanın birindən digərində yaradılmış boşluğa köçürülməsi proses kimi baxmaq olar |61|. Paylanma metodunun üstünlüyü ondan ibarətdir ki, bu metodda həll olan maddənin təmiz fazasındakı molekullararası qarşılıqlı təsirləri nəzərə almaq ehtiyacı yoxdur. Bundan əlavə, bu metodla suda və üzvi mühitdə yüksək qabiliyyətinə həllolma malik olan maddələri tədqiq etmək mümkündür. Aydınır ki, belə maddələri həllolma qabiliyyətlərinin müqayisəsi metodu ilə tədqiq etmək olmaz.

Beləliklə, həm paylanma prosesi, həm də həll olma prosesi ikifazalı sistemin su fazasında paylanan maddənin molekulunun ölçüsünə uyğun boşluğun hansı dərəcədə asanlıqla yarana bilməsindən asılıdır. Melander və Xorvatın |32| hipotezinə görə su fazasında qeyd olunan boşluğun əmələ gəlməsi sərbəst enerjisi suyun halından (strukturundan) asılıdır. |31|-də müəyyən olunmuşdur ki, ikifazalı sistemin su fazasında olan qeyri-üzvi duzlar boşluğun əmələgəlmə sərbəst enerjisinə güclü təsir göstərirlər. Buradan belə bir məntiqi nəticə çıxarmaq olar ki, su fazasında olan üzvi həlledici də əmələ gələn boşluğun sərbəst enerjisini dəyişdirəcəkdir. Ona görə üzvi həlledicilərin nisbi hidrofobluqlarının su-üzvi birləşmə ikifazalı sistemlərdə metilen qrupunun fazalararası keçid sərbəst enerjinin təhlilindən alınan qiymətləri, əslində, üzvi birləşmələrdən çox üzvi birləşmə ilə doymuş məhlul əmələ gətirən su fazası ilə su ilə doymuş buxar əmələ gətirən üzvi həlledici fazasının aralarındakı nisbi hidrofobluqlarının fərqi xarakterizə edir. Buna misal olaraq |30|-da alınmış nəticələri göstərmək olar. |30|-da göstərilmişdir ki, *H-*

oktanol-su ikifazalı sistemin su fazasında 0,11m fosfat buferi ($pH=7,4$) daxil etdikdə metilen qrupunun fazalararası keçid sərbəst enerjisi 720 kal/mol qiymətindən 618 kal/mol qiymətinə qədər dəyişir |61|.

Yəqin ki, hesab etmək olar ki, ikifazalı su-üzvi birləşmə sisteminə daxil edilən digər əlavələr, məsələn, suda həll olan yüksək molekullu birləşmələrdə su fazasının xassələrini analogi olaraq dəyişəcəklər. Ubrreyterin |38| suda həll olan polimerlərin suyun struktur temperaturuna təsirini tədqiq edərkən aldığı nəticələr deyilənləri sübut etdi. Özlülüyn temperaturdan asılılığının tədqiqi |38| göstərdi ki, dekstran və poliakrilamid suyun strukturunu dağıdır. Jelatin isə onu strukturlaşdırır, polivinilpirrolidon suda təmiz sudan fərqli başqa bir stabil struktur formalaşdırır. Ümumiyyətcə |38|-ə görə bəzi polimerlər suyu strukturlaşdırır, bəziləri onun strukturunu dağıdır, bəziləri isə suyun strukturun nəzərə çarpacaq təsir göstərmir.

Beləliklə, elmi ədəbiyyatın təhlili iki prinsiplial nəticəyə gətirib çıxarır:

1) Əksər sintetik və bioloji polimerlər suyun strukturunu dəyişdirir; 2) Maddələrin suyun strukturuna kəmiyyətcə təsirini su fazasına bu maddələr daxil edilmiş ikifazalı su-üzvi birləşmə sistemində metilen qrupunun fazalararası keçid sərbəst enerjisinin qiyməti ilə xarakterizə etmək olar.

§ IV.3. Sintetik və bioloji polimerlər və hidrofob qarşılıqlı təsirlər

Hidrofob effektinin təzahürünə xarakterik misal olaraq səthi aktiv maddələrin (SAM) sulu məhlullarında baş verən mitseləmələgəlmə prosesini göstərmək olar [129, 130]. Bu prosesin ən vacib xarakteristikalarından biri mitseləmələgəlmənin kritik konsentrasiyasıdır (MKK). MKK elə konsentrasiyadır ki, bu konsentrasiyada səthi aktiv maddələrin (SAM) molekulları və ya onların aqreqatları (mitsellər) əmələ gətirərək məhlulun həcmindən ayrılaraq ayrıca faza əmələ gətirirlər [129, 130]. Mitseləmələgəlmə prosesi və MKK-nın qiyməti səthi aktiv maddələrin molekullarının həndəsi ölçü və formalarından, kimyəvi təbiətindən, həlledicinin təbiətindən və onun daxilində olan birləşmələrin (duzların, qeyri-elektrolitlərin, polimerlərin, üzvi həlledicilərin və s.) konsentrasiyasından aslıdır.

İondaşıyıcı səthi aktiv maddələrin sulu məhlullarında MKK-ya duzların təsirini məhlulda olan əks ionların səthi aktiv maddələrin ionlarına göstərdiyi ekranlaşdırıcı effekti ilə izah etmişlər [129, 130]. Bu effekt nəticəsində (SAM)-lərin eyni adlı yüklərə malik hidrofil qruplarının mitsell-sulu məhlul sisteminin sərhəddinə toplanmasına mane olan elektrostatik dəf etmə qüvvələri zəifləyir. Üzvi həlledicilərin əlavə olunmasının səthi aktiv maddələrin sulu məhlullarda mitsel əmələ gətirməsi prosesinə təsiri daha mürəkkəb xarakter daşıyır [43]. Asetonun və *H*-propanolun su-üzvi birləşmə məhlulunda alkilammoniy - xloridlərin MKK-na təsirin tədqiqi göstərmişdir ki, bu kəmiyyət deterqentin sulu məhlulundakı həlledicinin fiksə olunmuş konsentrasiyasında maksimumdan keçir [131]. Müşahidə olunan bu effektin Miyaqişi [151] asetonun və *H*-propanolun təsiri ilə su məhlulunun nisbi hidrofobluğunun dəyişməsi ilə, başqa sözlə,

suyun strukturunun və hidrofob qarşılıqlı təsirlərin intensivliyinin dəyişməsi ilə izah edir. Bu dəyişmə isə öz növbəsində deterqentin su mühitinə olan hərisliyinə təsir edir. Şik və başqaları |132| iondaşımayan səthi aktiv maddələrin su-duz məhlullarında mitseləmələgəlmənin kritik konsentrasiyasının qiymətinin duzun təbiətindən və konsentrasiyasından asılılığını duzların suyun strukturuna analogi təsiri ilə izah etmişlər. Suyun strukturunu çox güclü dəyişdirən karbamidin əlavə olunması iondaşıyan və iondaşımayan səthi aktiv maddələrin su məhlullarında MƏG prosesinə köklü təsir göstərir |130,132|.

Məlumdur ki, |133,134| natriumalkilsulfatın və setiltrimetilammonium bromidin MKK-nın qiymətləri polietilenqlikol və polivinilsəpirt kimi polimerlərin təsiri ilə nəzərə cərpacaq dərəcədə dəyişirlər. |134|-ə görə metilen qrupunun sudan polietilenoksidin sulu məhluluna hipotetik keçid sərbəst enerjisi analogi xarakteristikasının sudan mitselin nüvəsinə keçid qiymətindən bir qədər çox olur. Səthi aktiv maddələrin sulu məhlullarında MKK-nın qiymətinin yüksəkmolekullu birləşmələrinin təsiri ilə sürüşməsi «mitseləoxşar» polimer – SAM komplekslərinin əmələ gəlməsi ilə izah olunur |134|.

Səthi aktiv maddələrin polimerlərlə qarşılıqlı təsirlərin müxtəlif metodlarla tədqiq etdikdə (tarazlıq analiz metodu |134|, səthi gərilmə əmsalının ölçülməsi metodu |133|) alınan nəticələri izah etmək üçün polimerləri su məhluluna daxil etdikdə suyun strukturunun və ya suda molekullararası qarşılıqlı təsirlərin dəyişdiyini qəbul etmişlər |133, 134|. Məsələn, polivinil səpirti olan SAM-nun sulu məhlulunda səthi aktivliyin azalmasının səbəbi onun konsentrasiyasının polimerlərlə əmələ gətirdiyi komplekslərin hesabına azalması deyil, su mühitinə olan hərisliyin artması ilə əlaqədardır.

Aromatik karbohidrogenlərin, polivinilpirrolidonun, donuz albuminin və digər maddələrin suda həllullarında həllolma qabiliyyətlərinin tədqiqi yuxarıda irəli sürülən hipotezin düzgünlüyünü təsdiq edir. Məsələn, perilenin albuminin sulu məhlulunda həllolma qabiliyyəti $43 \text{ mm/M}_{\text{zülal}}$, tetrametil turşusunun sulu məhlulunda $0,55 \text{ mm/M}_{\text{turşu}}$ və polivinilpirrolidonun sulu məhlullarında $0,32 \text{ mm/M}$ polimer qiymətlərini alır.

Fermentativ reaksiyalar mühitinə suda həll olan polimerləri daxil etdikdə fermentlərin, substratların və inqibitorların kimyəvi aktivliyi artır [136]. Fermentativ reaksiyaların komponentlərinin xarakteristikalarının dəyişməsinə bir çox səbəblərlə izah etməyə cəhd olunsa da polimerlərin suya təsir edərək, onun strukturunu dəyişdirməsinin bu proseslərdə rolu daha inandırıcıdır [137].

Məlumdur ki, müxtəlif suda həll olan polimerlər su məhlullarından zülalları çökdürmə qabiliyyətinə malikdirlər [137].

Polietilenqlikol, polivinil spirti, dekstran və polivinilpirrolidon bu növ polimerlərdəndirlər.

I fəsildə duzların biopolimerlərin suda həllolma qabiliyyətinə təsiri mexanizmi haqqında Melandar-Xorvat [33] hipotezinə toxunmuşduq. Melander-Xorvat modeli

$$\ln\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right) = \beta + \Lambda \cdot m - \sigma \Omega \cdot m \quad (\text{IV.13})$$

tənliyi ilə təsvir oluna bilər. Burada ω və ω_0 zülalın uyğun olaraq duzun sulu məhlulunda və təmiz suda həllolma qabiliyyətləri, m – duzun konsentrasiyası, σ – səthi gərilmənin molyar inkrementi, β, Λ və Ω fiziki mənalı əvvəlki paraqraflarda göstərilmiş sabitlərdir.

Qeyd etmək lazımdır ki, (IV.13) tənliyinin forması polietilenqlikolun zülalların həll olmasına olan təsirini təsvir edən

$$\log S = K - \alpha [\text{PEQ}] \quad (\text{IV.14})$$

tənliyi ilə praktiki olaraq üst-üstə düşür. Burada S –zülalın polietilenqlikolun sulu məhlulunda həllolma qabiliyyəti $[\text{PEQ}]$ - polietilenqlikolun konsentrasiyası, K və α - zülalın təmiz suda həllolma qabiliyyəti və polimerin zülalın həllolma qabiliyyətinin təsirini xarakterizə edən parametrdir. |137|-də polietilenqlikolun zülalın həllolma qabiliyyətinə təsirini xarakterizə edən aşağıdakı tənlik alınmışdır:

$$\log S = \log \alpha_0 - A_{12} [\text{PEQ}] \quad (\text{IV.15})$$

Burada α_0 - zülalın doymuş su məhlulundakı aktivliyidir, A_{12} – məhlulda zülalın aktivlik əmsalının polimerin konsentrasiyasından asılılığının aşağıdakı tənliklə ifadə olunan xarakteristikasıdır:

$$\log \gamma_p \approx A_{12} [\text{PEQ}] \quad (\text{IV.16})$$

γ_p - zülalın polimer məhlulundakı aktivlik əmsalıdır. (IV.13), (IV.14), (IV.15) tənliklərinin hər biri müxtəlif əlavələr olduqda zülalın suda həllolma qabiliyyətini xarakterizə edir. Bunlardan (IV.13) tənliyi sistemə düz əlavə olunan, (IV.14) və (IV.15) tənlikləri isə sistemə iondaşımayan polimer əlavə olunan hala uyğundurlar. Bu tənliklərin oxşarlığının təsadüfi olmadığını təsəvvür etsək, duzların və polimerlərin zülalların suda həllolma qabiliyyətinə təsirinin eyni və ya qismən eyni bir mexanizmlə həyata keçdiyini qəbul etmək olar.

Zülalların suda həllolma qabiliyyətinə duzların təsirinin mexanizmi polimerlərin analogi təsirindən daha geniş tədqiq olunduğundan Melander və Xorvat [33] modelinə bir daha nəzər salaq. Bu modelinə bir daha nəzər salaq. Bu modelə görə duzların çökdürücü təsiri onların çökdürmə əmsalları ilə xarakterizə olunurlar. (IV.13) tənliyindəki Ω sabiti zülal makromolekulunun səthinin qeyri-polyar hissəsinin sahəsini, həlledicinin molyar həcmi, yəni duzların təsiri ilə həllolma qabiliyyəti dəyişən biopolimerin spesifik xassələrini xarakterizə edir. σ - parametri duzun su məhlulunun səthi gərilməsinə təsirini xarakterizə edir. Məlumdur ki, [138] polimerlər su məhlullarının səthi gərilməsinə təsir göstərir. Digər tərəfdən [139]-da müəyyən olunmuşdur ki, ikifazlı su-üzvi birləşmə sistemlərində fazalararası səthi gərilmə əmsalının qiyməti bu sistemi əmələ gətirən üzvi həlledicilərin nisbi hidrofobluqlarından, başqa sözlə metilen qrupunun su fazasından qeyri-su fazasına keçid sərbəst enerjisindən asılıdır. Bütün bunlar polimerlərin zülalların suda həll olmasına təsirinin heç olmazsa, qismən onların su məhlulunun nisbi hidrofobluğunu dəyişdirməsi ilə əlaqədar olduğunu deməyə imkar verir. Beləliklə, sistemə daxil edilən polimer onun nisbi hidrofobluğunu, yəni su mühitinin strukturunu dəyişdirir, bu isə öz növbəsində zülalların həmin dəyişmiş mühitdə həllolma qabiliyyətinə öz təsirini göstərir. Belə ki, İverus və Lauranq [140] göstərmişlər ki, fibrinoqen eyni bir məhlulda 3%-li polietilenqlinolun ($M_w=6000$) və 6%-li dekstranın ($M_w=71000$) təsiri ilə çökmür. β -lipoproteinin çökməsi üçün məhlulda 4% polietilenqlikol, 12% dekstranın olması kifayətdir. α -makroqlobulin məhlulda 8% PEQ olduqda çökdüyü halda 20%-ə qədər dekstran onun sulu məhlulda çökməsi üçün kifayət etmir.

Polimerlərin suyun strukturunu dəyişdirmə qabiliyyəti çoxlu sayda müxtəlif metodlarla müxtəlif müəlliflər tərəfindən

təsdiq olunmuşdur. Lakin qeyd etmək lazımdır ki, müxtəlif müəlliflərin müxtəlif fiziki və fiziki-kimyəvi metodlarla aldığı nəticələr bir çox hallarda bir-birindən fərqlənirlər.

Beləliklə, kiçikmolekullu və yüksəkmolekullu birləşmələrin su ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində suyun termodinamik halının və ya strukturunun dəyişməsinə aid elmi ədəbiyyatda külli miqdarda elmi tədqiqat işlərinin nəticələrinin təhlili aşağıdakı nəticələrə gətirib çıxarır.

Hidrofob effekt (hidrofob qarşılıqlı təsirlər) suyun strukturunun və molekullarası hidrogen rabitələrinin spesifik xüsusiyyətləri nəticəsində meydana çıxır |1,5,10,20,21|. Ona görə svuyun strukturunun dəyişməsi əksər hallarda suda hidrofob effektinin təzahürünün intensivliyinin dəyişməsinə səbəb olur. Tədqiqat metodlarından və obyektlərindən asılı olaraq hidrofob effektinin intensivliyinin dəyişməsi özünü maddələrin modifikasiya olunmuş su mühitində həll olma qabiliyyətinin dəyişməsində, makromolekulların konfigurasiya və konformasiya onların dəyişməsində, maddələrin su mühitinə olan hərisliyinin dəyişməsində və s. biruzə verir. Bütün bu dəyişmələr bioloji sistemlərin komponentlərinin funksional halının dəyişməsi ilə müşayiyyət olunur. Beləliklə, su mühitinin strukturunu dəyişdirə bilən hər bir maddəyə bioloji funksiyaların nizamlayıcısı (requlyatoru) kimi baxmaq olar.

Hal-hazırda suyun birqiymətli fiziki modeli olmadığından suyu tədqiq etmək üçün tətbiq olunan fiziki və fiziki-kimyəvi metodlar sulu məhlulların və təmiz suyun xarakteristikalarının müqayisəli təhlilinə əsaslanırlar. Məlumdur ki, suyun bioloji sistemlərdəki xarakteristikaları təmiz suyun xarakteristikalarından fərqlənirlər |1, 3|. Bu fərq bioloji sistemin təbiətindən, fizioloji halından və kimyəvi tərkibindən (xüsusilə makromolekulyar tərkibindən) asılıdır |3|. Ona görə bioloji sistemlərdə suyun ən adekvat modeli kimi suyun geniş müxtəlif termodinamik hallara (strukturlara)

malik olduğunu hesab edən kontinual modelini qəbul etmək olar.

Elmi ədəbiyyatda suyun çoxkomponentli sistemlərdə (bioloji sistemlər belə sistemlərdən hesab edilə bilər) termodinamik halının tədqiq etmək üçün tətbiq olunan bir çox müxtəlif metodlar mövcuddur. Bu metodlardan biri su-üzvi birləşmə ikifazlı sistemlərdə metilen qrupunun fazalararası keçid sərbəst enerjisinin təhlili metodudur. Bu metod, kimyəvi maddələrin nisbi hidrofobluqlarını təyin etmək üçün geniş tətbiq olunduğunu nəzərə alsaq perspektivli hesab oluna bilər. Məlumdur ki, kimyəvi maddələrin su mühitinə olan hərisliyini xarakterizə edən nisbi hidrofobluqları onların bioloji aktivliyini müəyyən edən ən vacib parametrlərdən biridir. Bu təcrübi faktı izah etmək üçün elmi ədəbiyyatda belə bir təsəvvür qəbul olunmuşdur ki, canlı sistemə çoxkomponentli çoxfazlı sistem kimi baxmaq olar və bu sistemlərdə maddələrin paylanması onların fazalara olan hərisliyi ilə əlaqədardır. Məhz bu təsəvvürlər, bu maddələrin canlı orqanizmlərin toxumaları və orqanlarında paylanmalarının onların nisbi hidrofobluqları ilə müəyyən olunması haqqındakı nəzəriyyənin əsasını təşkil edir [74,75].

Kimyəvi maddələrin nisbi hidrofobluğu bu maddələrin molekullarının təbiəti, quruluşu və konformasiyası ilə yanaşı onları əhatə edən su mühitinin tərkibindən də asılıdır. Su mühitinin tərkibinin təbii və sintetik birləşmələrin nisbi hidrofobluğuna təsiri müxtəlif bioloji proseslərin requlyasiyasında vacib rol oynayır [45, 46, 53]. Su mühitinin kimyəvi tərkibinin maddələrin nisbi hidrofobluqlarına təsiri sistemin komponentlərinin məhluldakı suyun strukturunu modifikasiya etmələri ilə əlaqədardır. Bu təsəvvürlər çox sayda təcrübi elmi-tədqiqat işlərinin nəticələri ilə təsdiq olunur. Hesab etmək olar ki, su-üzvi həlledici və polimerin sulu məhlulu – üzvi həlledici ikifazlı sistemlərdə metilen qrupunun fazalararası keçid sərbəst enerjisinin qiymətlərinin

təhlili polimer birləşmələrinin məhlullarda suyun termodinamik halın tədqiq etmək üçün çox perspektivlidir.

Digər tərəfdən aydındır ki, kimyəvi birləşmələrin sulu məhlullarında suyun strukturunun dəyişməsi məhlulun komponentlərinin su mühiti ilə qarşılıqlı təsirin nəticəsində baş verir. Məlumdur ki, maddə ilə su mühitinin qarşılıqlı təsir sərbəst enerjisi həmin maddənin nisbi hidrofobluğu ilə müəyyən olunur. Ona görə maddələrin nisbi hidrofobluqlarını kəmiyyətcə qiymətləndirmək üçün su-polimer ikifazlı sistemdə paylanma metodundan istifadə etmək daha əlverişlidir. Su-polimer ikifazlı sistemindən üstünlüyü ondan ibarətdir ki, əvvəla bu sistemlər canlı orqanizmdə mövcud şəraiti modelləşdirir (məsələn, qan - toxuma mayesi, hüceyrədaxili və hüceyrəxarici su mühitləri və s.), digər tərəfdən bioloji molekulları denaturasiyaya məruz qoyan üzvi birləşmədən istifadə etmək lüzumu qalmır.

V FƏSİL. BƏZİ TİBBİ BİOLOJİ VƏ SİNTETİK POLİMERLƏRİN VƏ QEYRİ-ÜZVİ DUZLARIN MƏHLULLARININ NİSBİ HİDROFOBLUQLARI

§ V.1. Makromolekulların fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqlarının tədqiqi metodunun işlənilib hazırlanması

Göstərilədiyi kimi (IV fəsil) maddənin su-üzvi birləşmə ikifazlı sistemdəki

$$K = \frac{C_{\text{üzvi}}}{C_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (\text{V.1})$$

paylanma əmsalı maddənin su mühitindən üzvi birləşmə mühitinə keçid sərbəst enerjisini (ΔG) xarakterizə edir:

$$\Delta G_{\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{üzvi}} = RT \ln K \quad (\text{V.2})$$

Burada $C_{\text{üzvi}}$ və $C_{\text{H}_2\text{O}}$ - maddənin uyğun olaraq ikifazlı sistemin üzvi və su fazasındakı konsentrasiyaları, K – tarazlıq paylanma əmsalı, R – universal qaz sabiti, T – mütləq temperaturdur. |31| -də göstərilmişdir ki, su-üzvi birləşmə ikifazlı sistemin su fazasında olan duzların təbiəti maddələrin paylanma əmsalına (maddələr yükdaşımayan olduqda belə) təsir göstərir. Bu onu göstərir ki, iondaşımayan maddələrin molekullarının ikifazlı sistemin su fazasından üzvi birləşmə (H-oktanol) fazasına keçid sərbəst enerjisinin qiyməti su fazasında olan elektrolitlərin təbiətindən asılı olaraq dəyişir. Alınan nəticələri sözsüz ki, su fazasında olan duzların iondaşımayan paylanan maddələrlə qarşılıqlı təsiri ilə izah etmək olmaz. Üzvi fazanın xassəsinin su fazasında duzların olub-olmamasından asılı olmadığını qəbul etsək, onda

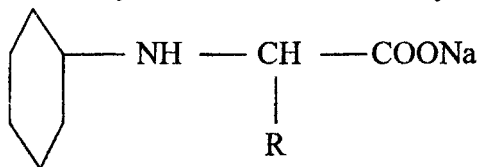
paylanma əmsalının, eləcə də $\Delta G_{H_2O \rightarrow \text{üzvi}}$ kəmiyyətinin qiymətinin |31|-də müşahidə olunan dəyişmələrinin duzların təsiri ilə su fazasının strukturunun (termodinamik halının) dəyişməsi hesabına baş verdiyini söyləmək olar.

Əvvəlki fəsildə eyni zamanda göstərilmişdir ki, duzların suyun xassələrinə təsiri müəyyən dərəcədə bəzi polimerlərin suyun strukturunun təsiri ilə analojidir. Buna görə hesab etmək olar ki, ikifazlı su-üzvi birləşmə sisteminin su fazasında olan polimerlərin təsiri ilə paylanan maddənin paylanma əmsalının dəyişməsini təhlil etməklə bu polimerin suyun strukturuna təsirini tədqiq etmək olar. Bu fərziyyə eyni zamanda ikifazlı su-polimer sistemlərinin tədqiqinə həsr olunmuş işlərin |112-114| nəticələrinə əsaslanır. |112-114|-də alınmış nəticələrə görə ikifazlı su-polimer sisteminin fazalarının xassələrinin fərqlənməsi bu fazalarda olan müxtəlif polimerlərin suyun strukturuna müxtəlif cür təsir etməsi ilə əlaqədardır. Bu fərziyyənin düzgünlüyü haqqındakı təsəvvürləri Uberreyterin |38| müxtəlif polimerlərin suyun struktur temperaturuna təsirinin tədqiqi zamanı aldığı nəticələr daha da möhkəmlədir. Bundan sonra işlədəcəyimiz «su və sulu məhlulların nisbi hidrofobluğu» termini nisbətən yeni olduğundan onun üzərində ətraflı dayanaq.

Ümumiyyətlə, «nisbi hidrofobluq» termini elmi ədəbiyyatda kimyəvi maddələri xarakterizə etmək üçün geniş istifadə olunur və bu və ya digər maddənin, xüsusi halda həlledicinin suya hərisliyini xarakterizə edir. Lakin eyni zamanda məlumdur ki, maddənin nisbi hidrofobluğu (onun suya olan hərisliyi) su mühitinin kimyəvi tərkibindən asılıdır. Beləliklə, su mühitinin (məhlulunun) maddəyə və ya hər hansı atomlar qrupuna olan və bu su mühitinin kimyəvi tərkibindən asılı olan hərisliyinə baxmaq olar. Bu elə yeni daxil edilən su məhlulunun nisbi hidrofobluğu termininin fiziki mənasını əks etdirir.

Su mühitinin nisbi hidrofobluğunu xarakterizə etmək üçün Zaslavskiy və Məsimov [141] su mühitinin hidrofob metilen qrupuna hərisliyini qəbul etməyi təklif etmişlər.

Əvvəllər göstərilmişdir ki, su-üzvi birləşmə və su-polimer ikifazlı sistemlərin fazalarının nisbi hidrofobluqlarının fərqi qiymətləndirmək üçün metilen qrupunun sistemin fazalararası hipotetik keçid sərbəst enerjisindən istifadə etmək daha əlverişlidir. Bu kəmiyyəti təyin etmək üçün eyni homoloji sıraya aid olan və bir-birindən metilen qruplarının sayı ilə fərqlənən maddələrin ikifazlı sistemdə paylanma əmsallarının metilin qruplarının sayından asılılığını tədqiq etmək təklif olunmuşdur [141]. Bu məqsədlə alifatik yan zəncirə malik α -amin turşularının Na duzlarının homoloji sırası istifadə olunmuşdur [141]. Ümumi kimyəvi düsturu



olan etalon (marker) maddələrin adları, kimyəvi tərkibi və yan zəncirdəki metilen qruplarının sayı cədvəl V.I-də verilmişdir. Bu birləşmələrin ikifazlı su-üzvi birləşmə sistemində paylanma əmsalı (K) əvvəlki fəsilə göstərildiyi kimi

$$\ln K = C + E \cdot n \quad (\text{V.3})$$

tənliyi ilə təsvir olunur. Burada n – paylanan molekulun alifatik zəncirindəki metilen qruplarının effektiv sayı (izahı aşağıda), C və E fiziki mənalı əvvəlki paraqraflarda izah olunan sabitlərdir. E parametri paylanan maddənin paylanma əmsalının loqarifminə bir metilen qrupunun verdiyi payın orta qiymətidir. Bu parametrin metilen qrupunun fazalararası keçid sərbəst enerjisi ilə əlaqəsini müəyyən edək.

Cədvəl V.1.

№	Marker maddənin adı	Kimyəvi tərkib	Yan zəncir, yəni CH ₂ qruplarının sayı	Metilen qruplarının effektiv sayı
1	DNF - qlisin	CH-COOH	0	0,36
2	DNF - alanin	CH-CH ₃ COOH	1	0,94
3	DNF-norvalin	CH-CH ₂ -CH ₂ - -CH ₃ -COOH	3	2,57
4	DNF-norleysin	CH-CH ₂ -CH ₂ - -CH ₂ -COOH	4	3,73
5	DNF-aminoktan turşusu	CH-CH ₂ -CH ₂ - -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ - -COOH	6	5,98

(V.1)-dən K -nın və $\ln K$ -nin qiymətlərini

$$K = \frac{C_{\text{okt}}}{C_{\text{H}_2\text{O}}} = e^{-\frac{\Delta G_{\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{okt}}}{RT}} \quad (\text{V.4})$$

və

$$\ln K = -\frac{\Delta G_{\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{okt.}}}{RT} \quad (\text{V.5})$$

kimi yazıb, (V.3)-ü RT -yə vursaq

$$RT \ln K = RT \cdot C + RT \cdot E \cdot n \quad (\text{V.6})$$

alarıq. (V.5)-dən

$$-RT \ln K = \Delta G_{\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{okt}} \quad (\text{V.7})$$

olduğunu nəzərə alsaq (V.6)-dan

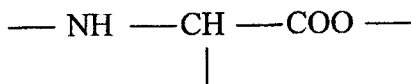
$$\Delta G_{H_2O \rightarrow okt.} = -RTE \cdot n - RTC \quad (V.8)$$

alarıq. Gördüyümüz kimi (V.8)-də $\Delta G_{H_2O \rightarrow okt.}$ maddənin molekulunun sudan oktanola bütövlükdə keçid sərbəst enerjisi,

$$\Delta G_{H_2O \rightarrow okt.}^{CH_2} = -RT \cdot E \quad (V.9)$$

isə bir metilen qrupunun su fazasından üzvi sistemə keçid sərbəst enerjisidir.

(V.3)-dəki C parametri paylanan maddənin molekulunun ion-polyar fraqmentinin paylanma əmsalının loqarifminə verdiyi paydır, başqa sözlə C parametri yuxarıda qeyd olunan markerlər üçün DNF-qlisinin



ion-polyar qrupunun su fazasından üzvi fazaya keçid Gibbs enerjisi ilə

$$\Delta G_{H_2O}^{\text{ion-polyar}} = -RT \cdot C \quad (V.10)$$

kimi əlaqədardır. DNF-amin turşusunun baxılan fraqmenti özündə bir tərəfdən yüklü karboksil qrupunu, digər tərəfdən hidrofob dinitrofenil qrupunu saxladığı üçün C parametri ion hidratlaşmasını $|113, 114|$ -də olduğu kimi xarakterizə etmək üçün istifadə oluna bilməz.

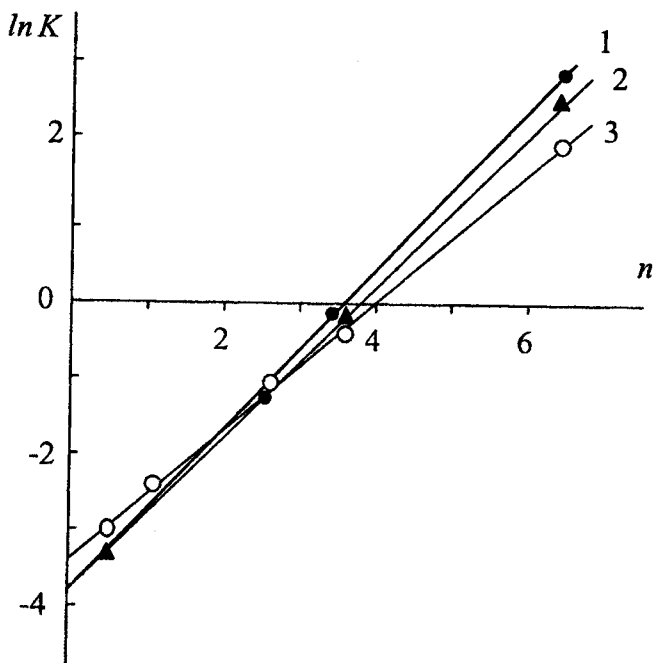
Nisbi hidrofobluqlarının cəmi verilmiş amin turşusunun alifatik yan zəncirinin nisbi hidrofobluğuna ekvivalent olan metilen qruplarının sayına alifatik yan zəncirin metilen qruplarının ekvivalent (sayı) deyilir $|112|$. Bu say mühitin vəziyyətindən asılı olmayıb DNF-qlisin üçün 0,36; DNF-alanın üçün 0,94; DNF-norvalin üçün 2,57; DNF-norlesin üçün

3,73; DNF – 2 – amin – H – oktanol üçün DNF – aminoktan turşusu 6,41 qiymətlərini alır.

Sulu məhlulların nisbi hidrofobluqlarını kəmiyyətcə tədqiq etmək üçün işlənilib hazırlanmış metodun ilk mərhələsində (V.3) tənliyinin ödənilməsi və ya ödənilməməsi yoxlanılmışdır. Bunun üçün iki su-üzvi birləşmə sistemlərində paylanma əmsalının markerların metilen qruplarının ekvivalent sayından asılılığı öyrənilmişdir. Bu məqsədlə su fazasında polimer olmayan H – oktanol – su ikifazalı sistemi və su fazasında tədqiq olunan polimer olan ikifazalı sistem istifadə olunmuşdur və bu sistemlər üçün (V.3) tənliyindəki E və C əmsalları müqayisə olunmuşdur.

Elmi ədəbiyyatın əvvəlki paragraflardakı müzakirəsində göstərilmişdir ki, sulu məhlullarda polimerlərin suyun termodinamik halına və strukturuna təsiri məhlulda olan duzların təbiətindən və konsentrasiyasından asılıdır. Ona görə də işlənən metodda su fazası kimi təmiz su deyil, fizioloji məhlul (0,01 M fosfat buferində 0,15M NaCl, pH 7,4) istifadə olunmuşdur.

İkifazalı su-üzvi birləşmə sistemində üzvi faza kimi H-oktanol götürülmüşdür. Bu seçim, yəni H-oktanol-su və ya H-oktanol – bufer məhlulu sistemlərinin seçilməsi hər iki sistemin farmakoloji aktiv maddələrin nisbi hidrofobluqlarının qiymətləndirilməsində və bioloji aktivlik - kimyəvi maddələrin nisbi hidrofobluğu asılılığının tədqiqində geniş istifadə olunması ilə əlaqədardır. Alifatik yan zəncirə malik olan dinitrofenilləşdirilmiş α -amin turşularının törəmələrinin ikifazalı H-oktanol – 0,15 M NaCl 0,01 M fosfat buferi (pH 7,4) sistemində paylanma əmsalının alifatik zəncirin uzunluğundan (n) asılılığı, V.1 şəklində göstərilmişdir.



Şəkil V.1. Bir sıra ikifazlı sistemlərdə DNF-amin turşularının paylanma əmsalının molekulun yan alifatik zəncirindəki CH_2 qruplarının sayının ekvivalent qiymətlərindən asılılığı: 1 – H-oktanol - 0,15 NaCl 0,01 M fosfat buferində (pH=7,4); 2 – H-oktanol – həmin su mühitində 20% fikoll – 400,3 – H-oktanol – həmin su mühitində PEQ – 1500.

Şəkildən göründüyü kimi bu asılılıq xəttidir və (V.3) tənliyi ödəyir. Verilmiş halda $E=1,042\pm 0,025$ qiymətini alır və bu qiymət metilen qrupunun sistemin su fazasından oktanol fazasına hipotetik keçid sərbəst enerjisinin (V.9)-dan hesablanmış

$$\Delta G_{H_2O \rightarrow okt.}^{CH_2} = -618 \pm 2 \frac{\text{kal}}{\text{mol } CH_2}$$

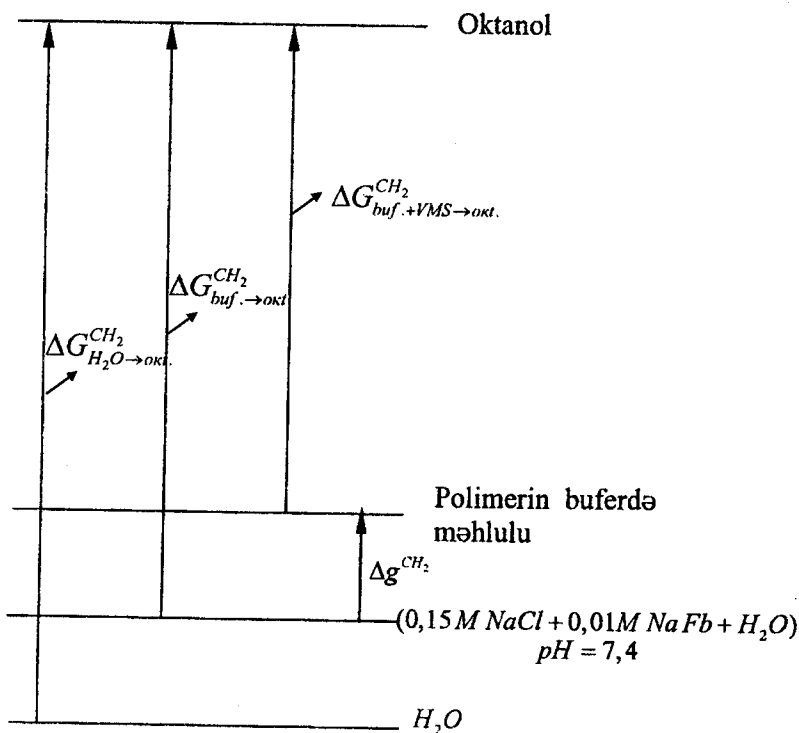
qiymətinə uyğun gəlir. Qeyd etmək lazımdır ki, analogi kəmiyyət *H*-oktanol-su ikifazalı sistemdə -727 ± 17 kal/mol CH_2 qiymətini alır $|125-126|$. Beləliklə, su fazasında duzların olması (0,15 NaCl+0,01 M fosfat buferi *pH* 7,4) su fazasının hidrofobluğunu 109,0 kal/mol CH_2 qədər artırır. Bu Vanqın (31) aldığı nəticələrlə üst-üstə düşür.

V.1 şəklində eyni zamanda *H*-oktanol-eyni duz tərkibli su səhlulunda 20% fikol-400 və 33,15% polietilen-1500 həll olmuş ikifazalı sistemdə marker maddələrin paylanması göstərilmişdir. V.1 şəklindən 2,3 düz xətləri göründüyü kimi bu asılılıqlar da xətti olub (V.3) tənliyini ödəyirlər. Hər üç halda V.3 tənliyindəki *E* və *C* parametrləri bir-birindən fərqlənirlər. Beləliklə, ikifazalı sistemlərin su fazasında (duzun suda məhlulunda) polimerlərin (fikol-400 və PEQ-1500) həll olması nəticəsində su fazasının nisbi hidrofobluğunu (*H*-oktanol fazasına nisbətən) dəyişdirir. Bu polimerin təbiətindən və konsentrasiyasından asılı olan *E* parametrinin dəyişməsində özünü biruzə verir. Bu o deməkdir ki, metilen qrupunun *H*-oktanol-bufer sistemində fazalararası keçid sərbəst enerjisi *H*-oktanol-polimerin buferdə məhlulu sistemində fazalararası keçid sərbəst enerjisindən fərqlənir. Sərbəst enerjilərin additivlik prinsipinə görə metilen qrupunun *H*-oktanol-duzlu su məhlulu ikifazalı sistemində fazalararası keçid sərbəst enerjisi ilə $(\Delta G_{\text{buf.} \rightarrow \text{okt.}}^{CH_2})$ *H*-oktanol-polimer+bufer

sistemində fazalararası keçid enerjisi ($\Delta G_{\text{buf.}+\text{VMS}\rightarrow\text{okt.}}^{\text{CH}_2}$) arasındakı fərqi Δg^{CH_2} - yəni metilen qrupunun bufer (su) fazasından bufer+VMS fazasına hipotetik keçid sərbəst enerjisini

$$\Delta g^{\text{CH}_2} = \Delta G_{\text{buf.}\rightarrow\text{okt.}}^{\text{CH}_2} - \Delta G_{\text{buf.}+\text{VMS}\rightarrow\text{okt.}}^{\text{CH}_2} \quad (\text{V.11})$$

tənliyi ilə ifadə etmək olar [142]. Deyilənlər sxematik olaraq V.2 şəklində göstərilmişdir.

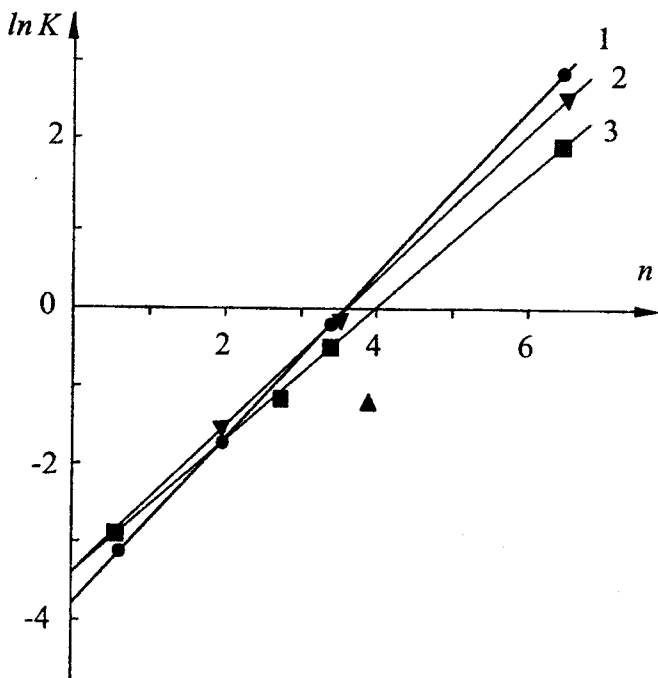


Şəkil V.2.

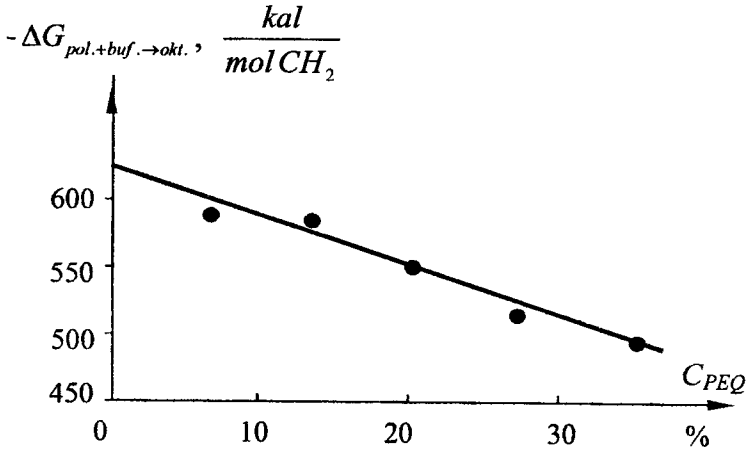
Qeyd etmək lazımdır ki, (V.11) tənliyi ikifazalı sistemin su fazasına polimer daxil etdikdə oktanol fazasında heç bir dəyişiklik baş vermədikdə ödənilir. Bu şərtin ödənilməsini yoxlamaq üçün H-oktanol fazasının xassəsi həmişə təhlil edilmişdir. Xüsusi halda bu fazada tədqiq olunan polimerin olmamasına və suyun miqdarının sabitliyinə nəzarət edilmişdir. Bunun üçün H-oktanol fazasının sındırma əmsalı mütamadi olaraq ölçülmüşdür.

Δg^{CH_2} - kəmiyyəti su mühitinə polimer daxil edildikdə bu mühitdə molekullararası qarşılıqlı təsirlərin intensivliyinin dəyişməsini və ya suyun termodinamik halının (strukturunun) dəyişməsini göstərir. Ona görə hesab etmək olar ki, bu kəmiyyətin (Δg^{CH_2}) qiyməti su mühitində həll olan polimerin təbiətindən, onun molekul çəkisindən və məhluldakı konsentrasiyasından asılıdır.

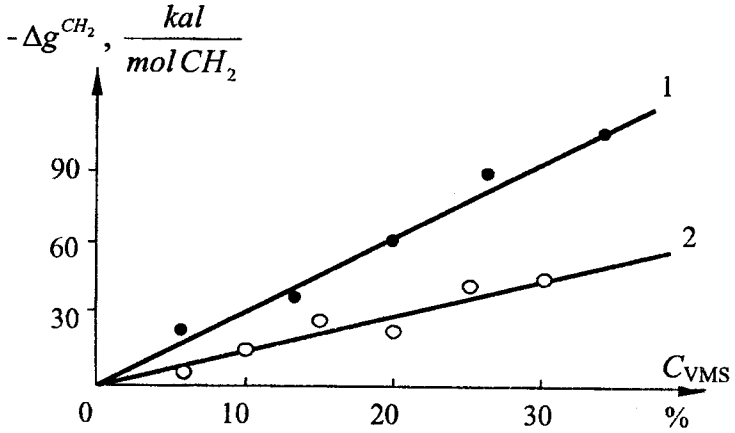
V.3 şəklində marker (etalon) maddələrin homoloji sırasının H-oktanol-polietilenqlikolun buferdə məhlulu ikifazalı sistemində paylanma əmsalının metilen qruplarının ekvivalent sayından (n) asılılığı göstərilmişdir. Xətlərin hər biri polimerin su fazasındakı müxtəlif konsentrasiyalarına aiddir. Alınan nəticələr göstərir ki, E parametri (metilen qrupunun fazalararası keçid sərbəst enerjisi) polimerin su fazasındakı konsentrasiyasından asılı olaraq monoton dəyişir. $\Delta G_{\text{buf.}+VMS \rightarrow \text{okt.}}^{CH_2}$ kəmiyyətinin qiymətinin polimerin konsentrasiyasından asılılığı V.4 şəklində göstərilmişdir. V.5(1) şəklində isə metilen qrupunun buferdən polimerin (PEQ-1500) bu buferdəki məhluluna hipotetik keçir sərbəst enerjisinin polimerin konsentrasiyadan asılılığı göstərilmişdir (hesablamalar V.11 tənliyi vasitəsilə aparılmışdır). Həmin şəkildə V.5(2) analogi asılılıq su mühitinə fikol-400 daxil edildiyi hal üçün göstərilmişdir. Qeyd etmək lazımdır ki, alınan nəticələr su mühitinin duz tərkibindən asılı deyildir.



Şəkil V.3. Bir sıra ikifazlı sistemlərdə DNF-amin turşularının paylanma əmsalinin molekulun CH_2 qruplarının sayının ekvivalent qiymətlərindən asılılığı: 1 – H-oktanol – polietilenqlikol (1500) buferdə məhlulu (1 - 6,63%; 2-19,89%; 3 – 33,15%).



Şekil V.4 $\Delta G_{pol.+buf. \rightarrow okt.}$ parametrisinin polietilenqlikolun (1500) su fazasındaki konsantrasiyasından asılılığı



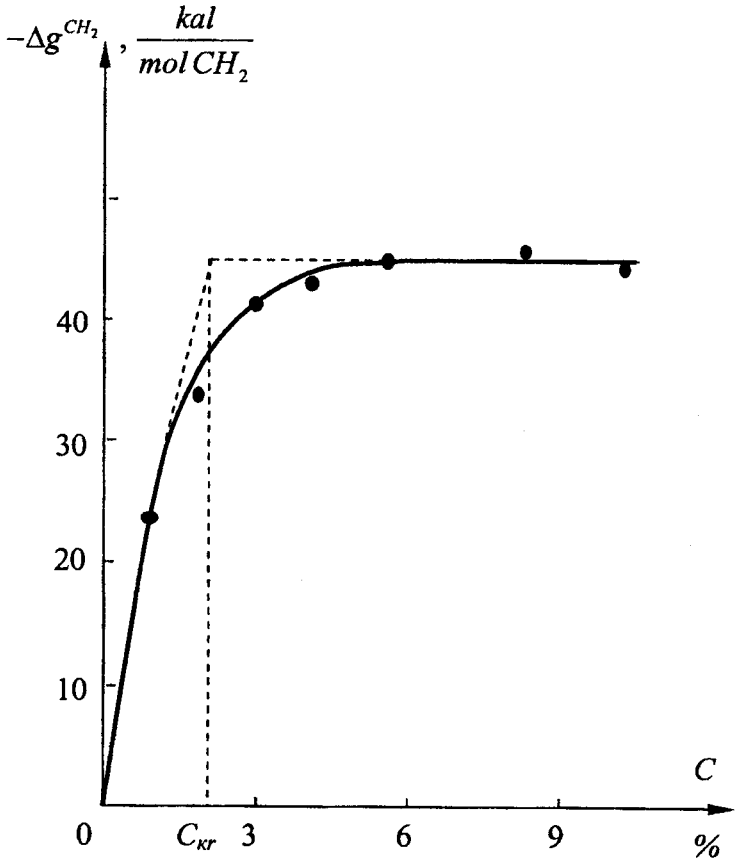
Şekil V.5 Δg^{CH_2} parametrisinin polimerlərin (1-PEQ-1500, 2-fikol-400) su fazasındaki konsantrasiyasından asılılığı

V.5 şəklində təqdim olunan nəticələr göstərir ki, həm fikol-400, həm də PEQ-1500 polimerlərinin konsentrasiyası artdıqca duz-su məhlulunun nisbi hidrofobluğu artır. Alınan nəticələr ümumi

$$\Delta g^{CH^2} = \beta \cdot C_M \quad (V.12)$$

təniyi ilə təsvir olunurlar. Burada C_M polimerin su fazasındakı konsentrasiyası, β - tədqiq olunan polimerin su mühitinin nisbi hidrofobluğuna təsirinin molyar effektiviyini xarakterizə edən əmsəldir.

Lakin istənilən maddənin duz-su sistemindəki məhlulunun nisbi hidrofobluğunun maddənin konsentrasiyasından asılı olaraq sonsuz artmasını təsəvvür etmək çətindir. Deyilənləri yoxlamaq üçün poliakrilamidin suyun nisbi hidrofobluğuna təsiri tədqiq edilmişdir [143]. Verilmiş sistemdə Δg^{CH_2} kəmiyyətinin poliakrilamidin ($M_w = 3,84 \cdot 10^5$) konsentrasiyasından asılılığı V.6 şəklində göstərilmişdir. Doğrudan da, şəkildən görüldüyü kimi poliakrilamidin buferdə məhlulunun nisbi hidrofobluğu onun konsentrasiyasından asılı olaraq artır və konsentrasiyanın müəyyən qiymətindən sonra sabit qalır. Konsentrasiyanın kritik qiyməti Δg^{CH_2} -nin konsentrasiyadan təcrübi asılılığından şəkildən görüldüyü kimi punktir xətlər vasitəsilə təyin olunur. Hesab etmək olar ki, konsentrasiyanın kritik qiymətində (C_{kr}) polimerin sulu məhlulunda suyun strukturundan fərqli kvazidayanıqlı struktur formalaşır və bu struktur konsentrasiyanın sonrakı artmasından asılı olmur. Bu struktur məhlulun nisbi hidrofobluğunun $\delta(\Delta g^{CH_2})$ limit qiymətinə uyğun gəlir.



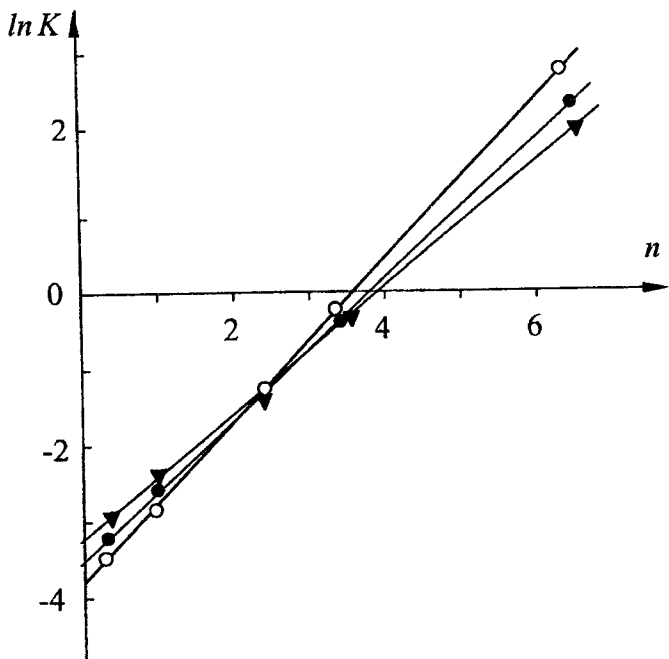
Şəkil V.6. Poliakrilamidin ($M_0 = 3,84 \cdot 10^5$) buferdə məhlulu üçün Δg^{CH_2} parametrinin polimerin konsentrasiyasından asılılığı

§ V.2. Polisaxaridlərin fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqları

Biosistemlərdə polisaxaridlər geniş yayılmışlar və bir sıra vacib funksiyalar yerinə yetirirlər. Polisaxaridlər canlı orqanizmdə həm fiziki, həm də qida funksiyalarını yerinə yetirirlər. Onlar biosistemlərdə struktur elementləri, oynaqlarda sürtünməni azaldan «yağlayıcı» element, kompleksəmələgətirən sorbent və s. rollarını oynayırlar. Polisaxaridlərin bütün bu funksiyaları onların sulu məhlullarının xassələri ilə əlaqədardır |144|.

Polisaxaridlər qlikokaliksin – bir sıra heyvanların membranlarının xarici səthinin örtüyünün əsas elementlərindən biridir. Qlikokaliks immunokimyəvi, hüceyrələrin bir-birini tanıması və hüceyrələrin adgeziya proseslərində vacib rol oynayır |145|. Polisaxaridlərin və onların karbohidrat təbiətli qarışıqlarının (lipopolisaxaridlər, mukopolisaxaridlər və s.) geniş bioloji funksiyalar yerinə yetirmələri və təbiətdə – bitkilərdə, mikroorqanizmlərdə və heyvanların toxumalarında geniş yayılması onların məhlullarının tədqiq olunmasına marağı xeyli artırır.

F.Franks |146| karbohidrat təbiətli birləşmələrin suyun xassələrinə təsirini tədqiq edərək belə nəticəyə gəlmişdir ki, polisaxaridlərin su məhlullarının gələmələgətirmə prosesləri, maye kristalların əmələ gəlməsi prosesləri və s. bu biopolimerlərin su molekulları ilə qarşılıqlı təsirləri ilə əlaqədardır. Bu birləşmələrin |146|-ya görə xarakterik xüsusiyyətləri onların hidrosil qruplarının hidrogen rabitələri əmələ gətirmələri ilə əlaqədardır. Polisaxaridlərin tipik nümayəndələri olan aqarozanın, arabinoqalaktanın, ksilanın, β - 1,4 qlyukomannanların müxtəlif molekulyar kütləli fraksiyalarının sulu məhlullarının nisbi hidrofobluqları |147| və |148|-də geniş tədqiq edilmişdir.



Şəkil V.7. H-oktanol – buferdə 0,06 %-li aqaroza məhlulu sistemlərində $\ln K - n$ asılılığı:

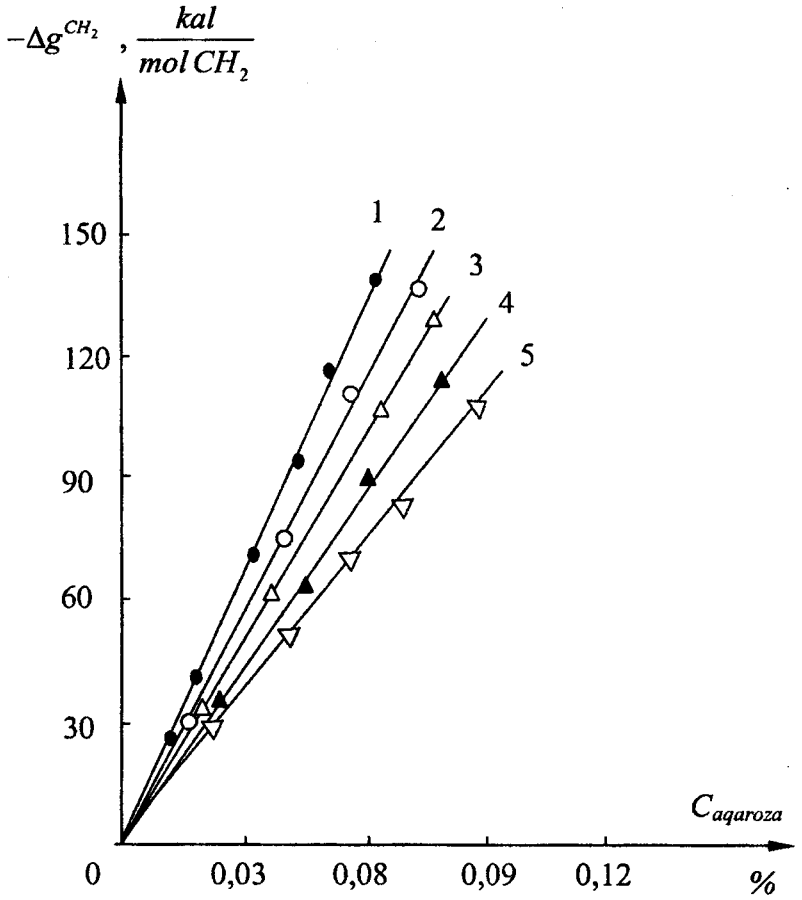
$$1 - M_w = 19 \cdot 10^3, \quad 2 - M_w = 40 \cdot 10^3 \quad \text{və}$$

$$3 - M_w = 56,2 \cdot 10^3.$$

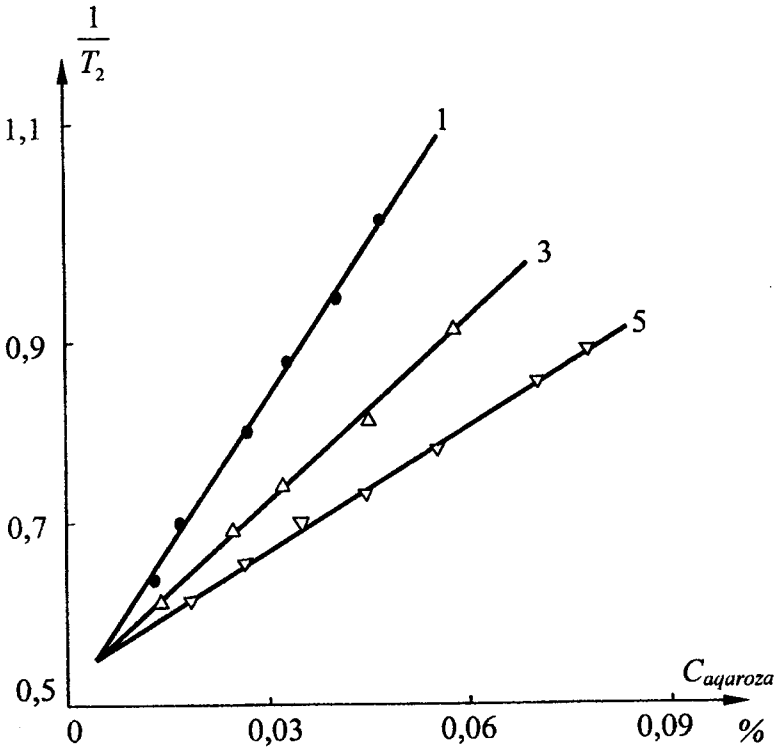
V.7 şəklində marker maddələrin aqarozanın fizioloji məhlulu - H-oktanol ikifazlı sistemdə paylanma əmsalının alifatik yan zəncirin uzunluğundan (n) asılılığı göstərilmişdir. Şəkildəki $\ln K - n$ asılılıqları aqarozanın müxtəlif molekulyar kütləli fraksiyalarına aiddirlər. Alınan nəticələrdən E parametrinin və Δg^{CH_2} kəmiyyətinin qiymətləri (V.3 - V.5) tənlikləri vasitəsilə hesablanmışdır. Tədqiq olunan məhlulların nisbi hidrofobluqlarının aqarozanın molekulyar kütləsindən və konsentrasiyasından asılılıqları (Δg^{CH_2}) V.8 şəklində göstərilmişdir. Aqarozanın duzsuz su məhlullarında suyun protonlarının nüvə maqnit rezonansı metodu ilə ölçülmüş spin-spin relaksasiya müddətlərinin (T_2) müxtəlif molekulyar kütləli fraksiyalarının konsentrasiyasından asılılığı V.9 şəklində göstərilmişdir. Alınan nəticələrin təhlili göstərir ki, aqarozanın duzlu suda məhlullarının hamısının nisbi hidrofobluqları $\Delta g^{CH_2} = \beta_h \cdot C_M$ tənliyi ilə, spin-spin relaksasiya müddətinin (T_2) tərs qiyməti $\left(\frac{1}{T_2}\right)$, yəni relaksasiya sürəti isə

$$\frac{1}{T_2} = const + \beta_T \cdot C_M \quad (V.13)$$

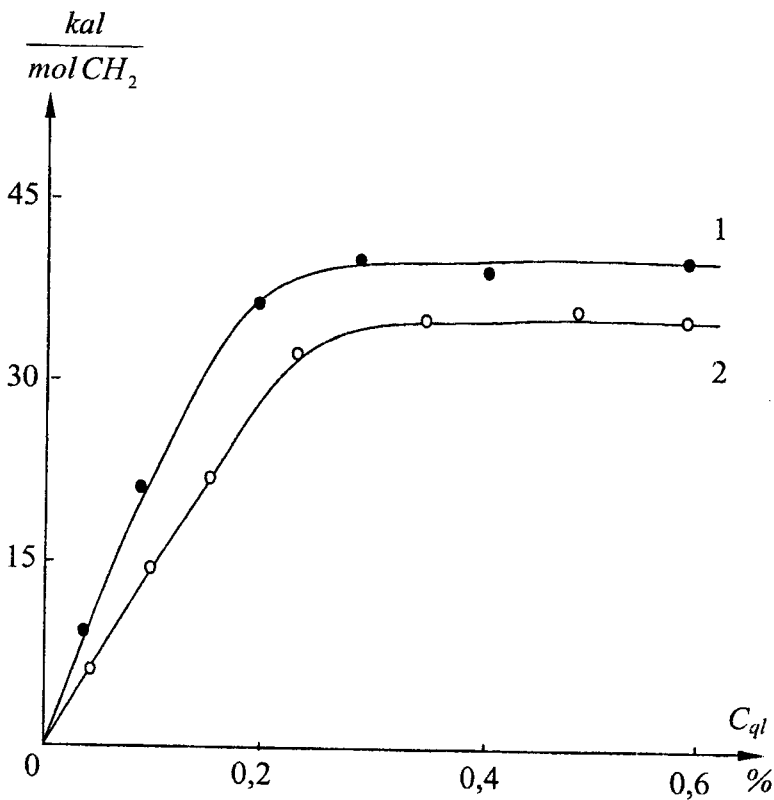
tənlikləri ilə təsvir olunurlar. Aqarozanın fizioloji məhlullun nisbi hidrofobluğuna təsirinin molyar effektivlik əmsalının (β_h) və duz olmayan suyun protonlarının spin-spin relaksasiya sürətinə təsirinin molyar effektivlik əmsalının (β_T) aqarozanın müxtəlif fraksiyaları qiymətləri V.2 cədvəlində verilmişdir.



Şəkil V.8. Aqarozanın fizioloji məhlullarının polimerin molekül çəkisindən və konsentrasiyasından asılılığı:
 $M_w = 56,2 \cdot 10^3$ (1); $49,3 \cdot 10^3$ (2); $40 \cdot 10^3$ (3);
 $32,1 \cdot 10^3$ (4); $19,0 \cdot 10^3$ (5)



Şəkil V.9. Aqarozanın suda məhlulunda su protonlarının relaksasiya sürətinin $\left(\frac{1}{T_2}\right)$ polimerin konsentrasiyasından və molekulyar kütləsindən (1 - $M_w = 56 \cdot 2 \cdot 10^3$; 3 - $M_w = 40 \cdot 10^3$; 5 - $M_w = 19,0 \cdot 10^3$) asılılığı.



Şəkil V.10. Müxtəlif mənbələrdən alınmış β - 1,4 - qlükomanların nisbi hidrofobluqlarının konsentrasiyadan asılılığı:
1. E - hissarikus; 2 - tuber-salep.

\bar{M}_w	$\beta_h \frac{\text{kal} \cdot l}{\text{molCH}_2 \cdot \text{mol}}$	$\beta_T \frac{1}{\text{san} \cdot \text{mol}}$
$56,2 \cdot 10^3$	$1,256 \cdot 10^7$	$8,379 \cdot 10^4$
$49,2 \cdot 10^3$	$1,025 \cdot 10^7$	
$40,0 \cdot 10^3$	$7,324 \cdot 10^6$	$2,451 \cdot 10^4$
$32,1 \cdot 10^3$	$5,514 \cdot 10^6$	
$19,0 \cdot 10^3$	$2,626 \cdot 10^6$	$8,100 \cdot 10^3$

Tədqiq olunan məhlullar üçün β_h əmsalının və Δg^{CH_2} kəmiyyətinin qiymətlərinin molyar kütlədən asılılıqları uyğun olaraq aşağıdakı tənliklərlə ifadə olunurlar.

$$\beta_h = -1,89 M_w^{1,435} \quad (\text{V.14})$$

$$\Delta g^{CH_2} = -1,89 M_w^{1,435} \cdot C_M \quad (\text{V.15})$$

Əgər polisaxaridin molekulyar kütləsini polimerləşmə dərəcəsi (p) ilə əvəz etsək (V.15) tənliyini

$$\Delta g^{CH_2} = -7,01 \cdot 10^3 \cdot p^{1,435} \cdot C_M \quad (\text{V.16})$$

kimi yazı bilərik.

Müxtəlif mənbələrdən alınmış β - 1,4 qlükomanların fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqlarının |147| - də geniş tədqiq olunmuşdur. Alınan nəticələr təhlil olunmuş və Δg^{CH_2} kəmiyyətinin polisaxaridlərin konsentrasiyalarından asılılığı V.10 şəklində göstərilmişdir. Şəkildən göründüyü kimi polisaxaridin fizioloji məhlulunun nisbi hidrofobluğu (Δg^{CH_2}) polimerin konsentrasiyası artdıqca artır və

konsentrasiyanın C_{kr} qiymətində özünün tədqiq olunan polimeri xarakterizə edən ən böyük (limit) qiymətini $\delta(\Delta g^{CH_2})$ alır. Konsentrasiyanın sonrakı artımında Δg^{CH_2} sabit qalır. $\Delta g^{CH_2} - C$ asılılığının başlanğıc (düzxətli) hissəsini xarakterizə edən β_h əmsalı, Δg^{CH_2} parametri və tədqiq olunan qlükomannanların digər xarakteristikaları (V.3) cədvəlində verilmişdir.

V.3 cədvəlindəki kəmiyyətlərin təhili göstərir ki, qlükomannanların fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqlarının polimerin molekulyar kütləsindən konsentrasiyadan asılılıq qrafiklərindəki düzxətli və doymuş hissələrini xarakterizə edən β_h və $\delta(\Delta g^{CH_2})$ parametrləri polimerin molekulyar kütləsindən asılıdır və bu asılılıqlar uyğun olaraq

$$\beta_h = -3,94 \cdot 10^4 \cdot M_w^{3,652} \quad (V.17)$$

$$r^2 = 0,998$$

və

$$\delta(\Delta g^{CH_2}) = -0,0443 \cdot M_w^{0,536} \quad (V.18)$$

$$r^2 = 0,999$$

tənlikləri ilə təsvir olunurlar. Kritik konsentrasiyaların (C_{kr}) V.3 cədvəlindəki qiymətlərinin təhlili göstərir ki, C_k tədqiq olunan polisaxaridin karbohidrat tərkibindən asılıdır və polimer makromolekulunun qlükoza və mannoza qalıqlarının miqdarından asılılıqları aşağıdakı tənliklərlə əlaqədardırlar.

$$C_{kr} = 69,6 \cdot P_{ql}^{-2,495} \quad (V.19)$$

$$C_{kr} = 2,68 \cdot 10^5 P_{man}^{-3,431} \quad (V.20)$$

Cədvəl V.3

N	Molyar kütlə M_w	$[\eta]$ xarak- teristik özülük	Asetil qrupla- rının miqdarı	Qlükoza ve man- noza qa- lıqlarının nisbəti ql : man	Qlüko- zamin miqdarı %	β_h $\frac{\text{kal} \cdot l}{\text{molCH}_2}$	$\delta(\Delta g^{CH_2})$ $\frac{\text{kal}}{\text{molCH}_2}$	C_{kp} $\frac{\text{mol}}{l}$
I	$60 \cdot 10^3$	2,33	2,7	1:3,2	23,8	-	-	-
II	$158 \cdot 10^3$	3,90	2,6	1:2,6	27,8	$3,75 \cdot 10^5$	27	$7,215 \cdot 10^{-5}$
III	$300 \cdot 10^3$	8,00	2,0	1:2,4	29,4	$4,8 \cdot 10^5$	38	$9,0 \cdot 10^{-6}$
IV	$360 \cdot 10^3$	8,30	1,8	1:1,5	39,5	$7,2 \cdot 10^5$	42	$5,83 \cdot 10^{-6}$

Burada $P_{ql.}$ və $P_{man.}$ Uyğun olaraq verilmiş qlükomanın makromolekulunda qlükoza və mannoza qalıqlarının saylarıdır.

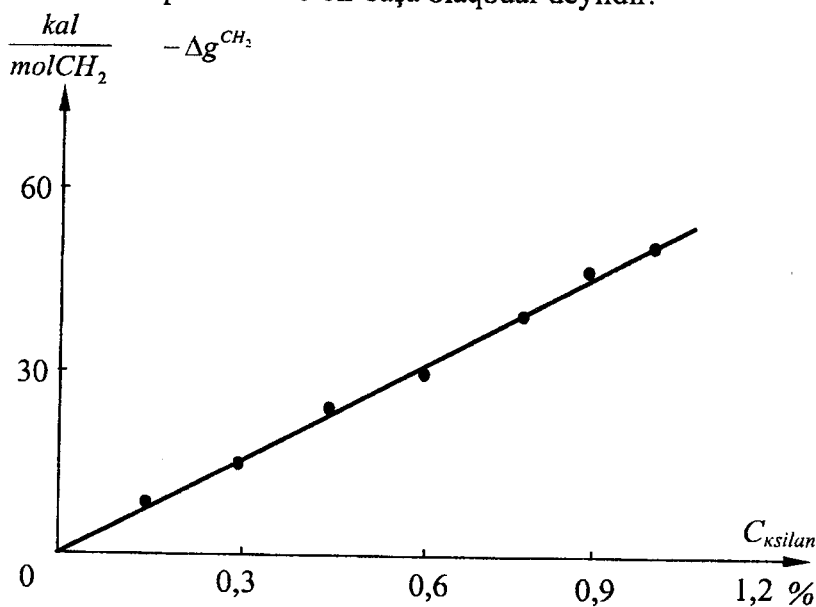
Polisaxaridin kritik konsentrasiyası ilə onun karbohidrat tərkibi arasındakı müşahidə olunan asılılıqlar ((V.19), (V.20)) karbohidratların suyun strukturunu modifikasiya etmə qabiliyyəti haqqında |146|-dakı nəzəri mülahizələrlə üst-üstə düşür. Qlükoza və mannozanın |215|-də təyin olunmuş hidratasiya ədədləri (1 mol şəkərə düşən suyun mollarının sayı) təcrübi xəta çərçivəsində bir-biri ilə üst-üstə düşmüşlər ($3,7 \pm 0,6$ qlükoza üçün, $3,5 \pm 0,7$ mannoza üçün). Lakin |149|-da alınmış nəticələrə görə qlükozanın nisbi hidrofobluğu (onun suya hərisliyi) mannozanın nisbi hidrofobluğundan böyükdür. Bu onu göstərir ki, şəkərin su ilə qarşılıqlı təsirinin intensivliyi onun karbohidrat təbiətindən asılıdır. Alman nəticələr və mülahizələr Ueberreyterin |38| qlükozanın və mannozanın suyun struktur temperaturuna təsirinin tədqiq etdikdə alınmış nəticələrlə təsdiq edilmişdir: bu şəkərlərin hidratasiya ədədlərinin təqribən eyni olmasına baxmayaraq suyun strukturunu müxtəlif cür dəyişdirirlər. Beləliklə, tədqiqatlar göstərir ki, polisaxaridin su mühitinin strukturunu dəyişmə qabiliyyətini xarakterizə edən onun su mühitindəki məhlulun nisbi hidrofobluğunun (Δg^{CH^2}) limit qiyməti ($\delta(\Delta g^{CH^2})$) polisaxaridin karbohidrat tərkibi ilə əlaqədardır. Doğrudan da V.3 cədvəlinin təhlili göstərir ki, bu əlaqə var və

$$\delta(\Delta g^{CH_2}) = -2,459 P_{ql.}^{0,433} \quad (V.21)$$

münasibətilə təsvir olunur.

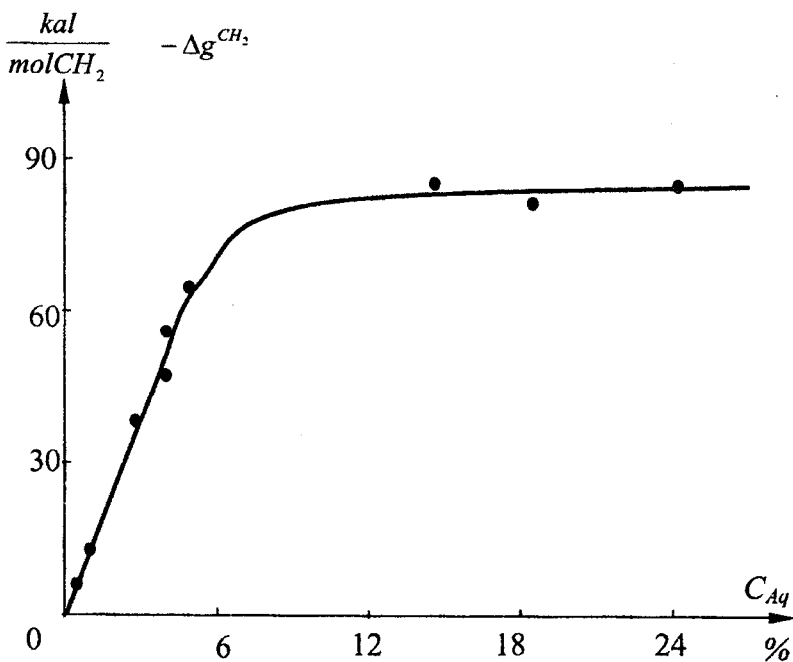
Beləliklə, bitki təbiətli β - 1,4 qlükomanların tədqiqi göstərir ki, polisaxaridin su mühitinin strukturunu dəyişdirmə qabiliyyəti onun ilk növbədə karbohidrat təbiətindən və molekul çəkisindən asılıdır. Bu nəticə digər polisaxaridlərin su mühitinə təsirini tədqiq etdikdə təsdiq

olunur. Müxtəlif molekül kütləli ($M_w \sim 2 \cdot 10^3 - 500 \cdot 10^3$) dekstranların fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqları polimerin konsentrasiyasının 30÷40% qiymətlərinə qədər demək olar ki, dəyişmir, yəni fizioloji məhlulun nisbi hidrofobluğuna bərabər olur. Alınan bu nəticə Ueberreyterin [38] aldığı nəticələri ilə ziddiyyət təşkil edir. Ueberreyterə görə dekstranın hətta kiçik konsentrasiyalarında belə su mühitinin strukturunu dəyişdirir. Bu ziddiyyət ya dekstranın istifadə olunan duzların mühitində suyun strukturuna təsiri nədənsə zəifləməsi ilə əlaqədardır, ya da daha ehtimallı izah ondan ibarət ola bilər ki, məhlulun nisbi hidrofobluğu onun hidrodinamik xassələrinin dəyişməsinə xarakterizə edən struktur temperaturu ilə bir başa əlaqədar deyildir.



Şəkil V.11. Ksilanın fizioloji məhlulunun nisbi hidrofobluğunun polimerin konsentrisiyasından asılılığı

Polisaxaridlərin digər iki nümayəndələrinin ksilanın və arabinoqalaktanın fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqlarının polimerlərin konsentrasiyasından asılılıqları V.11 və V.12 şəkillərində göstərilmişdir.



Şəkil V.12. Arabinoqalaktanın fizioloji məhlulunun nisbi hidrofobluğunun polimerin konsentrasiyasından asılılığı

V.11 şəklindən göründüyü kimi ksilanın fizioloji məhlulunun nisbi hidrofobluğu özünün limit qiymətinə çatmır. Bunun səbəbi çox ehtimal ki, verilmiş su-duz mühitində ksilanın həll olma qabiliyyətinin məhdudluğudur. Ksilanın

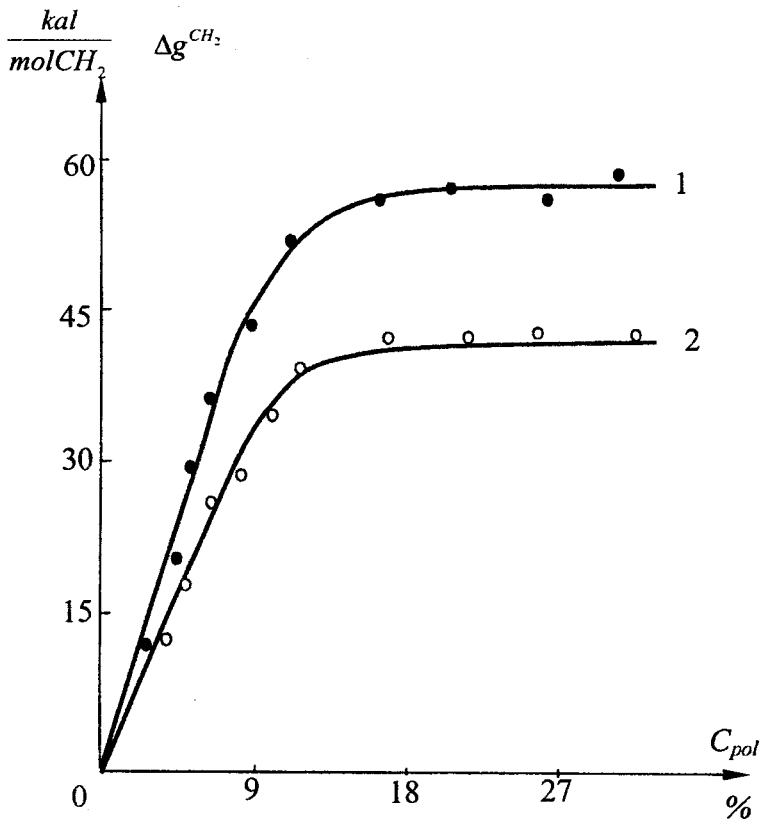
($M_w = 25 \cdot 10^3$) fizioloji məhlulun nisbi hidrofobluğunun konsentrasiyadan asılılığı $\Delta g^{CH_2} = \beta_h \cdot C_M$ tənliyi ilə təsvir olunur ($\beta = -1,08 \cdot 10^5 \text{ kal/mol } CH_2 \cdot \text{mol}^{-1}$).

Arabinoqalaktanın ($M_w = 40 \cdot 10^3$) fizioloji məhlulun nisbi hidrofobluğunun konsentrasiyadan asılılığının (şəkil V.12) başlanğıc hissəsi analogi olaraq bucaq əmsalı $\beta_h = -5,47 \cdot 10^4 \text{ kal/mol } CH_2 \cdot \text{mol}^{-1}$ olan xətti asılıqla təsvir olunur. Nisbi hidrofobluğun limit qiyməti

$$\delta\delta(\Delta g^{CH_2}) = -86 \pm 5 \text{ kal/mol } CH_2, \text{ polimerin kritik konsentra-}$$

siyası isə $C_{kr} = 1,58 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ qiymətini alır. Alınan nəticələr polisaxaridlərin fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqlarının ilk növbədə onların karbohidrat tərkibləri ilə müəyyən olunması haqqında yuxarıda irəli sürülmüş təsəvvürləri təsdiq edir. Bunları yoxlamaq üçün iondaşmayan bəzi polisaxaridlərin – natrium alqinatın, dekstran sulfatın və qeparinin fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqları tədqiq edilmişdir [148]. Alınan nəticələr göstərilmişdir ki, dekstran-sulfat və qeparin digər polisaxaridlərdən fərqli olaraq fizioloji məhlulu hidrofillaşdırır, iki fazalı sistemdə metilen qrupunun fizioloji məhluldan oktanola hipotetik keçid sərbəst enerjisi onların (qeparinin və dekstran-sulfatın) fizioloji məhlullarından oktanola keçid sərbəst enerjisindən böyük olur ($\Delta g^{CH_2} > 0$).

Natrium alqinatın ikifazlı su sisteminin su mühitinə daxil edilməsi marker maddələrinin paylanmasına təsir etmir. Qeparinin və dekstran-sulfatın fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqlarının polimerlərin konsentrasiyasından asılılıqları şəkil V.13-də göstərilmişdir.



Şəkil V.13. Qeparinin (1) və dekstran-sulfatın (2) məhlullarının nisbi hidrofobluqlarının polimerin konsentrasiyasından asılılığı.

Hər iki polimer üçün alınmış $\Delta g^{CH_2} - C$ asılılıqları başlangıç xətti və «doymuş» hissələrlə xarakterizə olunurlar. Qeparinin fizioloji məhlulu hidrofillaşdırıcı təsiri özünü daha güclü göstərir. Bunu qeparin üçün $\Delta g^{CH_2} - C$ asılılığının xətti hissəsinin bucaq əmsalının (β) və nisbi hidrofobluğun limit qiymətinin $\delta(\Delta g^{CH_2})$ dekstran-sulfat üçün alınmış qiymətlərindən böyük olmaları göstərir $(\beta_{qep.} > \beta_{d-s}, \delta(\Delta g^{CH_2})_{qep.} > \delta(\Delta g^{CH_2})_{d-s})$. Bu kəmiyyətlər qeparinin fizioloji məhlulu üçün $\beta_{qep.} = 9,36 \cdot 10^3 \text{ kal/mol } CH_2 \cdot \text{mol}$ və $\delta(\Delta g^{CH_2})_{qep.} = (59 \pm 4) \text{ kal/mol } CH_2$, dekstran-sulfatın fizioloji məhlulu üçün isə $\beta_{d-s} = 1,125 \cdot 10^3 \text{ kal/mol } CH_2 \cdot \text{mol}$ və $\delta(\Delta g^{CH_2}) = (43 \pm 4) \text{ kal/mol } CH_2$ qiymətlərini alırlar.

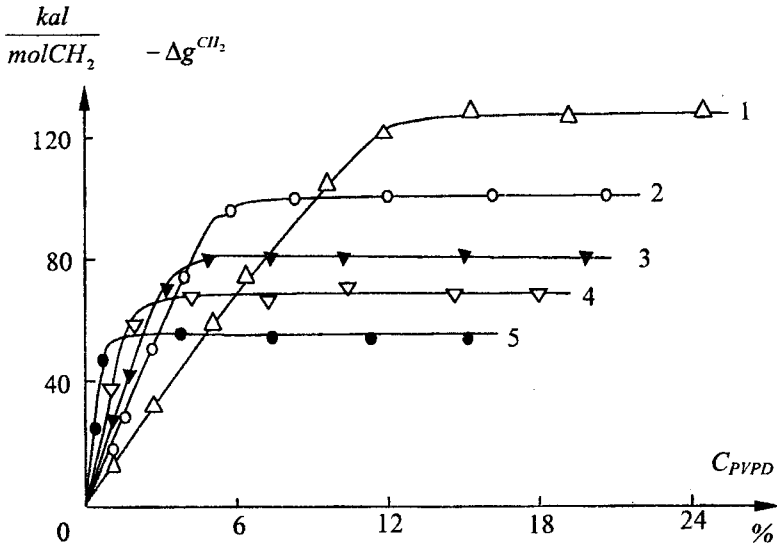
Alınan nəticələr göstərir ki, karbohidrat təbiətindən və tərkibindən asılı olaraq polisaxaridlər fizioloji məhlullara həm hidrofoblaşdırıcı, həm də hidrofillaşdırıcı təsirlər göstərə bilirlər. Fərz etmək olar ki, digər biopolimerdə analogi təsir göstərməlidirlər. Bioloji polimerlərin suyun termodinamik halına və ya strukturuna göstərdiyi bu cür əks işarəli təsirlərin bir-birini kompensə etməsi bioloji sistemlərdə suyun halının (strukturunun) çox incə requlya olunmasında (nizamlanmasında) kömək ola bilər. Hesab etmək olar ki, bu effektlər təbii və sintetik polimerlərin – qemokorrektorların tibbi-bioloji təsiri mexanizminin əsasını təşkil edir.

§ V.3. Qemokorrektor polimerlərin fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluğu

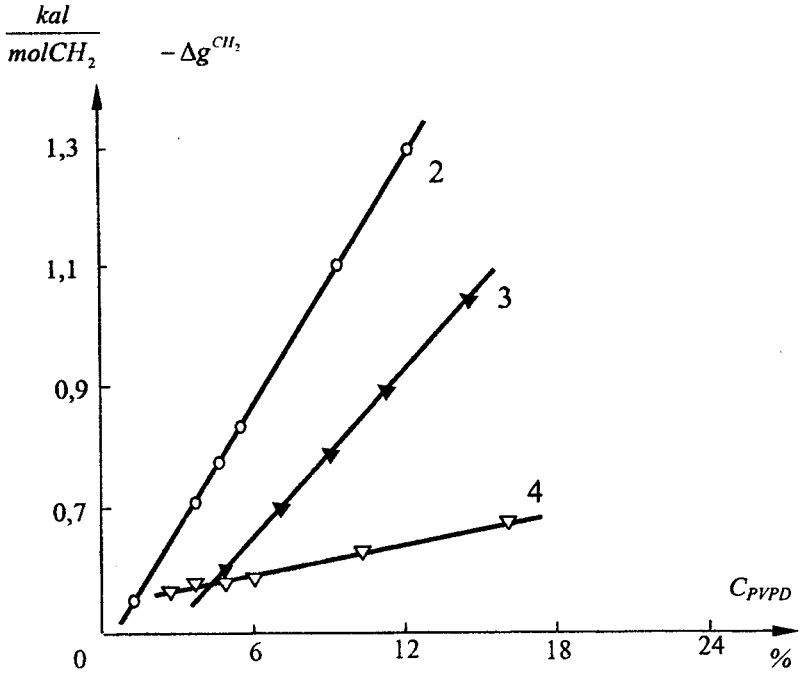
Məlumdur ki, qanəvəzedicilər təbabətdə qan itirmə hallarında və müxtəlif etiologiyalı şoklarda geniş istifadə olunurlar. Hal-hazırda qanun gemodinamik, nəql, reoloji və dezintoksikasiya funksiyalarını yerinə yetirən polifunksional qanəvəzediciləri xüsusi əhəmiyyət kəsb edirlər. Dekstran-poliqlükün və reopoliqlükün əsasında alınan plazmaəvəzediciləri təbabətdə geniş istifadə olunurlar. Onlar əsasən qanın gemodinamik və reoloji funksiyalarını yerinə yetirirlər. Orqanizmin intoksikasiyası (zəhərlənməsi) ilə müşayiət olunan qan itkiləri və şok hallarında, eləcə də infeksiya zəhərlənmələrdə polivilpirrolidon əsasında yaradılan qemokorrektorlar – qemodez və neogemodez və polivinilspirt əsasında alınan polidez müvəffəqiyyətlə istifadə olunur. Qanəvəzedicilərin dezintoksikasiya effekti onların toksinləri orqanizmdən (qandan və toxumalardan) çıxartma qabiliyyətləri ilə xarakterizə olunur (qiymətləndirilir).

Lakin qanəvəzedicilərin təsir mexanizmini başa düşmək müəyyən çətinliklərlə əlaqədardır və hərtərəfli tədqiqat işləri aparmaq zəruriyyəti yaradır. Qanəvəzedicilərin dezintoksikant kimi potensial imkanlarını proqnozlaşdırmaq və qiymətləndirmək üçün biofiziki kriteriyalar praktiki olaraq yox vəziyyətində olmuşdur.

Bu məqsədlə, işlənib hazırlanmış metodla ikifazlı su-üzvi birləşmə sisteminə maddələrin paylanması metodu ilə polivilpirrolidonun və onun bəzi törəmələrinin, müxtəlif dərəcədə asetilləşdirilmiş polivinil spirtinin fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqları öyrənilmişdir.



Şəkil V.14. PVPD-nin müxtəlif fraksiyalarının (1 - $M_w = 5 \cdot 10^3$; 2 - $M_w = 12 \cdot 10^3$; 3 - $M_w = 17 \cdot 10^3$; 4 - $M_w = 50 \cdot 10^3$; 5 - $M_w = 180 \cdot 10^3$) fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqlarının konsentrasiyadan asılılığı.



Şəkil V.15. Polivinilpirrolidonun müxtəlif fraksiyalarının (2,3,4) sulu məhlullarında su protonlarının relaksasiya sürətinin polimerin konsentrasiyasından asılılığı.

V.14-cü və V.15-ci şəkillərdə polivinilpirrolidonun müxtəlif fraksiyalarının fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqlarının və polivinilpirrolidonun sulu məhlulu – oktanol ikifazlı sistemin su mühitində suyun protonlarının spin-spin relaksasiya sürətinin ($1/T_2$) polimerin konsentrasiyasından asılılıqları göstərilmişdir. Bu asılılıqlar qlökomannanların, arabinoqalaktanın, qeparinin, dekstran-sulfatın fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqlarının konsentrasiyadan asılılıqları ilə analojidir, yəni iki hissədən – başlangıç xətti hissədən və məhlulun nisbi hidrofobluğunun limit qiymətini xarakterizə edən «doyma» hissəsindən ibarətdir. $\Delta g^{CH_2} - C$ asılılığını xarakterizə edən β və $\delta(\Delta g^{CH_2})$ parametrlərinin qiymətləri V.4 cədvəlində verilmişdir.

Cədvəl V.4

\overline{M}_w	β (kal/mol CH ₂ ·mol ⁻¹)	$-\delta(\Delta g^{CH_2})$ (kal/molCH ₂)	C_k (kal/molCH ₂)	β_T (l/mol·san)
$5 \cdot 10^3$	$5 \cdot 17 \cdot 10^3$	139	$2,76 \cdot 10^{-2}$	-
$12 \cdot 10^3$	$1,78 \cdot 10^4$	103	$5,72 \cdot 10^{-3}$	80,8
$17 \cdot 10^3$	$2,95 \cdot 10^4$	82	$2,77 \cdot 10^{-3}$	71,4
$50 \cdot 10^3$	$1,32 \cdot 10^5$	75	$5,69 \cdot 10^{-4}$	41,5
$180 \cdot 10^3$	$8 \cdot 33 \cdot 10^5$	58	$7,16 \cdot 10^{-5}$	

Cədvəldə verilmiş nəticələr göstərir ki, polivinilpirrolidonun suda və duzlu suda məhlullarının təyin olunmuş xarakteristikaları polimerin molekulyar kütləsindən asılıdır və bu asılılıq

$$\beta_h = -0,0298 \cdot M_w^{1,416} \quad (V.22)$$

tənliyi ilə təsvir olunur. $\delta(\Delta g^{CH_2})$ parametrinin isə polimerin molekulyar kütləsindən asılılığı

$$\delta(\Delta g^{CH_2}) = -892,5 \cdot M_w^{-0,230} \quad (V.23)$$

tənliyi ilə ifadə olunur. Analoji olaraq polimerin molekulyar kütləsi duzsuz su məhlulunda suyun protonlarının spin-spin relaksasiya sürətinə də təsir edir.

$$\beta_T = 7,35 \cdot M_w^{-0,475} \quad (V.24)$$

Alınan nəticələr göstərir ki, polimerin kritik konsentrasiyası onun molekulyar kütləsi ilə

$$C_{kr} = 2,92 \cdot 10^{-4} M_w^{-1,642} \quad (V.25)$$

tənliyi ilə əlaqədardır.

Polivinilpirrolidonun fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqlarının tədqiqindən alınan nəticələr iki aspektdən çox maraqlıdır. Əvvəla qeyd etmək lazımdır ki, polivinilpirrolidonun fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluğu ilə (Δg^{CH_2}) onların duzsuz sudakı məhlullarında su protonlarının spin-spin relaksasiya sürəti ($1/T_2$) arasında heç bir korrelyasiya əlaqəsi müşahidə edilməmişdir. Tədqiq olunan məhlulların bu iki xarakteristikaları arasında korrelyasiyanın olmaması V.2 cədvəlində aqaroza məhlulları üçün alınmış nəticələri V.4 cədvəlində PVPD məhlulları üçün alınmış nəticələrlə müqayisə etdikdə daha aşkar görünür. Bu əlaqənin olmaması, yəqin ki, suyun kinetik xarakteristikaları ilə (T_2) onun termodinamik xarakteristikalarının (Δg^{CH_2}) bir-biri ilə aşkar şəkildə asılı olmadığını göstərir. Bioloji sistemlərdə suyun halını müxtəlif metodlarla tədqiq edərkən alınan nəticələrin bir-biri ilə üst-üstə düşməməsi və bəzən bir-birinə zidd olması faktı yuxarıda qeyd olunan nəticəni təsdiq edir.

Alınan nəticələrdə ikinci maraqlı aspekt polivinilpirrolidonun kiçik molekululu fraksiyalarının ($M_w=5 \cdot 10^3$ və $M_w=12 \cdot 10^3$) fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqlarının nisbətən böyük qiymətlər almasıdır ($\Delta g^{CH_2} > 100 \text{ kal/mol } CH_2$). Polivinilpirrolidonun məhz bu

fraksiyalarının fizioloji məhlulları təbabətdə «qemodez» və «neoqemodez» adı ilə dezintonsikant və şok əleyhinə preparatlar kimi tətbiq olunurlar. Belə hesab etmək olar ki, bu məhlulların yüksək hidrofobluqları onların tibbi-bioloji təsiri ilə əlaqədardır.

Polivinilsirtin fizioloji məhlulları da təbabətdə dezintoksikant preparatlar kimi geniş istifadə olunur |150|. Bioloji polimerlərin fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqları ilə onların tibbi-bioloji funksiyaları arasında əlaqənin nə dərəcədə mövcud olduğunu müəyyənləşdirmək üçün polivinilsirtin fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqları öyrənilmişdir. Tədqiqatlar göstərmişdir ki, Δg^{CH_2} parametri polivinilsirtin konsentrasiyasından və asetilləşdirilmə dərəcəsindən asılıdır, molekul çəkisindən isə asılı deyildir. Alınan nəticələr V.16 şəklində və V.5 cədvəlində verilmişdir |151|. Δg^{CH_2} parametrinin polimerin molekulyar kütləsindən asılı olmaması onunla əlaqədardır ki, onun molekulunun hidrogen rabitəsinin yaranmasında iştirak edə bilən hissələri bir-biri ilə daxili hidrogen rabitələri yaradırlar və bu səbəbdən həlledici ilə (su ilə) qarşılıqlı təsirdə olurlar. Polimerin molekulyar kütləsi artdıqca daxili hidrogen rabitəsində iştirak edən qrupların sayı artır, su ilə qarşılıqlı təsirdə olan qrupların sayı isə sabit qalır.

V.5 cədvəlində və V.15 şəklində göstərilən nəticələrin təhlili göstərir ki, polivinilsirtinin fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqlarının limit («doymuş») qiyməti ($\delta \Delta g^{CH_2}$) polimerin asetilləşdirmə dərəcəsindən asılılığı

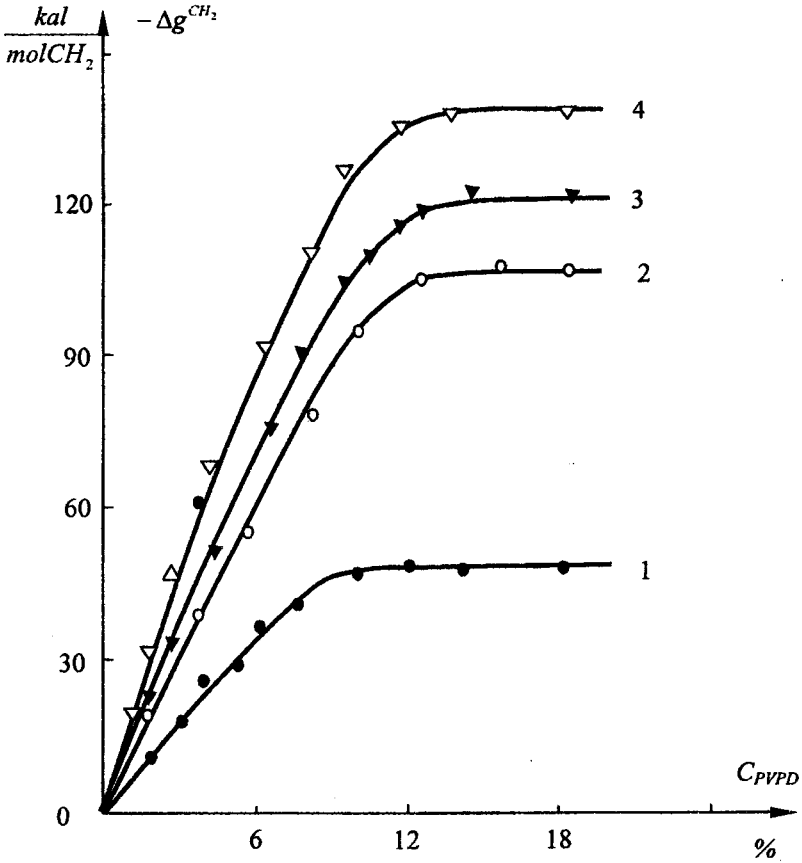
$$\delta(\Delta g^{CH_2}) = -46, -74 \cdot N^{0,396} \quad (V.26)$$

tənliyi ilə ifadə olunur. Burada N – polivinilsirtin asetilləşdirilmə dərəcəsidir.

Xüsusi qeyd etmək lazımdır ki, asetilləşdirilmə dərəcəsi 18% olan polivinilsirtin fizioloji məhlulunun nisbi hidrofobluğunun limit qiyməti ($\delta\Delta g^{CH_2}$) ilə molekulyar kütləsi $M_w = 5 \cdot 10^3$ olan polivinilpirrolidonun fizioloji məhlulunun nisbi hidrofobluğunun limit qiyməti ilə üst-üstə düşür. Məhz bu xarakteristikali polimerlərin fizioloji məhlulları təbabətdə dezintoksikant kimi istifadə olunurlar |150|. Ona görə fərz etmək olar ki, fizioloji məhlulların bu xarakteristikası onların tibbi-bioloji təsirini müəyyənləşdirir.

Polimerlərin dezintoksikant kimi təsirinin tədqiqinə həsr olunmuş elmi ədəbiyyatda |150| hesab olunur ki, bu polimerlərin təsiri ilə toksinlərin orqanizmdən uzaqlaşdırılması polimer-toksin komplekslərinin yaranması ilə əlaqədardır. Ola bilsin ki, bu mexanizm həqiqətən də həyata keçir, lakin bizim aldığımız nəticələr polimerlərin dezintoksikasiyaedici təsiri üçün əlavə mexanizmin təklif etməyə imkan verir.

Əvvəllər qeyd olunduğu kimi elmi ədəbiyyatın təhlili nəticəsində məlum olmuşdur ki, biokimyəvi transformasiyalara uğramayan istənilən maddənin orqanizmin toxumaları arasında paylanması prosesinə çoxkomponentli çoxfazalı sistemlərdə tarazlıq paylanması prosesi kimi baxmaq olar |74,75|. |152|-də qəbul olunduğu kimi belə çoxfazalı sistemlərin bioloji mayelərin (qan, limfa, hüceyrədaxili maye və hüceyrəxarici toxuma mayesi) olduğunu qəbul etsək, fazaların hamısında həlledicinin su olduğunu görürük. Baxılan bioloji mayələrdə baş verən proseslər ikifazlı və ya çoxfazlı su-polimer sistemlərində müşahidə olunan proseslərə hədsiz yaxındır |110, 113-117|.



Şəkil V.16. Müxtəlif dərəcədə asetilləşdirilmiş polivinil spirtinin (1- 1%; 2 – 6%; 3 – 12%; 4 – 18%) fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqlarının konsentrasiyadan asılılığı.

Cədvəl V.5

Asetilləşdirilmə dərəcəsi %	C, %	$-\Delta g^{CH_2}$ kal/mol CH ₂	Asetilləşdirilmə dərəcəsi %	C, %	Δg^{CH_2} kal/mol CH ₂
1,0	2,0	10 ± 4	6,0	2,0	17 ± 5
	3,0	14 ± 3		3,0	26 ± 4
	4,0	21 ± 5		4,0	34 ± 5
	5,0	25 ± 4		5,0	43 ± 6
	6,0	32 ± 5		6,0	52 ± 5
	7,0	35 ± 5		7,0	60 ± 6
	8,0	38 ± 4		8,0	69 ± 5
	9,0	41 ± 6		9,0	77 ± 8
	10,0	43 ± 5		10,0	86 ± 8
	12,0	45 ± 6		11,0	89 ± 7
	14,0	45 ± 5		12,0	95 ± 7
	18,0	44 ± 5		13,0	99 ± 8
				14,0	102 ± 8
				15,0	104 ± 9
		18,0	105 ± 8		
		20,0	104 ± 9		
12	2,0	19 ± 5	18	2,0	23 ± 6
	3,0	31 ± 6		4,0	46 ± 5
	5,0	50 ± 6		6,0	68 ± 6
	7,0	69 ± 6		8,0	91 ± 6
	9,0	91 ± 8		10,0	115 ± 8
	12,0	114 ± 9		12,0	132 ± 10
	13,0	118 ± 8		14,0	138 ± 8
	14,0	121 ± 9		16,0	140 ± 8
	15,0	125 ± 8		20,0	140 ± 8
	18,0	124 ± 6			

Məlumdur ki, su-polimer sistemindəki fazaların xassələrindəki fərq fazaəmələgətirən polimerlərin bu fazalardakı suya təsiri ilə müəyyən olunur [113-117]. Ona görə fərz etmək olar ki, bioloji mayelərin xassələri arasındakı fərq bu mayələrdə olan biokomponentlərin suyun strukturuna göstərdikləri təsirlərin müxtəliflikləri ilə əlaqədardır. Biz, baxılan proseslərdə maddələrin bioloji mayələr – fazalar arasında köçürülməsi mexanizmi ilə maraqlanmırıq, çünki maddələrin tarazlıq paylanması üçün hansı keçid mexanizminin olması vacib deyil [74,75].

Beləliklə, təklif olunan hipotez ondan ibarətdir ki, çoxkomponentli və çoxfazlı sistem kimi qəbul olunan orqanizmdə ekzogen və endogen maddələrin paylanması Qibbsin fazalar qaydası ilə baş verir və verilmiş maddənin bu və ya digər fazadakı kimyəvi potensialı su mühitinin fazaların komponentlərinin formalaşdırdığı strukturu ilə təyin olunur. Bu halda sistemin hər hansı bir fazasına daxil edilmiş mühitin modifikatoru olan maddə daxil etdikdə bu fazada su mühitinin strukturunun dəyişməsinə və nəticə olaraq maddənin sistemin fazaları arasında yenidən paylanmasına gətirir.

Yuxarıda qeyd olunduğu kimi dezintoksikasiyaedici təsir göstərən polimerlər su mühitinin strukturunu, o cümlədən bu mühitin nisbi hidrofobluğunu dəyişdirirlər. Ona görə belə polimerlərin qana daxil edilməsi onun su mühitinin nisbi hidrofobluğunu artırır. Bu isə öz növbəsində maddələrin qan ilə digər bioloji mayələr və toxuma mayeləri arasında paylanmasının müxtəlif cür dəyişməsinə gətirib çıxarır. Xüsusi halda bu, toksinlərin konsentrasiyasının artması ilə nəticələnə bilər. Toksinlərin dezintoksikasiyaedici polimerlə birləşərək kompleks əmələ gətirməsi prosesi orqanizmin zəhərlərdən təmizlənməsinin ikinci mərhələsi ola bilər. Polimerlərin dezintoksikasiyaedici təsirinin irəli sürülən qipotetik mexanizmi yüksəkmolekullu birləşmələrin orqanizmdə

qistohematik baryerlərin keçiriciliyinin təşkili və tənzimləməsi effektinin xüsusi halı kimi götürülə bilər.

§ V.4. Bəzi sintetik polimerlərin fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqları

Sintetik polimerlərin biokimyəvi eksperimental praktikada ən geniş istifadə olunanlarından biri polietilenqlikol (PEQ) və onun törəmələridir [136]. Polietilenqlikol və onun müxtəlif fraksiyaları zülalların çökdürülməsində, nuklein turşularının və polinukleotidlərin konformasiya dəyişmələrində, ikifazlı su-polimer sistemlərinin yaranmasında və s. geniş istifadə olunurlar [137,138-140]. Əksər hallarda fərz edilir ki, [32, 153-154] polietilenqlikolun bioloji effektləri onun bioloji sistemlərdə su mühitinin xassəsinə göstərdiyi təsirlə əlaqədardır.

Polietilenqlikolun müxtəlif fraksiyalarının fizioloji məhlullarının ikifazlı sistemdə paylanma metodu ilə təyin olunmuş nisbi hidrofobluqlarının polimerin konsentrasiyasından asılılıqları şəkil V.17-də göstərilmişdir. Aqarozanın məhlullarında olduğu kimi Δg^{CH_2} kəmiyyəti konsentrasiyadan xətti asılıdır və konsentrasiyanın tədqiq olunan qiymətlərində «doymuş» halına çatmır. Polietilenqlikolun fizioloji məhluluna təsirinin hesablanmış molyar effektivlik əmsalının (β) və Δg^{CH_2} -nin qiymətləri ilə birlikdə cədvəl V.6-də verilmişdir.

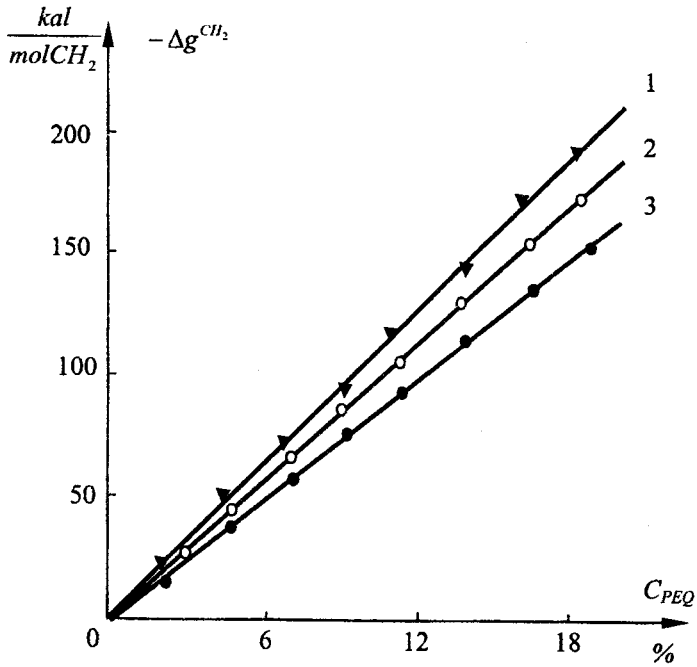
Cədvəl V.6

C _{PEQ} , %	Polimer məhlulunun nisbi hidrofobluğu - Δg^{CH_2} kal/mol CH ₂						
	M _n →62,07	30	1500	3000	6000	20000	40000
10,0	32	36	33	39	32	41	35
15,0	48	54	50	58	47	62	53
20,0	64	71	66	78	63	82	70
25,0	80	90	83	97	79	103	88
30,0	30	96	106	100	117	94	123
35,0	129	143	133	156	126	165	140
40,0	145	161	150	175	142	185	158
50,0	160	178	166	195	153	206	176
-β kal·molCH ₂	34,0	282,2	290,2	1032,7	1869,0	8135,4	14013,3

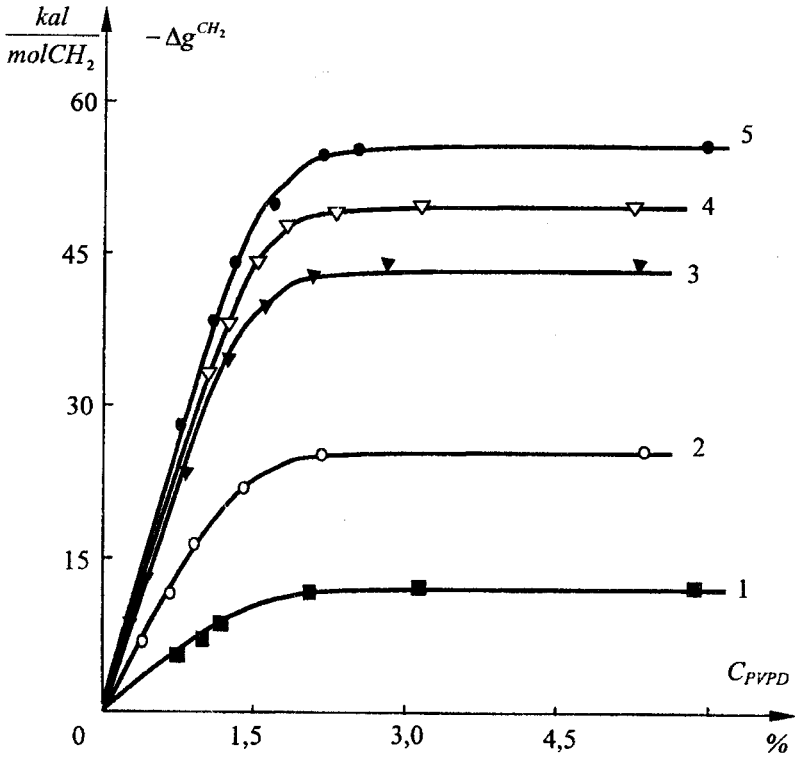
β - parametrinin polimerin molyar kütləsindən asılılığı və etilenqlikolun da bu asılılığı ödəməsi, verilmiş halda β-nın polietilenqlikolun polimerləşmə dərəcəsiindən əlaqədar olduğunu söyləməyə imkan verir. Müşahidə olunan asılılıq

$$\beta = -0,875Mn^{0,898} = 20,58P^{0,898} \quad (V.27)$$

tənliyi ilə təsvir olunur. Burada P – polimerin polimerləşmə dərəcəsidir.



Şəkil V.17. Polietilenqlikolun müxtəlif fraksiyalarının (1- $20 \cdot 10^3$; 2 - $3 \cdot 10^3$; 3 - 300) fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqlarının konsentrasiyadan asılılığı.



Şəkil V.18. Poliakrilamidin müxtəlif fraksiyalarının (1 – $1,06 \cdot 10^4$; 2 – $6,65 \cdot 10^3$; 3 – $3,84 \cdot 10^5$; 4 – $4,42 \cdot 10^5$; 5 – $4,54 \cdot 10^5$) fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqlarının konsentrasiyadan asılılığı.

Qeyd etmək lazımdır ki, polietilenqlikolun sulu məhlullarının |155-157| NMR metodu |155| ilə və başqa metodlarla |156-157| tədqiqi göstərmişdir ki, polimer zəncirinin hər bir oksigen atomu 16 su molekulunu özünə bağlayır və polimer zəncirinin yaxın ətrafında suyun yüksək dərəcəli orientasiyası müşahidə olunur. Ona görə müəlliflər |155-157| hesab edirlər ki, polietilenqlikol suya bir neçə layda strukturlaşdırıcı təsir göstərir. Uberreyterin |38| tədqiqatlarına görə isə polietilenqlikol məhlulda həcmi suyu dağdır və bu təsir polimerin molyar kütləsindən asılıdır. Polietilenqlikolun fizioloji məhlulunun nisbi hidrofobluğunu artırmasını göstərən nəticələr belə bir mülahizə irəli sürməyə imkan verir ki, doğrudan da polietilenqlikolun makromolekula yaxın bir neçə təbəqəyə strukturlaşdırıcı təsir göstərməsi məhlulun həcmindəki suyun dağılması ilə müşayiyyət olunur. Uberreyterə |38| görə poliakriamid də suya dağıcı təsir göstərir və bu effekt polietilenqlikolun suya göstərdiyi dağıcı təsirdən qat-qat böyükdür. Poliakrilamidin müxtəlif fraksiyalarının fizioloji məhlullarının yuxarıda qeyd olunmuş üsulla təyin olunmuş nisbi hidrofobluqlarının polimerin konsentrasiyasından asılılıqları şəkil V.18-də göstərilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi polimerin bütün tədqiq olunan fraksiyaları üçün bu asılılıq «doyma» əyrisi ilə təsvir olunur. Hər bir əyrinin başlanğıcı düzxətli hissəsini xarakterizə edən β parametrinin, məhlulun nisbi hidrofobluğunun «doyma» qiymətini xarakterizə edən $\delta(\Delta g^{CH_2})$ parametrinin və kritik konsentrasiyanın (C_{kr}) qiymətləri V.7 cədvəlində verilmişdir. V.7 cədvəlində verilmiş kəmiyyətlərin təhlili göstərir ki, bu parametrlər polimerin molyar kütləsindən asılıdırlar və aşağıdakı tənliklərlə təsvir olunurlar:

$$\delta(\Delta g^{CH_2}) = -0,260 \cdot M_w^{0,406} \quad (V.28)$$

$$\beta = -0,032 M_w^{1,359} \quad (\text{V.29})$$

$$C_{kr} = 7,59 M_w^{0,946} \quad (\text{V.30})$$

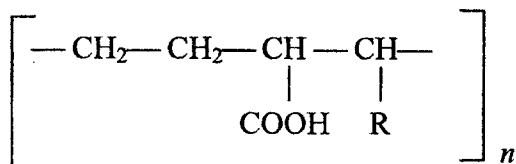
Cədvəl V.7

	β $\frac{\text{kal}}{\text{mol CH}_2 \cdot \text{mol}} \cdot l$	$-\delta(\Delta g^{CH_2})$ $\text{kal} / \text{mol CH}_2$	C_{kr} mol / l
$1,06 \cdot 10^4$	$9,45 \cdot 10^3$	$11,0 \pm 3$	$1,167 \cdot 10^{-3}$
$6,65 \cdot 10^4$	$1,12 \cdot 10^5$	24 ± 3	$2,123 \cdot 10^{-4}$
$3,84 \cdot 10^5$	$1,24 \cdot 10^6$	46 ± 4	$3,743 \cdot 10^{-5}$
$4,42 \cdot 10^5$	$1,49 \cdot 10^6$	51 ± 4	$3,394 \cdot 10^{-5}$
$4,54 \cdot 10^5$	$1,55 \cdot 10^6$	55 ± 5	$3,560 \cdot 10^{-5}$

Polietilenqlikolun, poliakrilamidin, polivinilpirrolidonun, müxtəlif təbiətli və quruluşlu polivinilspirtlərin və polisaxaridlərin fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqlarının tədqiqi göstərir ki, makromolekulun məhlulda suyun strukturuna təsiri ilk növbədə onun kimyəvi təbiətinin və strukturunun spesifik xüsusiyyətləri ilə əlaqədardır. Canlı orqanizmlərdə gedən prosesləri başa düşmək üçün sözsüz ki, ən çox yayılmış zülallar və nuklein turşuları kimi biopolimerlərin fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqlarını tədqiq etmək daha böyük maraq kəsb edir. Lakin təəssüf ki, işlənib hazırlanmış sulu məhlulların nisbi hidrofobluqlarının kəmiyyətə qiymətləndirmək metodu sistemin su fazasında üzvi həlledici olduğu üçün zülalların və nuklein turşularının məhlullarını tədqiq etməyə imkanı vermir (üzvi həlledici zülal və nukleid turşuları molekullarını denaturasiyaya uğradır).

Bu çatışmamazlığı aradan qaldırmaq üçün zülal molekullarının modeli kimi süni polimerləri – malein turşusu ilə etilenin bir-birini əvəz edən sopolimerlərinin efir

törəmələri sintez olunmuşdur. Bu sopolimerlərin kimyəvi tərkibi və quruluşu şəkil V.19-da verilmişdir.



- R – COOH şifri A0
- COOCH₃ şifri A1
- COOC₂H₅ şifri A2
- COOC₃H₇ şifri A3
- COOC₄H₉ şifri A4

Şəkil V.19

Sintez olunan sopolimerlərin hamısı natrium duzu şəklinə salınmış və duz şəklində tədqiq olunmuşlar. Şəkil V.20-də A0 və A1 sopolimerlərinin fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqlarının polimerlərin konsentrasiyasından asılılığı göstərilmişdir. Qeyd etmək lazımdır ki, A0 və A1 sopolimerlərinin fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqları polimerin molekulyar kütləsindən ($60 \cdot 10^3$ - $500 \cdot 10^3$ intervalında) və praktiki olaraq su mühitinin ion tərkibindən asılı deyildir. Bundan əlavə iondaşıyan polisaxaridlərdən fərqli olaraq bu polimerlərin təsiri ilə fizioloji məhlulun «hidrofilləşməsi» baş vermir və duzlu su məhlullarının nisbi hidrofobluqları artır. A1 sopolimerinin suya təsiri A0 polimerinin suyu təsirindən bir qədər böyük olur. Bu,

makromolekulun yan zəncirinin hidrofilye fraqmentində ləkallaşmış metil qrupunun nisbi hidrofobluğunun kiçik qiymətləri ilə əlaqədardır. Qlisinin protonunun və alaninin metil qrupunun su ilə qarşılıqlı təsirlərinin intensivliyinin fərqi cəmi 0,58 metilen qrupuna ekvivalentdir $|42|$. Müxtəlif sopolimerlər üçün alınmış və V.20 - V.24 şəkillərində verilmiş nəticələrdən görünür ki, makromolekulun alifatik yan zəncirinin uzunluğunun artması makromolekulun fizioloji məhlulda göstərdiyi təsirin effektivliyinin artması ilə müşayiyyət olunur. Alınan nəticələrin (şəkillərdə verilən) təhlili sopolimerlərin fizioloji məhlulda göstərdiyi təsirin molyar effektivlik əmsalını (β), məhlulun nisbi hidrofobluğunun limit qiymətini ($\delta(\Delta g^{CH_2})$) və polimerin kritik konsentrasiyasını tapmağa imkan vermişdir. Bu kəmiyyətlərin qiymətləri cədvəl V.8-də verilmişdir. Bioloji molekulların analoqları kimi sintez olunmuş sopolimerin fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqlarının tədqiqi və təhlili göstərdi ki, zülal təbiətli bioloji makromolekullar, bioloji sistemlərdəki suyun strukturunu dəyişdirir.

Cədvəl V.8-nin təhlili göstərir ki, yan zəncirin uzunluğu c_2 və c_2 -dən böyük olan sopolimerlər üçün qeyd olunan parametrləri polimerin molekulyar kütləsindən asılıdır. A2 sopolimerləri üçün qeyd olunan parametrləri polimerin molekulyar kütləsindən asılıdır. A2 sopolimerləri üçün

0,15 M NaCl 0,01 F5-də pH 7,4 mühitində

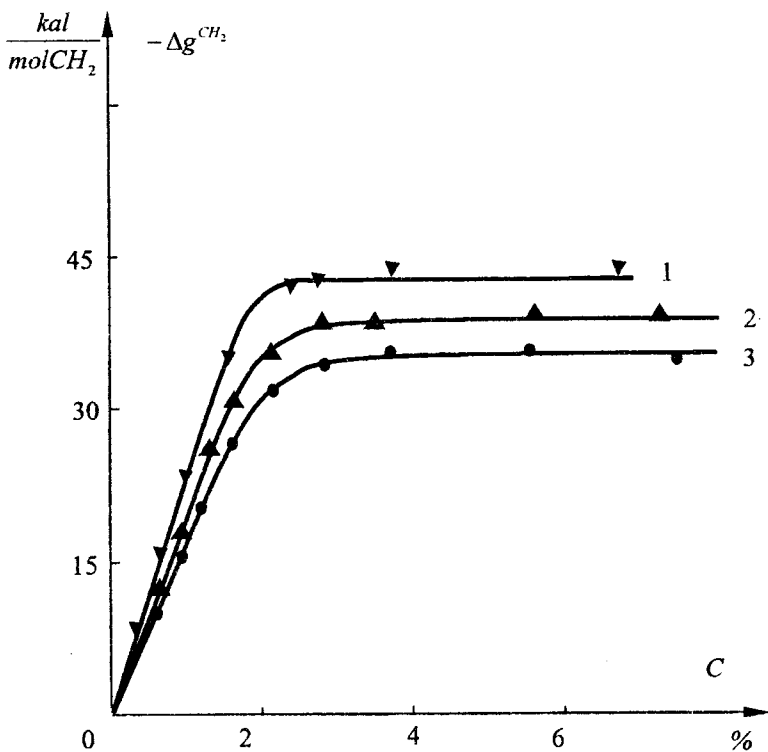
$$\beta = 0,697 \cdot M_w^{1,77} \quad (V.31)$$

$$\delta(\Delta g^{CH_2}) = -17,45 \cdot M_w^{0,122} \quad (V.32)$$

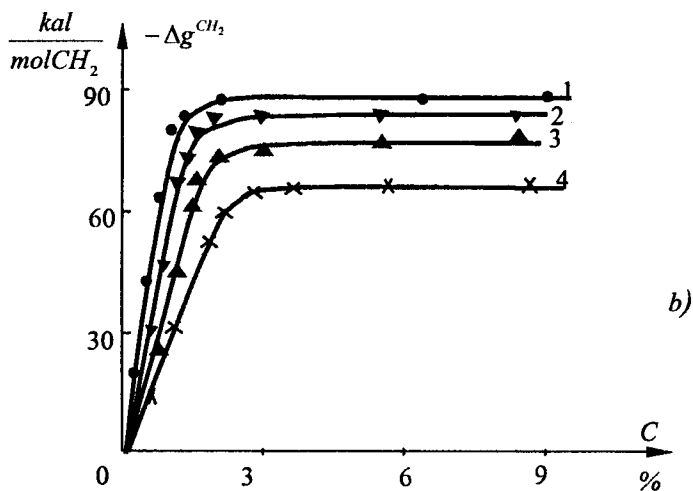
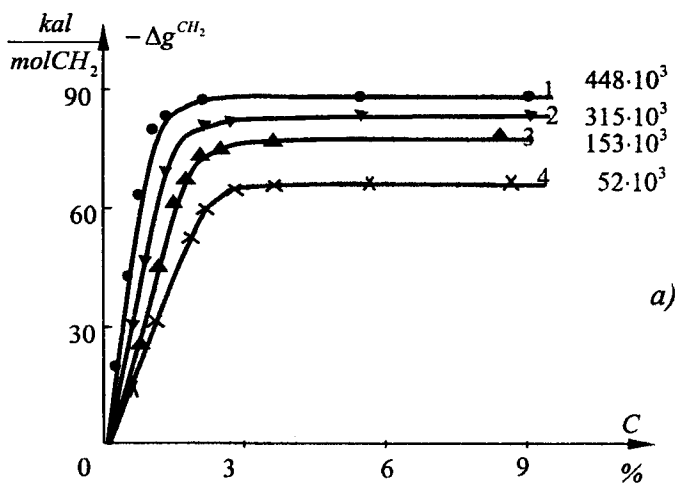
$$C_{kr.} = 25,47 \cdot M_w^{1,056} \quad (V.33)$$

Cødvel V.8.

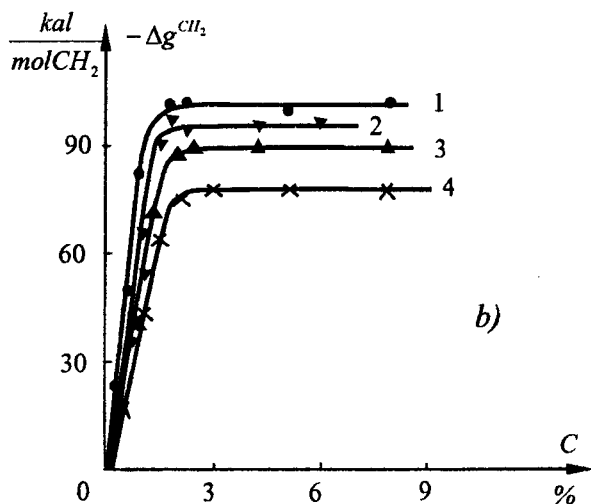
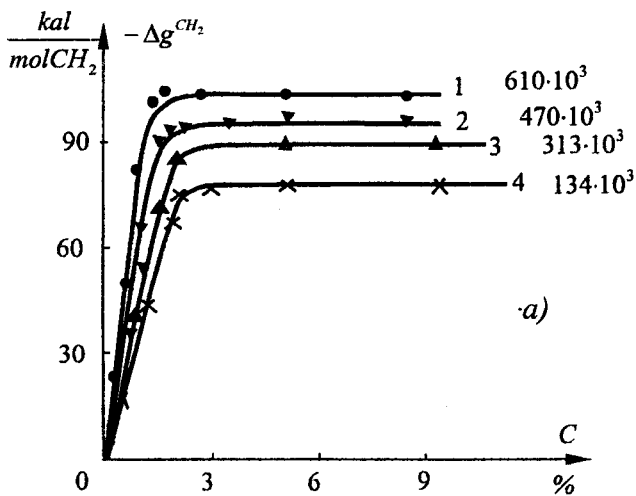
R	$M_w \cdot 10^{-3}$	0,15 M NaCl 0,01M FB			0,11 M FB		
		β $kal \cdot mol \ CH_2^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot l$	$\delta (\Delta g^{CH_2})$ $kal \cdot mol \ CH_2^{-1}$	C_{kr} $mol^{-1} \cdot l$	β $kal \cdot mol \ CH_2^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot l$	$\delta (\Delta g^{CH_2})$ $kal \cdot mol \ CH_2^{-1}$	C_{kr} $mol^{-1} \cdot l$
1	2	3	4	5	6	7	8
-COONa	84-541	-	37,0	-	-	37,0	-
-COOCH ₃	71-450	-	40,0	-	-	43,0	-
-COOC ₂ H ₅	52	2,5·10 ⁵	66,0	2,64·10 ⁴	2,67·10 ⁵	69,0	2,59·10 ⁻⁴
	153	8,77·10 ⁵	75,0	8,57·10 ⁻⁵	9,22·10 ⁵	78,0	8,46·10 ⁻⁵
	315	2,08·10 ⁶	82,0	3,94·10 ⁻⁵	2,16·10 ⁶	84,0	3,88·10 ⁻⁵
	448	3,15·10 ⁶	86,0	2,72·10 ⁻⁵	3,43·10 ⁶	90,0	2,63·10 ⁻⁵
-COOC ₃ H ₇	134	9,25·10 ⁵	75,0	8,11·10 ⁻⁵	9,18·10 ⁵	80,0	8,69·10 ⁻⁵
	313	2,44·10 ⁶	87,0	3,56·10 ⁻⁵	2,50·10 ⁶	93,0	3,71·10 ⁻⁵
	470	3,81·10 ⁶	93,0	2,44·10 ⁻⁵	3,92·10 ⁶	100,0	2,54·10 ⁻⁵
	610	5,23·10 ⁶	97,0	1,86·10 ⁻⁵	5,40·10 ⁶	106,0	1,96·10 ⁻⁵
-COOC ₄ H ₉	43	2,47·10 ⁵	76,0	3,08·10 ⁻⁴	2,52·10 ⁵	80,0	3,17·10 ⁻⁴
	110	7,31·10 ⁵	84,0	1,15·10 ⁻⁴	7,42·10 ⁵	86,0	1,16·10 ⁻⁴
	290	2,25·10 ⁶	93,0	4,13·10 ⁻⁵	2,36·10 ⁶	98,0	4,15·10 ⁻⁵
	465	3,89·10 ⁶	114,0	2,93·10 ⁻⁵	4,25·10 ⁶	126,0	2,96·10 ⁻⁵
	690	6,12·10 ⁶	126,0	2,06·10 ⁻⁵	6,74·10 ⁶	140,0	2,08·10 ⁻⁵



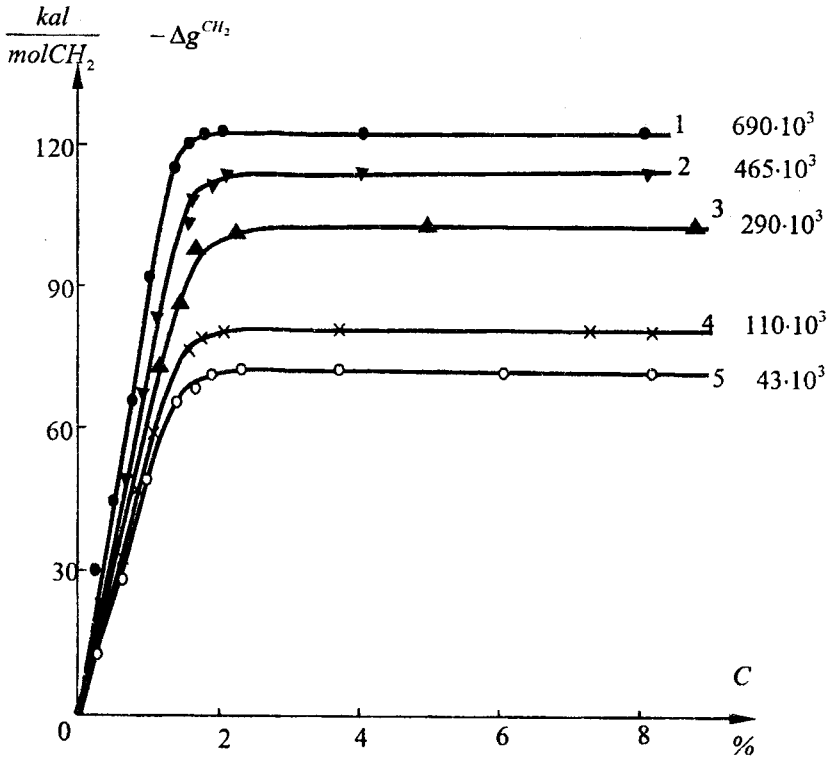
Şəkil V.20. AI sopolimerinin nisbi hidrofobluğunun (0,11 M FB-də, pH=7,4)-də (1) və fizioloji məhlulda (2) və A0 sopolimerinin fizioloji məhlulda polimerin konsentrasiyadan asılılığı.



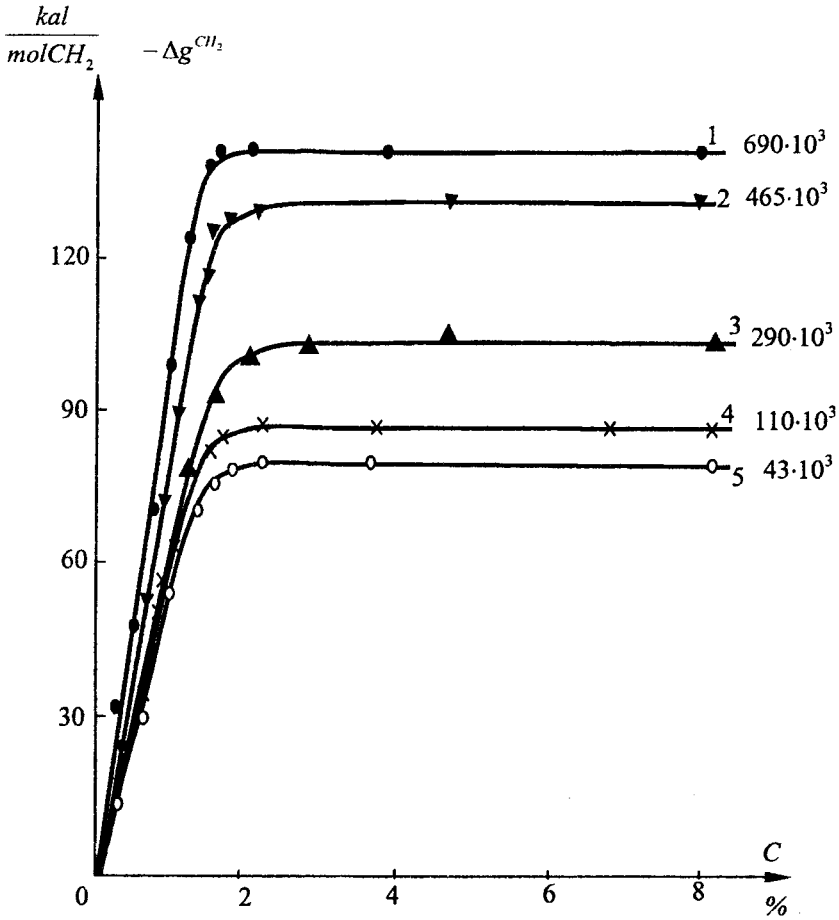
Şəkil V.21. A2 sopolimerinin müxtəlif fraksiyalarının nisbi hidrofobluğunun fizioloji məhlulda (a) və 0,11 FB, pH 7,4 mühitində polimerin konsentrasiyasından asılılığı.



Şəkil V.22. A3 sopolimerinin müxtəlif fraksiyalarının nisbi hidrofobluğunun fizioloji məhlulda (a) və 0,11 FB, pH 7,4 mühitində polimerin konsentrasiyasından asılılığı.



Şəkil V.23. A4 sopolimerinin müxtəlif fraksiyalarının nisbi hidrofobluğunun fizioloji məhlulda polimerin konsentrasiyasından asılılığı.



Şəkil V.24. A4 sopolimerinin müxtəlif fraksiyalarının nisbi hidrofobluğunun polimerin konsentrasiyasından asılılığı (0,11 FB, pH 7,4).

0,11 M FB, pH 7,4 mühitində

$$\beta = 0,724 \cdot M_w^{1,179} \quad (\text{V.34})$$

$$\delta(\Delta g^{SH_2}) = -16,89 \cdot M^{0,119} \quad (\text{V.35})$$

$$C_{kr} = 26,34 \cdot M_w^{1,061} \quad (\text{V.36})$$

Qeyd etmək lazımdır ki, A3, A4 sopolimerləri də analogi tənliklərlə təsvir olunurlar və bu parametrlər üçün ümumi tənliklər yazıla bilər:

$$\beta = A \cdot M_w^B \quad (\text{V.37})$$

$$C_k = A' \cdot M_w^{B'} \quad (\text{V.38})$$

$$\delta(\Delta g^{CH_2}) = A'' \cdot M_w^{B''} \quad (\text{V.39})$$

(V.37)-(V.39) tənliklərindəki əmsalların qiymətləri cədvəl V.9-də göstərilmişdir. Bu əmsalların müqayisəli təhlili onların hər ikisinin eyni zamanda dəyişməsinin mürəkkəbliyini göstərir və alifatik zəncirin uzunluğunun suya təsirini birqiymətli xarakterizə etməyə imkan vermir.

Sadəlik və əyanilik üçün A0-A4 sopolimerləri üçün (polimerləşmə dərəcəsi $P=200$ və $P=20 \cdot 10^3$ olan) $[\delta(\Delta g^{CH_2})] / P - n_R$ asılılığı qurulmuşdur (şəkil V.25, $a - p = 20000$ və $b - p = 200$).

Şəkildən görünür ki, ion mühiti sopolimerlərin suyun strukturuna təsirini dəyişdirmir və bu təsirlə sopolimerlərin alifatik yan zəncirinin uzunluğu arasında korrelyasiya qarşılıqlı əlaqəsi mövcuddur. Bu asılılıqlar aşağıdakı tənliklərlə ifadə olunurlar:

P=200 üçün

$$\left[-\delta(\Delta g^{CH_2}) \right] / P = 0,185 + 0,0458 \cdot n_R \quad (V.40)$$

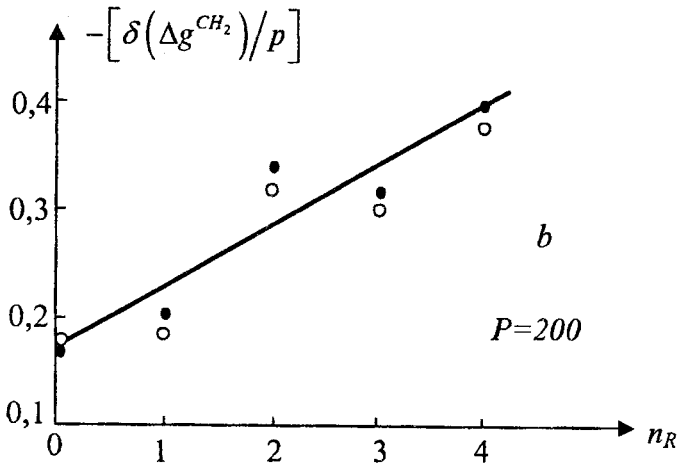
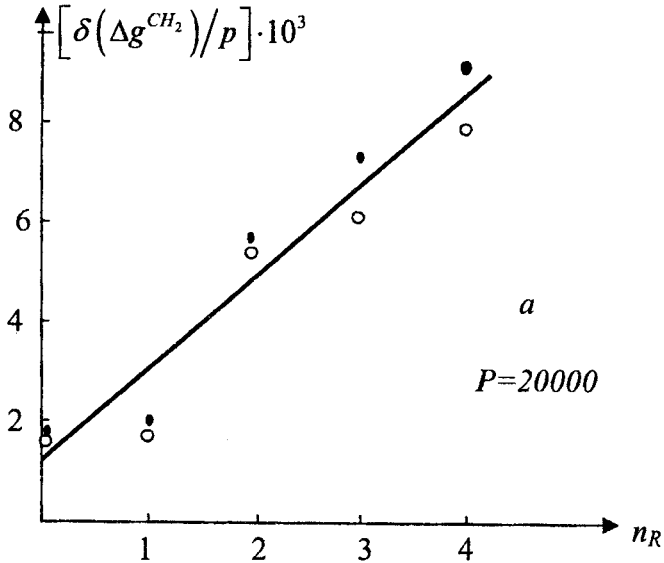
P=20000 üçün

$$\left[-\delta(\Delta g^{CH_2}) \right] / P = 1,30 + 10^{-3} + 1,87 \cdot 10^{-3} n_R \quad (V.41)$$

Bu tənliklər bir tərəfdən göstərir ki, sopolimerlərin suya təsiri, məhlulların nisbi hidrofobluqları bilavasitə makromolekul ilə suyun qarşılıqlı təsiri ilə əlaqədardır. Digər tərəfdən nisbi hidrofobluğun məxsusi qiymətinin P-dən asılı olaraq dəyişməsi göstərir ki, makromolekulun suya təsir effekti additiv xarakter daşımır, başqa sözlə ayrı-ayrı monomerlərin suya təsir effekti müxtəlifdir. Alınan nəticələrin ən vacibi odur ki, zülal təbiətli makromolekullar suyun strukturunu dəyişdirirlər və bu makromolekulların suyun həcmində yaratdığı dəyişikliklər onların su ilə bilavasitə qarşılıqlı təsiri ilə əlaqədardır.

Cədvəl V.9

R	0,15 M NaCl FB, pH 7,4						
	A	B	A'	B'	A''	B''	
-COOC ₂ H ₅	0,697	1,177	-17,45	0,122	25,47	-1,056	
-COOC ₃ H ₇	1,353	1,138	-10,08	0,170	7,35	-0,967	
-COOC ₄ H ₉	1,072	1,157	-10,88	0,178	10,19	-0,979	
R	0,11 M FB, pH 7,4						
	-COOC ₂ H ₅	0,724	1,179	-18,89	0,119	26,34	-1,061
	-COOC ₃ H ₇	0,984	1,164	-9,16	0,183	9,26	-0,981
	-COOC ₄ H ₉	0,778	1,188	-8,69	0,202	11,12	-0,986



Şəkil V.25 $\left[\delta(\Delta g^{CH_2})/p\right]$ kəmiyyətinin alifatik zəncirinin uzunluğundan asılılığı.

• - 0,11 MFB mühitində; ○ - fizioloji məhlulda

İşlənib hazırlanmış yeni metodla bir sıra təbii və sintetik polimerlərin fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqlarının tədqiqi göstərdi ki, bu makromolekullar suyun strukturunu dəyişdirir və bu da öz növbəsində hidrofob effektinin təzahürünün intensivliyini dəyişdirir.

Alınan nəticələr göstərir ki, bioloji mayelərin və toxumaların hidrofob xassələrinin fərqlənməsi bu mayələrdə və toxumalarda olan suyun termodinamik halının və ya strukturunun müxtəlif olması ilə əlaqədardır. Bu müxtəliflik isə bioloji mayelərin və toxumaların biokimyəvi tərkiblərinin, xüsusi halda, makromolekulyar komponentlərinin tərkiblərinin müxtəlifliyi ilə əlaqədardır.

İşlənmiş metod – yəni su-üzvi həlleidici ikifazlı sistemdə maddələrin paylanmasına əsaslanan yüksəkmolekullu birləşmələrin fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqlarının kəmiyyətce təyin olunması metodu sistemdəki üzvi birləşmənin denaturasiyaedici təsirinin hesabına sabit bioloji mayelərin və zülal məhlullarının nisbi hidrofobluqlarını təyin etməyə imkan vermir. Lakin alınan nəticələr göstərir ki, makromolekulun suyun termodinamik halına (strukturuna) təsiri makromolekulun su mühiti ilə qarşılıqlı təsirlə əlaqədardır. Bu qarşılıqlı əlaqənin aydınlaşdırmaq üçün və bu əlaqədən bioloji mayelərin hidrofob xassələrini təhlil etməyin mümkünlüyünü bilmək üçün biz məhlulları öyrənilmiş makromolekulların nisbi hidrofobluqlarını – onların suya hərisliyini tədqiq etmişik.

§ V.5. Qeyri-üzvi duzların sulu məhlullarının nisbi hidrofobluğu

Elmi ədəbiyyatın təhlilində qeyd olunmuşdur ki, su-qeyri-üzvi mühit ikifazlı sistemə qeyri-üzvi duzların daxil edilməsi [31] ilə maddələrin paylanma əmsalının qiyməti həmin ikifazlı sistemdə duz olmadığı hala nisbətən dəyişir. Bu nəticələr göstərir ki, iondaşımayan birləşmələrin ikifazlı sistemin su fazasından H-oktanol fazasına hipotetik keçid sərbəst enerjisinin qiyməti su fazasındakı duzun təsiri ilə dəyişir. Paylanma əmsalının bu dəyişməsinə, sözsüz ki, duzların paylanan iondaşımayan maddələrlə qarşılıqlı təsirləri ilə izah etmək olmaz. Eyni zamanda təcrübə göstərir ki, duz sistemin üzvi fazasına keçmir, yəni üzvi fazanın xassəsinə də heç bir təsir göstərmir. Buna görə də paylanma əmsalının duzların təsiri ilə dəyişməsinə, yalnız onların ikifazlı sistemin su fazasına təsiri ilə izah etmək olar. Daha sonra müəyyən olunmuşdur ki, qeyri-üzvi duzların suyun xassələrinə təsiri müəyyən mənada yüksəkmolekullu birləşmələrin suyun strukturuna təsiri ilə analojidir. Ona görə bir sıra müəlliflər [141, 153, 161] marker maddələrin ikifazlı su-oktanol sistemində paylanması metodu [142] ilə bəzi qeyri-üzvi duzların suyun strukturuna (termodinamik halına) təsirini tədqiq etmişlər [141, 142, 153, 161]. DNF-ə amin turşularının paylanma əmsalının ($\ln K$) markerin yan zəncirindəki CH_2 -qruplarının sayından (n) asılılığı şəkil V.26-da göstərilmişdir.

Qeyd etmək lazımdır ki, bütün tədqiq olunan sistemlər üçün $\ln k - n$ asılılıqları $\ln k = C + En$ tənliyini ödəyir. Şəkildən görüldüyü kimi duzların sulu məhlullarının nisbi hidrofobluqları ($\ln k - n$ asılılığının bucaq əmsalı, yəni bir metilen qrupunun su fazasından oktanol hipotetik keçid sərbəst enerjisi, $\Delta g_{su \rightarrow duzlu məhlul}^{CH_2} = \Delta G_{su \rightarrow oktanol}^{CH_2} - \Delta G_{duzlu məhlul \rightarrow oktanol}^{CH_2}$

müxtəlif duzlar üçün müxtəlif olur. $\Delta g_{su \rightarrow duzlu\ məhlul}^{CH_2}$ duzların təsiri ilə suyun molekulları arasındakı qarşılıqlı təsirləri dəyişməsinə xarakterizə edir. Zaslavskiy, Məsimov, Həsənov və başqaları [141, 142, 153, 161] göstərmişlər ki, natrium duzlarını ikifazlı sistemin su fazasına daxil edilən bütün halları marker maddələrin paylanma əmsalını artırır (şəkil V.27).

Ümumiyyətlə, paylanma əmsalı (öz növbəsində fazalararası keçid sərbəst enerjisi) paylanan maddənin molekullarının fazalardakı ətrafları ilə qarşılıqlı təsirlərinin nisbətindən asılıdır. Qeyri-üzvi duzlar oktanol fazasına getmədikləri üçün fərz etmək olar ki, paylanma əmsalının qiymətinin artması su fazasında baş verən dəyişikliklərlə əlaqədardır. Beləliklə, paylanma əmsalının artması ya su mühitinin markerun hidrofily özəyi ilə qarşılıqlı təsirin intensivliyinin azalması ilə, ya da onun hidrofobluğunun su mühiti tərəfindən itələnməsinin güclənməsi ilə əlaqədardır.

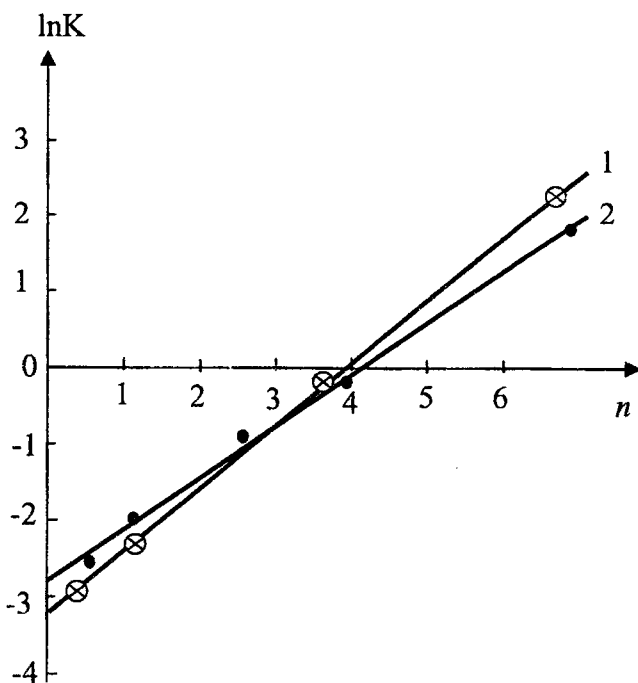
Paylanma əmsalının artmasının başa düşmək üçün sistemə duz əlavə etdikdə $\ln k - n$ düz xəttinin bucaq əmsalının dəyişməsinə baxaq. V.27 şəklindən görüldüyü kimi duz əlavə etdikdə bucaq əmsalı azalır. Bu markerun hidrofob hissəsinin su mühiti tərəfindən itələnməsinin zəiflədiyini göstərir. Bu isə öz növbəsində paylanma əmsalının azalmasına gətirib çıxarmalı idi. Lakin nəzərə almaq lazımdır ki, **su molekullarının markerun hidrofily hissəsi ilə dipol-dipol qarşılıqlı təsirləri ionlar enerji baxımından daha əlverişli olan ion-dipol qarşılıqlı təsirlərlə əvəz olunur.** V.28 şəklində ikifazlı sistemin su mühitinin nisbi hidrofobluğunun müxtəlif duzların konsentrasiyasından asılılıqları göstərilmişdir. Alınan nəticələr V.10 cədvəlində də verilmişdir. Şəkildən görünür ki, duzların sulu məhlullarının nisbi hidrofobluqları əvvəl konsentrasiyadan asılı olaraq

$\Delta g_{duz\ m\text{əhlulu}}^{CH_2} = -\beta C_{duz}$ qanunu ilə artır, sonra isə müəyyən limit qiymətindən sonra sabit qalır. Burada β - duzların su mühitinin nisbi hidrofobluğuna təsirinin molyar effektivliyi əmsaludur.

Tədqiq olunan sistemlər üçün effektivlik əmsalının, nisbi hidrofobluğun limit (doyma) qiymətinin $\left[\delta \left(\Delta g^{CH_2} \right) \right]$ və doymaya uyğun gələn kritik konsentrasiyalarının qiymətləri cədvəl V.11 -də verilmişdir.

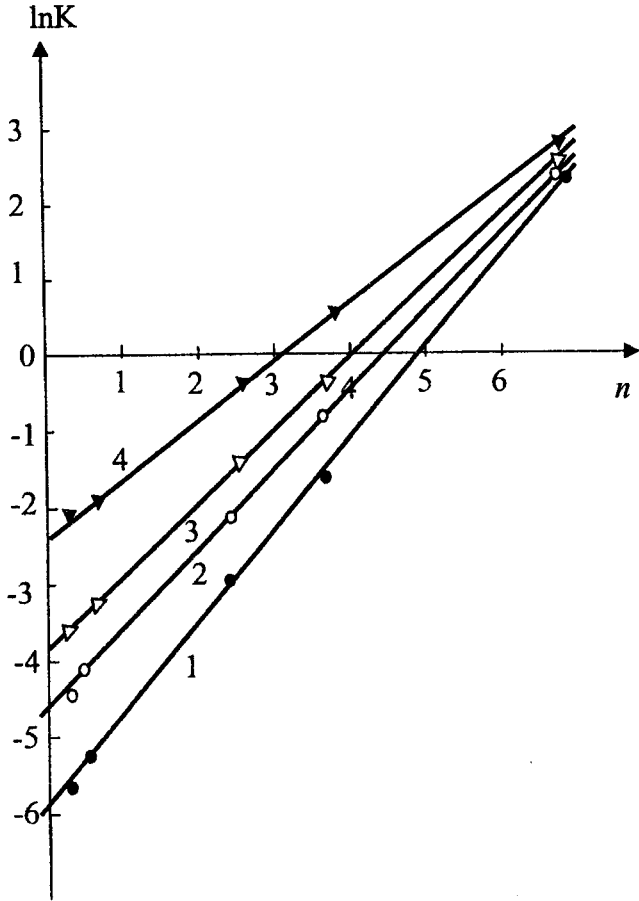
Nisbi hidrofobluğun qiymətinin duzun müəyyən konsentrasiyasından böyük qiymətlərində sabit qalması, $C > C_{kr}$ qiymətlərində duzun sulu məhlulunda təmiz, suyun strukturundan fərqli müəyyən strukturun yarandığını göstərir.

Qeyd etmək lazımdır ki, müxtəlif duzların nisbi hidrofobluqları ilə onların suda həllolma qabiliyyətləri arasında müəyyən korrelyasiya mövcuddur (şəkil V.29). Göründüyü kimi duzun suda həllolma qabiliyyəti artdıqca onların suda məhlullarının nisbi hidrofobluqlarının limit qiymətləri artır. Bu nəticə çoxlu sayda tədqiqatçıların irəli sürdükləri fikirlərlə uzlaşır.

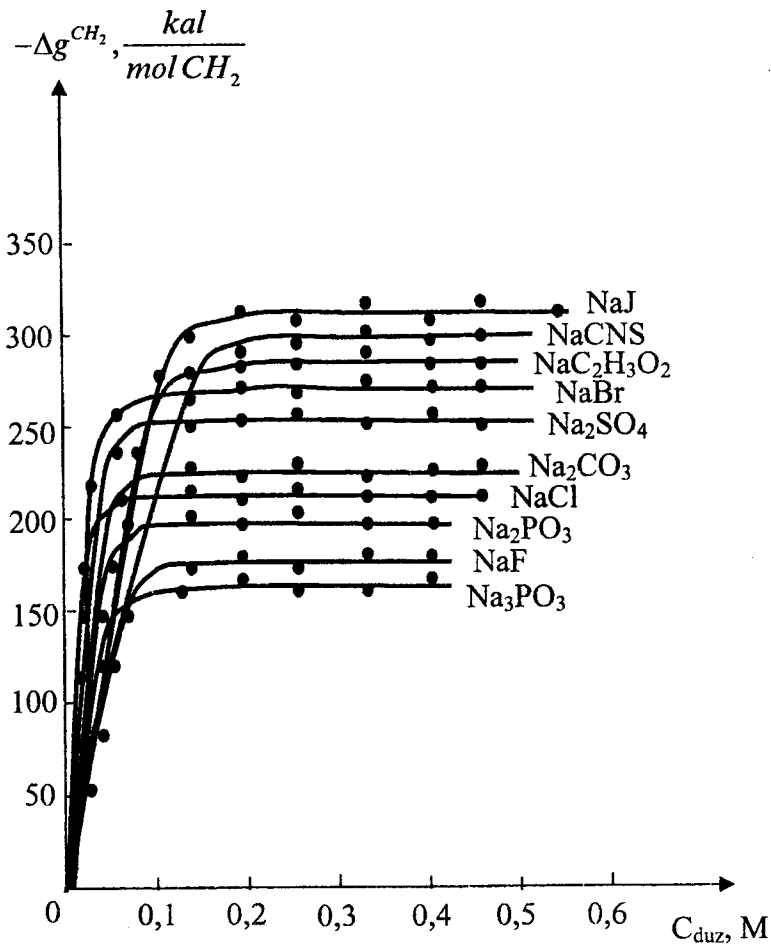


Şəkil V.26. DNF amin turşularının müxtəlif ikifazlı sistemlərdə paylanma əmsalının markerun molekulunun yan zəncirinin metilen qruplarının ekvivalent sayından asılılığı.

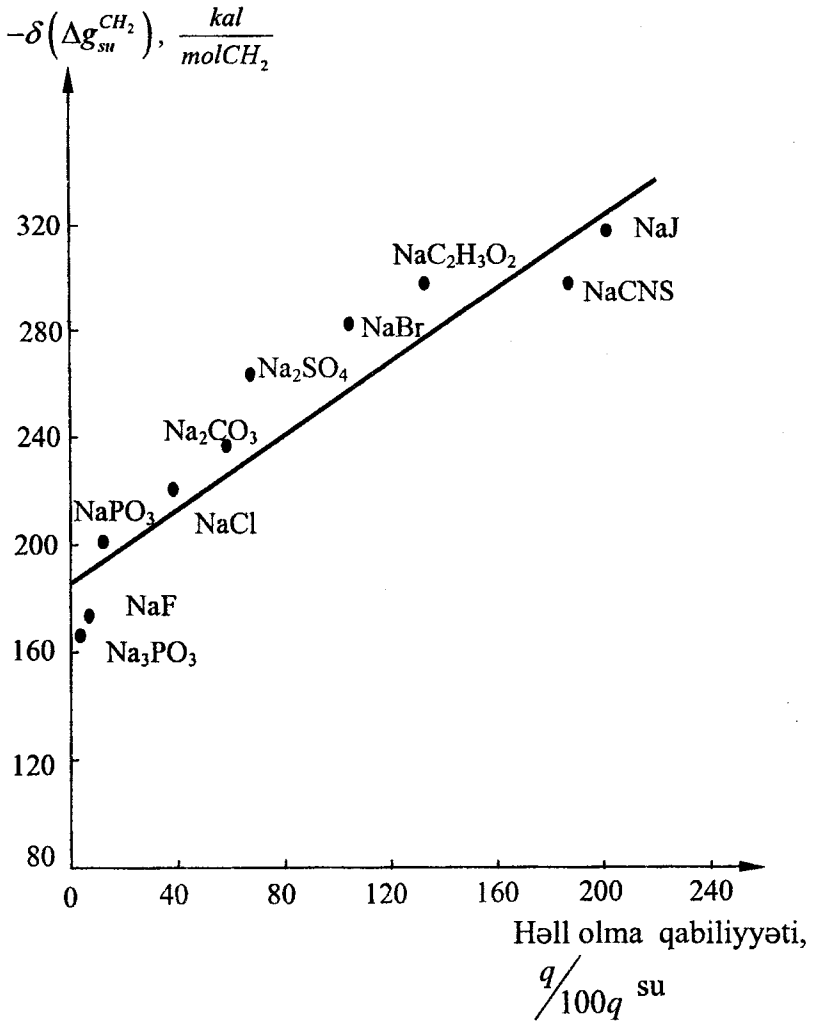
1. H – oktanol – 0,15 M NaCl 0,01 Mna fosfat buferində;
2. H – oktanol – polivinil pirrolidonun 15%-li məhlulu ($M_N=5000$) 0,15 Na Cl, 0,01 Na fosfat buferində.



Şekil V.27. 1. oktanol – su ;
 2. oktanol – 0,02 M Na_2SO_4 ;
 3. oktanol – 0,15 M NaSCN ;
 4. oktanol – 0,15 M Na Br



Şəkil V.28



  kil V.29.

C_s, M \ duz	Na_3PO_3	NaF	$NaPO_3$	$NaCl$	Na_2CO_3
0,01	20	10	32	70	40
0,02	48	32	60	150	88
0,03	77	56	95	195	135
0,04	100	78	140	206	186
0,05	126	100	172	210	210
0,06	152	114	190	214	224
0,07	155	140	195	-	225
0,08	160	150	202	208	228
0,09	162	160	200	-	-
0,10	160	165	200	210	230
0,15	-	162	-	-	-
0,20	160	166	196	-	232
0,25	-	168	-	212	-
0,30	158	165	205	-	230
0,35	-	165	-	-	-
0,40	160	164	200	210	227
0,45	162	-	-	-	-
0,50	-	-	-	-	230

duz $C_{S,M}$	Na_2SO_4	$NaBr$	$NaC_2H_3O_2$	$NaCNS$	NaJ
0,01	40	38	25	-	25
0,02	86	80	65	32	46
0,03	120	120	94	-	75
0,04	165	155	126	60	105
0,05	210	184	150	-	124
0,06	235	225	182	96	160
0,07	244	255	214	-	175
0,08	250	264	242	115	200
0,09	255	270	260	-	-
0,10	257	274	270	150	235
0,15	-	280	282	230	295
0,20	260	285	285	280	308
0,25	-	-	-	290	310
0,30	260	280	280	295	-
0,35	-	-	-	288	315
0,40	255	270	288	-	-
0,45	-	-	-	290	305
0,50	262	275	284	292	310

duz	$\beta \cdot 10^{-3}, \frac{\text{kal}}{\text{mol CH}_2 \cdot \%}$	C_{kr}, M	$-\delta(\Delta g^{CH_2}), \frac{\text{kal}}{\text{mol CH}_2}$
<i>Na₃PO₃</i>	2,6	0,065	160
<i>NaF</i>	2,0	0,090	165
<i>NaPO₃</i>	3,4	0,065	200
<i>NaCl</i>	7,2	0,030	210
<i>Na₂CO₃</i>	4,5	0,060	230
<i>Na₂SO₄</i>	4,2	0,070	260
<i>NaBr</i>	3,6	0,080	275
<i>NaC₂H₃O₂</i>	3,0	0,105	285
<i>NaCNS</i>	1,5	0,180	290
<i>NaJ</i>	2,3	0,145	310

FƏSİL VI. TİBBİ YÖNÜMLÜ BİOLOJİ VƏ SİNTETİK POLİMERLƏRİN NİSBİ HİDROFOBLUĞU

Əvvəlcədən qeyd edək ki, makromolekulların nisbi hidrofobluqları V fəsildə müzakirə olunan makromolekulların sulu və ya fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqlarından fərqli bir fiziki kəmiyyətdir. Makromolekulların məhlullarının nisbi hidrofobluğu dedikdə bu məhlulun metilen qrupuna olan hərisliyi, makromolekulların nisbi hidrofobluğu dedikdə isə bu makromolekulun su mühitinə olan hərisliyi nəzərdə tutulur. Bir sıra bioloji və sintetik polimerlərin nisbi hidrofobluqlarını kəmiyyətcə qiymətləndirmək üçün fikol-dekstran-su ikifazlı sistemində paylanma metodundan istifadə edilmişdir.

§ VI.1. Bəzi polisaxaridlərin nisbi hidrofobluğu

Yuxarıda (fəsil II) göstərildiyi kimi su-polimer ikifazlı sistemdə maddələrin paylanma əmsalları ümumi

$$\ln K = n_0^{CH_2} \cdot E + m \cdot C \quad (VI.1)$$

tənliyi ilə təsvir olunur. Burada E – sistemin fazalarının nisbi hidrofobluqlarının fərqi

$$\Delta G^{CH_2} = -RT \cdot E \quad (VI.2)$$

tənliyi ilə xarakterizə edilən parametrdir. ΔG^{CH_2} - metilen qrupunun fazalararası hipotetik keçidinin sərbəst enerjisi, R – universal qaz sabiti, T – mütləq temperatur, C – ikifazlı sistemin fazalarının hidratasiya xassələri arasındakı fərqi (DNF – amin turşusunun karboksil qrupuna nisbətən) xarakterizə

edən parametr, m – paylanan maddənin molekulunun bütün iondaşıyan qruplarının hidratasiya qarşılıqlı təsirlərinin intensivliyini xarakterizə edir |113, 139| (DNF – amin turşusunun karboksil qrupunun analogi qarşılıqlı təsirinə nisbətən), $n_0^{CH_2}$ - paylanan maddənin su əhatəsi ilə bütün qarşılıqlı təsirlərinin (ion hidratlaşmasından başqa) intensivliyini xarakterizə edir (CH_2 qrupunun analogi qarşılıqlı təsirinə nisbətən).

Müxtəlif maddələr üçün E parametri fikol-dekstran sistemində duzların tədqiq olunan konsentrasiyalar intervalında sistemin ion tərkibindən asılı deyildir |113|. C parametri isə şəkil VI.1-də göstərildiyi kimi sistemin ion tərkibindən asılıdır. Qlükomananlar üçün ikifazlı fikol-dekstran-su sistemində paylanma əmsalının sistemin ion tərkibindən asılılığı tədqiq edilmiş və göstərilmişdir ki, bu asılılıq (VI.1) tənliyi ilə ifadə olunur. Bu asılılıqlardan (VI.1) tənliyi vasitəsilə $n_0^{CH_2}$ və m parametrləri hesablanmış və cədvəl VI.1 -də göstərilmişdir.

Cədvəl VI.1

Mənbə	$M_w \cdot 10^3$	ql:man ^{a)}	$n_0^{CH_2}$	m	$n_{(I)}^{CH_2}$ b)	$n_{(II)}^{CH_2}$ b)
E.comosus	60	1 : 3,2	-154±5	5,9	-51	-11
E.fuscus	158	1 : 2,6	-332±12	14,7	-73	+26
Tuber-salep	300	1 : 2,4	-335±13	16,2	-49	+60
E.hissaricus	360	1 : 1,5	-193±10	9,5	-27	+36

a) ql : man qlükoza və mannoza qalıqlarının nisbəti;

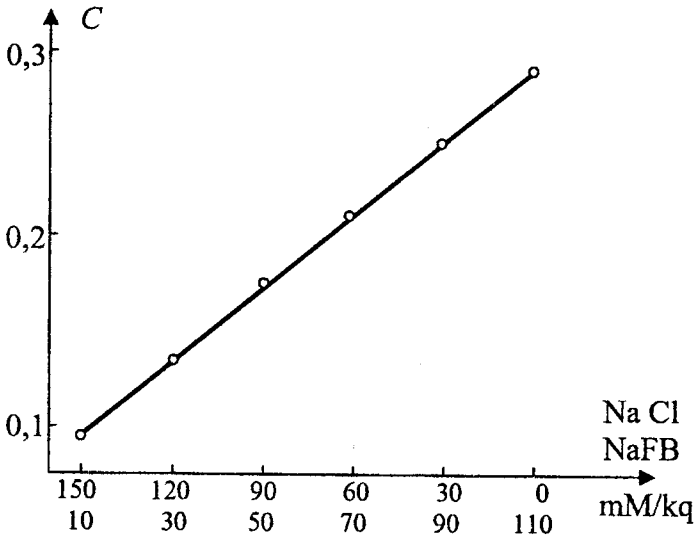
b) I – 0,15 M NaCl 0,01 FB-də (pH 7,4)

II – 0,11 M FB, pH =7,4

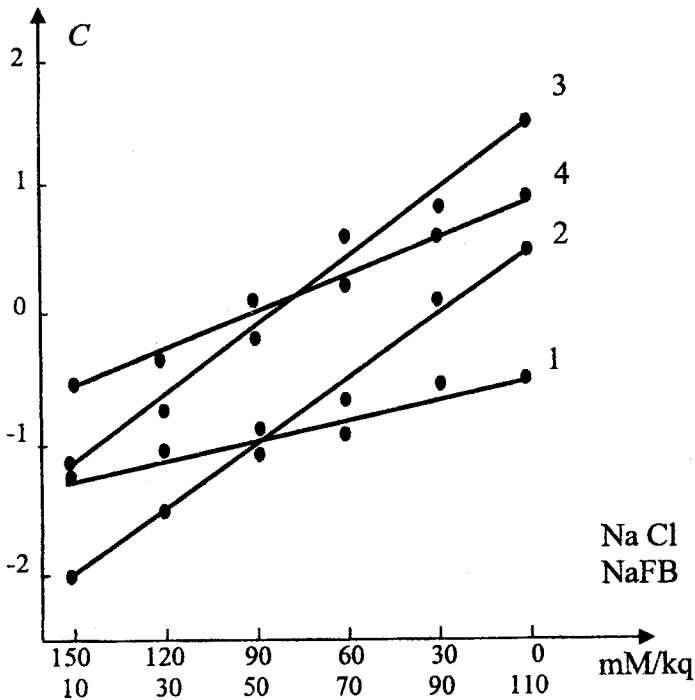
Elmi ədəbiyyatın təhlili göstərmişdir ki, |119| verilmiş mühitdə maddənin nisbi hidrofobluğunu metilen qruplarının ekvivalent sayı ilə

$$n^{CH_2} = \ln K / E \quad (VI.3)$$

tənliyi vasitəsilə ifadə etmək olar. Burada n^{CH_2} - maddənin metilen qruplarının ekvivalent sayı ilə ifadə olunmuş nisbi hidrofobluğudur |42,114|. Bu parametrin aldığı müsbət qiymət göstərir ki, maddənin nisbi hidrofobluğu n metilen qrupunun nisbi hidrofobluğuna ekvivalentdir, mənfi qiyməti isə göstərir ki, maddə hidrofildir və onun nisbi hidrofobluğu qiymətcə n metilen qrupunun nisbi hidrofobluğuna ekvivalentdir, lakin işarəcə isə onun əksinədir.



Şəkil VI.1. Qlükomannanlar üçün C paramet-
rinin mühitin ion tərkibindən asılılığı.



Şəkil VI.2. β - 1,4 qlükomanların fikoll-dekstran ikifazlı su sistemində paylanması $(\ln K)$ mühitin ion tərkibindən asılılığı. E. Comosus – (1); E. fuscus – (2); Tuber-Salep - (3); E. hissaricus – (4).

Doğrudan da $RT \ln K$ kəmiyyətinin maddənin ikifazlı sistemdə fazalararası keçid sərbəst enerjisi, $RT \cdot E$ kəmiyyətinin isə bir metilen qrupunun fazalararası keçid sərbəst enerjisi olduğunu nəzərə alsaq (VI.3) ifadəsindən n^{CH_2} -nin maddənin metilen qruplarının ekvivalent sayı ilə ifadə olunmuş nisbi hidrofobluğu olduğunu görürük.

Alınan nəticələrin təhlilindən görünür ki, (cədvəl VI.1 və şəkil VI.2) tədqiq olunan polisaxaridlərin fikoll-dekstran ikifazlı sistemdə paylanması bu sistemin ion tərkibindən asılıdır. Bu nəticə yəqin ki, $\beta - 1,4$ – qlükomanların bəzi funksional qruplarının su ilə hidratasiya qarşılıqlı təsirlərinin öz xarakterinə görə ion hidratasiyası prosesləri ilə analoji olması ilə əlaqədardır.

Qeyd etmək lazımdır ki, sistemin ion tərkibinin $\beta - 1,4$ – qlükomanların nisbi hidrofobluğuna təsir dərəcəsi tədqiq olunmuş əksər zülalların nisbi hidrofobluğuna göstərdiyi təsir dərəcəsindən qat-qat böyükdür |47|. Polisaxaridlərin su mühitinə hərisliyi, yəni onların nisbi hidrofobluqları VI.1 cədvəlindən görüldüyü kimi polisaxaridin kimyəvi təbiətindən və su mühitinin ion tərkibindən asılı olaraq geniş intervalda $(+60^{CH_2}, -73^{CH_2})$ dəyişir |47|. **Bu nəticə makromolekulların bioloji funksiyalarının mexanizmini başa düşmək üçün çox vacibdir. |47|-də irəli sürülmüş hipotezə görə bioloji makromolekulların nisbi hidrofobluqlarının onları əhatə edən su mühitinin ion tərkibindən asılı olaraq dəyişməsinə bu makromolekulların qanla nəqli zamanı hüceyrə membranlarında və qan damarı divarlarında sorbsiya və desorbsiya olunması proseslərinə bir başa təsir edən faktor kimi qəbul etmək olar. Bundan başqa karbohidrat strukturlarının nisbi hidrofobluqlarının su mühitinin ion tərkibindən müşahidə olunan asılılığını lektin-karbohidrat qarşılıqlı təsirlərinə, hüceyrələrin orqanizminə nəqli və s. proseslərə təsir edən vacib amil olduğunu fərz etmək olar.**

Yuxarıda deyilənlər, xüsusi halda |158|-də alınan nəticələrlə üst-üstə düşür. |158|-də göstərilmişdir ki, səth lipopolisaxaridlərin qalaktoza qalıqlarının olub-olmaması hüceyrələrin dekstran-500-polietilenqlikol-6000 ikifazlı su sistemində bir-birinə tam zidd aparmalarına gətirib çıxarır.

Tədqiq olunan qlükomanın nisbi hidrofobluğunun onların karbohidrat tərkibindən - qlükoza və mannoza qalıqlarının miqdarından asılılığı |159|-da alınan nəticələrlə üst-üstə düşür. |159|-da bəzi qlükozidlərin fenilli törəmələrinin nisbi hidrofobluqları H-oktanol-su sistemində paylanma metodu ilə tədqiq edilmiş və göstərilmişdir ki, qlükoza və mannoza qalıqlarının nisbi hidrofobluqları fərqi 0,5 ekvivalent metil qrupu təşkil edir. Aydınır ki, bizim tədqiq etdiyimiz makromolekulyar qlükomanlarda bu fərq böyük olmalıdır.

Makromolekulların nisbi hidrofobluqları ilə onların fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqları arasındakı qarşılıqlı əlaqəni tapmaq məqsədi ilə əvvəlki fəsilə baxılan bütün polimerlərin analoji şəraitdə nisbi hidrofobluqları tədqiq edilmişdir. Müxtəlif polimer üçün alınan nəticələr VI.2 cədvəlində verilmişdir. **Nəticələrin təhlili göstərir ki, tədqiq olunan makromolekulların nisbi hidrofobluqları onların kimyəvi təbiətindən və molekulyar kütləsindən kəskin asılıdır.** Buna xarakterik misal olaraq qeparini (nisbi hidrofobluğu $n^{CH_2} = -239$) və aqarozanın molekulyar kütləsi $2 \cdot 10^4$ olan fraksiyasını (nisbi hidrofobluğu $n^{CH_2} = +107$), molekulyar kütləsi $40 \cdot 10^3$ olan arabinosialaktanı ($n^{CH_2} = 43$) və aqarozanın eyni molekulyar kütləyə malik fraksiyasını ($n^{CH_2} = 146$) göstərmək olar. Qeyd etmək lazımdır ki, tədqiq olunan sinif (VI.2 cədvəli) makromolekulların nisbi hidrofobluqlarının onların molekulyar kütləsindən asılılığına baxmayaraq biopolimerlərin su mühiti ilə qarşılıqlı təsirinin intensivliyini müəyyən edən əsas amillər kimi makromolekulun karbohidrat tərkibini və strukturunu qəbul etmək olar.

Polisaxarid	\bar{M}_w	n^{CH_2}
Aqaroza	$19 \cdot 10^3$	107 ± 8
	$32,1 \cdot 10^3$	132 ± 12
	$40 \cdot 10^3$	146 ± 15
	$49,3 \cdot 10^3$	162 ± 1
	$56,2 \cdot 10^3$	171 ± 15
Ksilan	$25 \cdot 10^3$	$-12 \pm 1,5$
Arabinoqalaktan	$40 \cdot 10^3$	$+43 \pm 3$
Natrium alqinat	-	-126 ± 4
Qeparin	$22 \cdot 10^3$	-239 ± 12
Dekstran	$500 \cdot 10^3$	-210 ± 8

Aqarozanın və onun monomerinin tədqiqindən alınan nəticələrin təhlili göstərir ki, bu polisaxaridin nisbi hidrofobluğunun molekulyar kütlədən asılılığı

$$n^{CH_2} = 31,29 \cdot p^{0,435} \quad (VI.4)$$

tənliyi ilə təsvir olunur. Burada p – polisaxaridin polimerləşmə dərəcəsidir. (VI.4) tənliyindən görünür ki, aqarozanın monomerinin nisbi hidrofobluğu ($p=1$) 31 metilen qrupunun nisbi hidrofobluğuna ekvivalentdir $n^{CH_2}_{(p=1)} = 31$.

Lakin təcrübələr göstərir ki, monomerin nisbi hidrofobluğu bu qiymətdən kiçik qiymətə malikdir. **Bu anlaşılmazlıq onunla əlaqədardır ki, (VI.4) tənliyi aqarozanın bütün manqalarının su mühiti ilə qarşılıqlı təsirinin götürülməsini nəzərdə tutur. Lakin məlumdur ki, belə hallarda molekulun konformasiya dəyişikliklərini nəzərə almaq lazımdır. (VI.2) cədvəlindən görüldüyü kimi tədqiq olunan polimerlərdən aqaroza ən böyük nisbi hidrofobluğa malikdir.**

Bu fakt aqarozanın fizioloji məhlulunun nisbi hidrofobluğuna təsirinin digər polisaxaridlərin təsirinə nisbətən daha böyük olması ilə əlaqədardır. Yəqin ki, aqarozanın bu spesifik xüsusiyyətləri onun geləmələgətirmə qabiliyyətində özünü biruzə verir.

§ VI.2. Polimer-gemokorrektorların nisbi hidrofobluğu

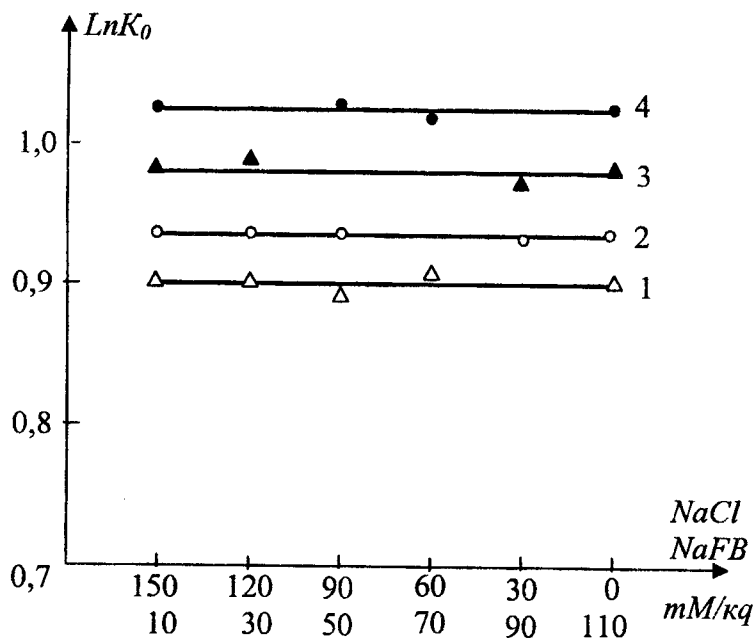
İkifazlı su-polimer sistemlərində paylanma metodu ilə sintetik polimerlərin – gemokorrektorların: polivinilpirrolidonun və müxtəlif dərəcədə asetilləşdirilmiş (1%-18%) polivinilsprirlərin nisbi hidrofobluqları tədqiq olunmuşdur [160,161]. Ölçülər elektrolit tərkibini (NaH və fosfat buferinin nisbətini) dəyişməklə fikol-dekstran ikifazlı su sistemində aparılmışdır.

Molekulyar kütləsi $20 \cdot 10^3$ -dən $1 \cdot 10^5$ -ə qədər və asetilləşdirilmə dərəcəsi 1%-dən 18%-ə qədər dəyişən polivinilsprirtin paylanma əmsalının qiymətləri şəkil VI.3-də göstərilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi asetilləşdirilmə dərəcəsinin verilmiş qiymətində polivinilsprirtin fikol-dekstran sistemində paylanma əmsalı polimerin molekulyar kütləsindən və ion tərkibindən asılı deyildir. Alınan nəticələr (VI.1) tənliyi ilə ($m=0$ olduğu hal üçün) təsvir olunur. Bu polivinilsprirtin iondaşmadığı faktı ilə üst-üstə düşür.

Tədqiq olunan müxtəlif dərəcədə asetilləşdirilmiş polivinilsprirlərin (VI.3) düsturu ilə hesablanmış nisbi hidrofobluqları VI.3 cədvəlində verilmişdir. VI.3 cədvəlinin təhlili göstərir ki, polivinilsprirtin nisbi hidrofobluğu onun asetilləşdirilmə dərəcəsindən asılılığı

$$n^{CH_2} = 33,1 + 0,28 \cdot N \quad (VI.5)$$

tənliyi ilə ifadə olunur. Burada N – polivinilsprirtin asetilləşdirilmə dərəcəsidir.



Şəkil VI.3. Müxtəlif dərəcədə asetilləşdirilmiş polivinil spirtinin (1 - 1%; 2 - 6%; 3 - 12%; 4 - 18%) ikifazlı fikoll-dekstran sistemində paylanma əmsalının su mühitinin ion tərkibindən asılılığı (Na FB – fosfat buferi, pH-7,4)

Cədvəl VI.3

% A	n^{CH_2}
1,0	$33,4 \pm 1,0$
6,0	$34,8 \pm 0,8$
12,0	$36,4 \pm 0,8$
18,0	$38,2 \pm 1,0$

Əvvəllər qeyd olunmuşdur ki, Mark-Kun-Xayvinq tənliyindəki k və α əmsalları ($[\eta] = k \cdot M^\alpha$) polivinilsirtin asetilləşdirilmə dərəcəsi ilə k və α əmsalları bir-birləri ilə əlaqədardır. Lakin qeyd etmək lazımdır ki, polietilenqlikolun, poliakrilamidin və polivinilpirrolidonun sulu məhlullarının k , α əmsallarının və nisbi hidrofobluqlarının təhlili göstərdi ki, bu kəmiyyətlər arasında ümumi qarşılıqlı əlaqə yoxdur.

Polivinilsirtin verilmiş asetilləşdirilmə dərəcəsi üçün nisbi hidrofobluğunun polimerin molekulyar kütləsindən asılı olmaması təcrübi nəticə makromolekulun su ilə qarşılıqlı təsirinin intensivliyinin molekul daxili qarşılıqlı təsirdə iştirak etməyən hidroksil qrupları ilə təyin olunması haqqında irəli sürülən fərziyyələrlə üst-üstə düşür. Alınan nəticələr göstərir ki, bu qrupların sayı polivinilsirtin tədqiq olunmuş fraksiyalarında dəyişmir.

Polivinilpirrolidonun müxtəlif fraksiyalarının nisbi hidrofobluğunun fikoll-dekstran ikifazlı su-polimer sistemində paylanması metodu ilə alınmış qiymətlərinin polimerin molekulyar kütləsindən asılılığı VI.4 şəklində göstərilmişdir. Bu asılılıq

$$n^{CH_2} = 429,1 M_{\text{w}}^{0,190} \quad (\text{VI.6})$$

tənliyi ilə ifadə olunur. Burada polimerin molekulyar kütləsi $5 \cdot 10^3 \div 2 \cdot 10^5$ intervalında dəyişir. (VI.6) tənliyində molekulyar kütləni polimerləşmə dərəcəsi ilə əvəz etsək (VI.6) əvəzinə

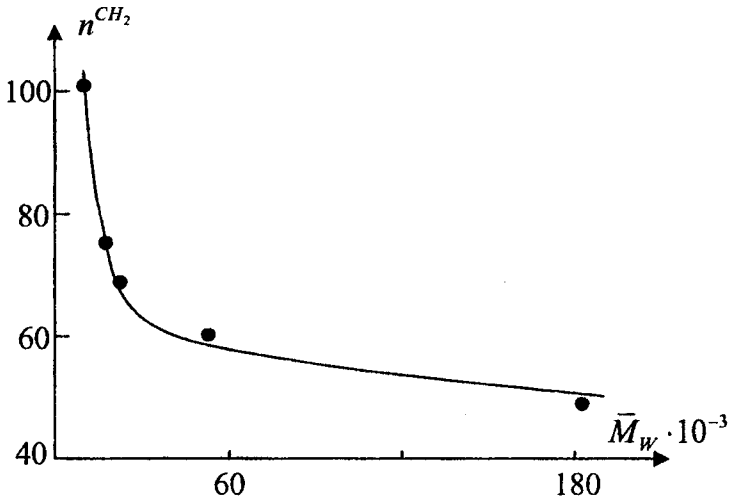
$$n^{CH_2} = 201,114 p^{0,190} \quad (\text{VI.7})$$

alırıq. Qeyd edək ki, (VI.7) tənliyi aqaroza üçün aldığımız analogi (VI.4) tənliyi ilə eynidir. VI.3 cədvəlinin təhlili göstərir ki, polivinilsirtin nisbi hidrofobluğunu da

$$n^{CH_2} = \gamma p^\sigma \quad (VI.8)$$

tipli tənliklə ifadə etmək olar. Burada γ və σ -sabitlərdir və polivinilspirtin verilmiş asetilləşdirilmə dərəcəsi üçün $\sigma = 0$ olur.

Ümumi (VI.8) tənliyi ilə ifadə olunan nəticələri polimer zəncirinin bütün monomerlərinin su mühiti ilə qarşılıqlı təsirinə effektivliyinin eyni olmaması ilə izah etmək olar. Bu fərziyyəni polivinilpirrolidonun monomerinin (VI.8)-dən hesablanmış qiymətinin təhlili təsdiq edir. Belə ki, polivinilpirrolidonun monomerinin nisbi hidrofobluğunun (VI.8)-dən hesablanmış qiyməti 200 metilen qrupunun nisbi hidrofobluğunun qiymətinə bərabər alınır. Bu şişirdilmiş qiymət hətta aqarozanın monomerinin nisbi hidrofobluğunun analoji olaraq hesablanmış qiymətindən də böyükdür.



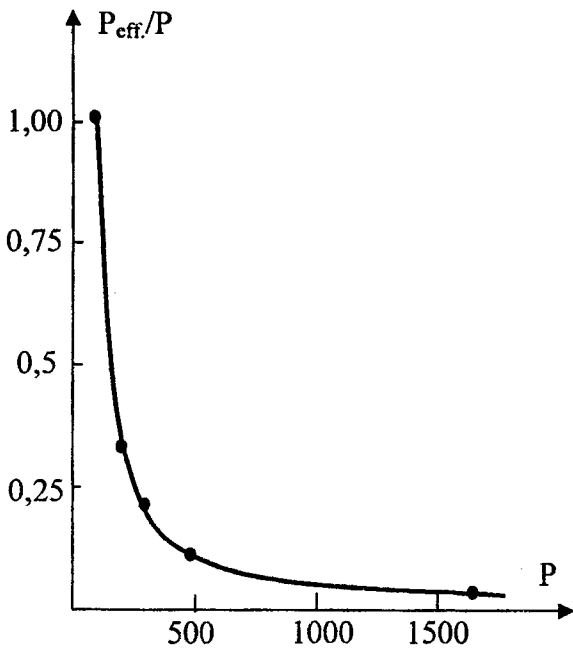
Şəkil VI.4. Polivinilpirrolidonun nisbi hidrofobluğunun molekulyar kütlədən asılılığı (fikoll-dekstran, Na FB – bufer, pH 7,4)

İlk yaxınlaşmada hesab etmək olar ki, polimer zəncirinin uzunluğunun kiçik qiymətlərində elə şərait yarana bilər ki, bütün monomerlər su mühiti ilə eyni dərəcədə qarşılıqlı təsirdə olurlar. Daha sonra fərz edək ki, polimerləşmə dərəcəsi $p < 50$ olduqda zəncirin bütün monomer manqaları su mühiti ilə eyni effektlə qarşılıqlı təsirdədirlər. Biz fərz edirik ki, uzun zəncirli makromolekullarda su mühiti ilə qarşılıqlı təsirdə olan müəyyən sayda eyni «effektli» manqalar və «qeyri-effektli», yəni su mühiti ilə qarşılıqlı təsirə girməyən manqalar mövcuddurlar. Polimerin polimerləşmə dərəcəsi p -dirsə, onda makromolekulda onun kimyəvi təbiətindən, strukturundan və konformasiyasından asılı olan P_{eff} sayda effektiv manqalar mövcuddurlar. Aydındır ki, bu fərziyyə birinci yaxınlaşma kimi qəbul olunmalıdır, lakin bu fərziyyəni dolaylı təsdiq edən bir sıra momentlər vardır.

Cədvəl VI.4

M_w	P	n^{CH_2}	$P_{\text{eff}} a)$	$n^{CH_2} b)$	$P_{\text{eff}} v)$
$5 \cdot 10^3$	45	$102,5 \pm 15,3$	45	2,8	1,0
$12 \cdot 10^3$	108	$75,8 \pm 5,5$	33	-«-	0,305
$17 \cdot 10^3$	153	$71,0 \pm 6,2$	31	-«-	0,203
$50 \cdot 10^3$	450	$64,8 \pm 5,6$	27	-«-	0,060
$180 \cdot 10^3$	1622	$49,3 \pm 1$	23	-«-	0,014

- a) P_{eff} – polimer zəncirində «effektiv» monomerlərin sayı;
 b) $n_{\text{eff}}^{CH_2}$ - «effektiv» monomerin nisbi hidrofobluğu;
 v) P_{eff}/P – makromolekulda «effektiv» monomerlərin nisbi sayı.



Şəkil VI.5. Polivinilpirrolidon zəncirində effektiv monomer mənbələrinin nisbi sayının polimerin polimerləşmə dərəcəsindən asılılığı.

Polivinilpirrolidonun müxtəlif fraksiyalarının polimerləşmə dərəcəsi və nisbi hidrofobluqları VI.4 cədvəlində verilmişdir. Bizim fərziyyəyə görə $p < 50$ olduqda zəncirin bütün monomer manqaları eyni effektivliklə su mühiti ilə qarşılıqlı təsirdə olurlar, yəni $P = P_{\text{eff}}$. Deməli, polimerləşmə dərəcəsi P_{eff} olan polimer üçün bir effektiv monomerin nisbi hidrofobluğunu qiymətləndirmək olar.

$$n_{\text{eff}}^{\text{CH}_2} = \frac{n^{\text{CH}_2}}{P} \quad (\text{VI.9})$$

Qeyd edək ki, effektiv manqanın nisbi hidrofobluğunun bu cür qiymətləndirilməsi |162|-də alınan nəticələrlə üst-üstə düşür. Yuxarıdakı fərziyyəyə əsasən (VI.9)-dan effektiv manqalarının sayını tapa bilərik.

$$P_{\text{eff}} = \frac{n^{\text{CH}_2}}{n_{\text{eff}}^{\text{CH}_2}} \quad (\text{VI.10})$$

Effektiv monomer manqalarının nisbi qiymətinin (P_{eff}/P) polivinilpirrolidonun polimerləşmə dərəcəsindən asılılığı VI.5 şəklində göstərilmişdir. (VI.5)-də verilən asılılıq

$$\log(P_{\text{eff}}/P) = f + k \cdot \log(P) \quad (\text{VI.11})$$

tənliyi ilə təsvir olunur. Burada f və k - qiymətləri polivinilpirrolidon üçün $f = 1,905$ və $k = -1,777$ olan əmsallardır.

Lakin (VI.11) tənliyini

$$P_{\text{eff}} = P_0 \cdot P^\mu \quad (\text{VI.12})$$

şəklində göstərmək olar. Burada P_0 və μ

$$P_0 = 10^f \quad (\text{VI.13})$$

və

$$\mu = 1 + k \quad (\text{VI.14})$$

kimi ifadə olunan əmsallardır. (VI.12) və (VI.13)-də P_0 kəmiyyəti polimer zəncirinin elə kritik uzunluğudur ki, onun $P \leq P_0$ qiymətlərində hər bir monomerin makromolekulun nisbi hidrofobluğuna verdiyi pay eynidir. Polimer zəncirinin uzunluğunu artırıdıda polimerin hidrofobluğuna monomerlərin yalnız bir hissəsi pay verir, yəni polimer effekti özünü göstərir. Polivinilpirrolidon üçün (VI.13) $P_0=80$ manqa olur. Bunu onunla izah etmək olar ki, suyun polimer yumağına qismən nüfuz etməsi nəticəsində manqaların bir hissəsi su ilə bilavasitə kontaktda olmur və su ilə qarşılıqlı təsirdə olan manqaların sayı azalır.

Qeyd edək ki, polivinilpirrolidonun molekulyar kütləsi artdıqda polimer-həlledici qarşılıqlı təsirinin intensivliyi polivinilpirrolidonun fizioloji məhlulunun nisbi hidrofobluğunun dəyişməsi istiqamətində dəyişir.

Qeyd edək ki, polivinilsirtin kiçikmolekullu fraksiyaları ($P < 80$) olmadığı üçün polimerin effektiv uzunluğunu təyin etmək mümkün olmamışdır.

§ VI.3. Bəzi sintetik polimerlərin nisbi hidrofobluğu

İkifazalı su fikoll-dekstran sistemində paylanma metodu ilə əvvəlki fəsildə fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqları tədqiq olunmuş bəzi sintetik polimerlərin – polietilenqlikolun, poliakrilamidin və malein turşusu ilə etilenin sopolimerinin sistemin ion tərkibinin müxtəlif

qiymətləri üçün nisbi hidrofobluqları tədqiq olunmuşdur | 159-160 |.

Polietilenqlikolun müxtəlif fraksiyalarının ikifazalı fikol-dekstran sistemində paylanması zamanı paylanma əmsalının sistemin ion tərkibindən asılılığı şəkil VI.6-da, hesablanmış nisbi hidrofobluqları isə VI.5 cədvəlində göstərilmişdir. VI.5 cədvəlində verilən nisbi hidrofobluqların qiymətlərinin təhlili makromolekulların monomer mənzələrinin həlledici ilə qarşılıqlı təsirlərinin ekvivalent olmamaları haqqında yuxarıda irəli sürülmüş hipotezi təsdiq edir. Polietilenqlikol zəncirinin effektiv mənzələrinin nisbi sayının (P_{eff} / P) mənzələrin ümumi sayından (P) asılılığı VI.7 şəkildə göstərilmişdir. Bu asılılıq

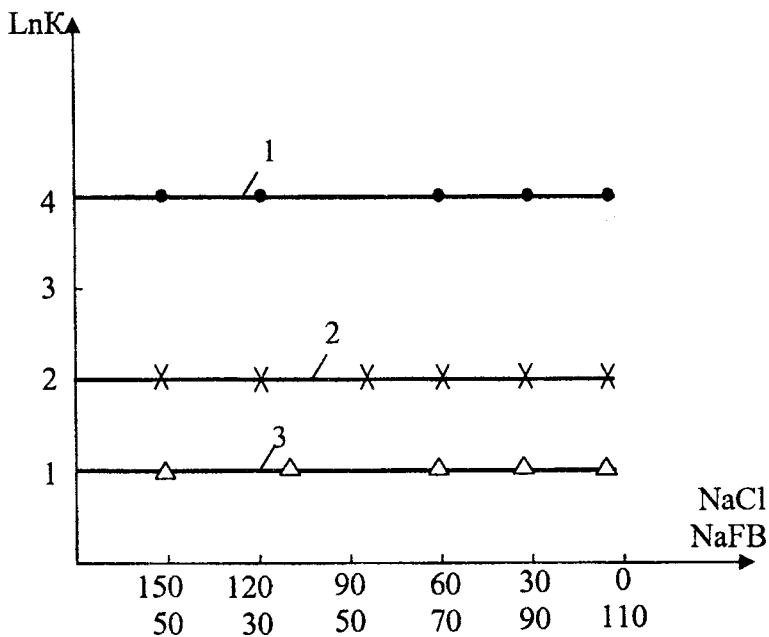
$$P_{eff} = 34,3 \cdot P^{-0,002} \quad (P \geq 34,3) \quad (VI.15)$$

tənliyi ilə təsvir olunur.

(VI.15)-dən görünür ki, əvvəllər qəbul olunmuş şərtlər daxilində polietilenqlikolun polimer təbiətinin təzahür etməsi makromolekulun kritik uzunluğu 34 mənzələrin uzunluğuna uyğun gəlir.

Cədvəl VI.5.

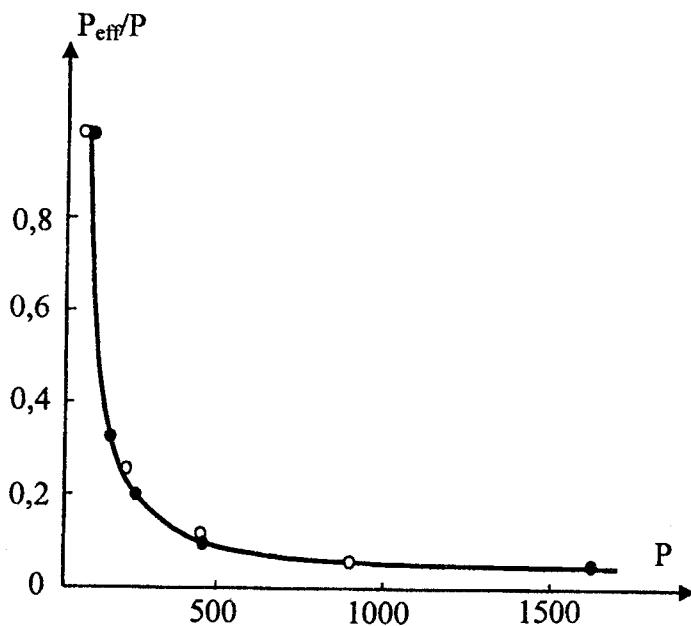
M_n	P	n^{CH_2}	P_{eff}	$n_{eff}^{CH_2}$	P_{eff}/P
300	7	34,5	7	4,9	1
600	14	71,4	14	5,1	1
1500	34	170	34	5,0	1
$6 \cdot 10^3$	136	170	-«-	-«-	0,25
$20 \cdot 10^3$	454	170	-«-	-«-	0,075
$40 \cdot 10^3$	909	170	-«-	-«-	0,037



Şəkil VI.6. Polietilenqlikolun nisbi hidrofobluğunun fikoll-dekstran sistemində mühitin ion tərkibindən asılılığı 1- $M_n=1500-4 \cdot 10^4$; 2 - $M_n=600$; 3- $M_n=300$

Cədvəl VI.6.

M_w	P	n^{CH_2}	$P_{eff.}$	$n_{eff}^{CH_2}$	$P_{eff.}/P$
$3 \cdot 10^3$	42	$-38,8 \pm 3$	19	2,04	0,452
$1,06 \cdot 10^4$	149	$-51,0 \pm 4,4$	25	««	0,168
$6,65 \cdot 10^4$	937	$-76,4 \pm 6,0$	38	««	0,040
$4,54 \cdot 10^5$	6394	$-106,3 \pm 9$	51	««	0,008
$4,90 \cdot 10^5$	6901	$-126,8 \pm 10,8$	62	««	0,009

Şəkil VI.7. Polivinilpirrolidon və polietilenqlikol üçün P_{eff}/P -P asılılığı.

Poliakrilamidin müxtəlif fraksiyalarının analoji üsulla təyin olunmuş nisbi hidrofobluğu VI.6 cədvəlində verilmişdir. Polivinilpirrolidonda olduğu kimi poliakrilamidin də nisbi hidrofobluğu polimerin molekulyar kütləsindən asılıdır və

$$n^{CH_2} = -6,825 \cdot M_w^{0,217} \quad (VI.16)$$

tənliliyi ilə təsvir olunur. Polimerin molekulyar kütləsini polimerləşmə dərəcəsi (P) ilə əvəzləsək (VI.16)

$$n^{CH_2} = -17,21 \cdot P^{0,217} \quad (VI.17)$$

şəklinə düşər. Digər polimerlər üçün olduğu kimi poliakrilamidin monomerinin nisbi hidrofobluğunun monomerinin (VI.17) tənliyindən alınmış qiyməti elmi ədəbiyyatda alınan nəticələ uyğun gəlmir $|61,162|$. Digər tərəfdən (VI.17) tənliliyi, xüsusi halda, polimerləşmə dərəcəsi 42 olan poliakrilamid üçün ödəyir (VI.5 cədvəli). Beləliklə, verilmiş halda polimerləşmə dərəcəsi 50-dən çox olan zəncirdə monomerlərin su ilə eyni effektivliklə qarşılıqlı təsirdə olması fərziyyəsi özünü doğrultmur.

Polietilenqlikol və polivinilpirrolidon üçün P və P_{eff}/P kəmiyyətlərinin təyin olunmuş qiymətlərinin təhlili VI.7 şəklindən göründüyü kimi (VI.11) və (VI.12) tənlilikləri ilə təsvir olunan asılılıqların müxtəlif polimerlər üçün eyni olduğunu göstərdi. Biz analoji asılılığın bütün mütəhərrik zəncirli polimerlər üçün, o cümlədən poliakrilamid üçün də doğru olduğunu fərz edirik. Bu fərziyyənin əsasında poliakrilamid üçün P_{eff} , $n_{eff}^{CH_2}$ və P_{eff}/P kəmiyyətlərinin qiymətləri hesablanmışdır və VI.6 cədvəlində verilmişdir.

Poliakrilamidin effektiv monomer manqasının nisbi hidrofobluğunu təyin olunmuş $n_{eff}^{CH_2} = -2,04$ qiyməti $|162|$ -də alınan qiymətlərlə üst-üstə düşür. Poliakrilamidin polimer

zəncirinin uzunluğunun kritik qiyməti (zəncirin uzunluğunun kritik qiymətindən böyük qiymətlərdə onun həlledici ilə qarşılıqlı təsirində makromolekulyar təbiəti özünü biruzə verir)

$$P_{eff} = 8,5 \cdot P^{0,216} \quad (\text{VI.18})$$

tənliyi ilə təsvir olunur. Göründüyü kimi (VI.18) polimer zəncirinin kritik uzunluğu $8 \div 9$ manqanın uzunluğu tərtibindədir.

Yuxarıda qeyd etdiyimiz fərziyyənin qüvvədə olduğunu nəzərə alaraq müxtəlif asetilləşdirilmə dərəcəli və molekulyar kütləli polivinilsəpirlərin nisbi hidrofobluqlarının qiymətləri təhlil edilmişdir və P_{eff} , $n_{eff}^{CH_2}$ və P_{eff}/P kəmiyyətlərinin qiymətləri hesablanmışdır. Alınan nəticələr VI.7 cədvəlində verilmişdir və bu nəticələr elmi ədəbiyyatda alınan nəticələrlə (61,162) üst-üstə düşür. Alınan nəticələrin təhlili xüsusi halda göstərir ki, asetat qrupu olmayan polivinilsəpirtin effektiv monomer manqasının nisbi hidrofobluğu 0,97 CH_2 -yə ekvivalent olduğu halda, polivinilasetatın effektiv monomerinin nisbi hidrofobluğu 1,97 CH_2 qiymətini alır. Xanna görə baxılan fraqmentlərin nisbi hidrofobluqları arasındakı fərq 0,84 metilen qrupunun nisbi hidrofobluğuna ekvivalentdir. Beləliklə, yuxarıda qəbul olunmuş fərziyyə daxilində tədqiq olunan polimerlərin monomer manqasının hidrofobluğunun qiyməti yaxın kimyəvi təbiətə malik olan kiçikmolekullu birləşmələrinin elmi ədəbiyyatda dərc olunmuş qiymətləri ilə tam üst-üstə düşür (61,162,163). VI.7 cədvəldən göründüyü kimi müxtəlif dərəcədə asetilləşdirilmiş (1-18%) polivinilsəpirt zəncirinin kritik uzunluğu 29,8 manqanın uzunluğuna – polietilenin zəncirinin əvvəllər qiymətləndirilmiş kritik uzunluğuna yaxındır.

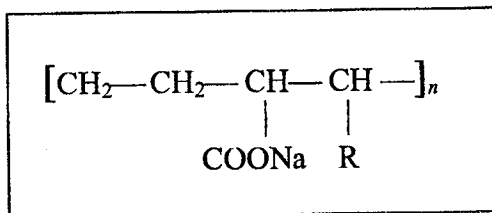
Cədvəl VI.7.

Asetilləşdirilmə dərəcəsi	M _w	P	n^{CH_2}	P _{eff.}	$n_{eff}^{CH_2}$	P _{eff./P}
1%	20·10 ³	454	33,4	34	0,98	0,075
	40·10 ³	909	««	««	««	0,037
	60·10 ³	1363	««	««	««	0,025
	80·10 ³	1818	««	««	««	0,019
	1·10 ⁵	2273	««	««	««	0,015
6%					1,02	
12%					1,07	
18%					1,12	

Cədvəl VI.8.

R	M _w ·10 ³	n^{CH_2} (0,15 M NaCl 0,01 M NaFB)	n^{CH_2} (0,11 M NaFB)
-COO Na	84-541	-53,2 ± 3,1	-53,2 ± 3
-COOCH ₃	71-450	-47,3 ± 2,4	-41,4 ± 1,6
-COOC ₂ H ₅	52	+3,7 ± 0,5	+9,6 ± 1,2
	153	+21,3 ± 6,2	+27,2 ± 5,1
	315	+35,0 ± 4,2	+39,0 ± 4,0
	448	+43,0 ± 6,3	+51,0 ± 7,1
-COOC ₃ H ₇	134	+21,3 ± 3,7	+31,5 ± 6,0
	313	+44,0 ± 2,0	+56,6 ± 9,1
	470	+56,0 ± 4,5	+70,5 ± 7,6
	610	+65,2 ± 7,1	+82,0 ± 8,0
-COOC ₄ H ₉	43	+23,3 ± 2,1	+31,0 ± 2,0
	110	+39,6 ± 4,0	+42,7 ± 3,2
	290	+55,8 ± 4,5	+66,4 ± 5,3
	465	+98,2 ± 8,1	+121,8 ± 8,5
	690	+121,0 ± 9,8	+149,0 ± 10,2

Kimyəvi quruluşları aşağıdakı kimi olan



- R= — COONa — $M_w = 290 \cdot 10^3$
 — COOCH₃ — $M_w = 31,3 \cdot 10^3$
 — COOC₂H₅ — $M_w = 153 \cdot 10^3$
 — COOC₃H₇
 — COOC₄H₉

polielektrolitlərin nisbi hidrofobluqları fikol-dekstran sulu ikifazlı sistemində paylanma metodu ilə tədqiq olunmuş və alınan nəticələr VI.8 cədvəlində verilmişdir. Cədvəldə verilən nəticələr göstərir ki, tədqiq olunan polielektrolitlərin nisbi hidrofobluqları polimerin kimyəvi quruluşundan, molekulyar kütləsindən və su mühitinin tərkibindən asılıdır. Sopolimerlərin kiçikmolekullu fraksiyaları olmadığından polimer zəncirinin kritik uzunluğunu və effektiv monomer manqasının nisbi hidrofobluğunu təyin etmək mümkün olmamışdır. İon əvəzediciləri — COONa və — COOCH₃ olan sopolimerlərin daha hidrofilyk olması (VI.8 cədvəli) alınan nəticələrin düzgün olduğunu göstərir. Cədvəlin təhlili göstərir ki, ion əvəzedicilərinin alifatik radikallarının uzunluğu C₂ və daha böyük olan sopolimerlərin nisbi hidrofobluqları ümumi

$$n^{CH_2} = \gamma \cdot p^\sigma \quad (\text{VI.19})$$

tənliyi ilə ifadə olunur. γ və σ əmsallarının qiymətləri cədvəl VI.9-da verilmişdir.

R	P	0,15 M NaCl, 0,01 M NaFB		0,11 M Na FB	
		γ	σ	γ	σ
—COOC ₂ H ₅	270-2300	0,074	1,144	0,144	0,763
—COOC ₃ H ₇	640-2940	0,178	0,745	0,534	0,633
—COOCH	190-3100	1,026	0,585	1,314	0,577

Qeyd etmək lazımdır ki, makromolekulların nisbi hidrofobluqlarının tədqiqi, onların su mühitinə olan hərisliyi ilə sulu məhlullarının hidrofob metilen qrupuna təsiri – məhlulların nisbi hidrofobluqları arasında müəyyən bir əlaqənin olub-olmadığını müəyyən etməyə imkan verir.

Bu nöqtəyi-nəzərdən yuxarıda göstərilən sopolimerlərin (polielektrolitlərin) nisbi hidrofobluqlarının tədqiqi çox vacibdir, çünki əksər bioloji molekullar polielektrolitdirlər və onların strukturu müəyyən dərəcədə polipeptid və zülal makromolekullarının strukturunun modeli kimi götürülə bilər.

§VI.4. Makromolekulların nisbi hidrofobluqları ilə onların su mühitinin termodinamik halına təsiri arasında əlaqə

Qeyd olunduğu kimi kimyəvi birləşmələrin sulu məhlullarında suyun termodinamik halının (strukturunun) dəyişməsi bu birləşmənin su ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində baş verir. Məhlulda suyun strukturunun dəyişməsi məhlulun nisbi hidrofobluğu ilə xarakterizə olunur. Maddənin nisbi hidrofobluğu isə bu maddənin su mühitinə hərisliyini və ya onun molekullarının su ilə qarşılıqlı təsirinin intensivliyini

xarakterizə edir. Beləliklə, maddənin su ilə qarşılıqlı təsirinin intensivliyi ilə, yəni maddənin nisbi hidrofobluğu ilə bu maddənin sulu məhlulunda suyun termodinamik halı (məhlulun nisbi hidrofobluğu) arasında müəyyən korrelyasion əlaqənin mövcud olduğunu fərz etmək olar. Cədvəl VI.10-da bir sıra yüksəkmolekullu birləşmələrin nisbi hidrofobluqları (n^{CH_2}) və onların sulu məhlullarının nisbi hidrofobluqlarının $[\delta(\Delta g^{CH_2})]$ |160-164|-dən alınmış qiymətləri verilmişdir.

Bu asılılıq qrafiki olaraq şəkil VI.8-də göstərilmişdir. Alınmış nəticələr

$$\delta(\Delta g^{CH_2}) = -64,16 - 0,51 \cdot n^{CH_2} \quad (VI.20)$$

$$N = 50, \quad r^2 = 0,992, \quad S = \pm 15,28$$

tənliyi ilə təsvir olunur.

Burada r^2 - korrelyasiya əmsalı, N - tədqiq olunmuş polimerlərin sayı, S - reqressiyadan standart kənara çıxmadır, n^{CH_2} - makromolekulun su mühitində (0,15 NaCl 0,01 M, fosfat buferində və ya 0,11 fosfat buferində, pH=74) nisbi hidrofobluğu, $\delta(\Delta g^{CH_2})$ - yüksəkmolekullu birləşmələrin eyni su mühitində nisbi hidrofobluqlarının limit (doyma) qiymətləridir.

(VI.20) tənliyi ilə təsvir olunan korrelyasiyanın mövcudluğu onu göstərir ki, makromolekulun su mühitindəki məhlulun nisbi hidrofobluğunu bu makromolekulun su mühitinin termodinamik halına təsirini xarakterizə edən parametr kimi qəbul etmək olar. Məhlulun müzakirə olunan parametri onun həcmi xassələrini xarakterizə etdiyindən hesab etmək olar ki, makromolekulun həlledici ilə qarşılıqlı təsiri həlledicinin termodinamik halını (strukturunu) yalnız makromolekulun bilavasitə yaxınlığında yox, onun bütün həcmində dəyişməsinə gətirib çıxarır. Yəqin ki, bu effekt suda

mövcud olan hidrogen rabitələrinin yüksək dərəcədə kooperativliyi ilə əlaqədardır.

Suyun və sulu məhlulların strukturlaşma dərəcəsinin dəyişməsi isə öz növbəsində bu mühitdə qeyri-polyar birləşmənin həll olma qabiliyyətinə, hidrofob effektin təzahür dərəcəsinə və s. proseslərə öz təsirini göstərir. Məhz bu dəyişikliklər, su məhlullarına bu və ya digər bioloji və sintetik maddələri daxil etdikdə məhlulun nisbi hidrofobluğunun dəyişməsi kimi su-üzvi birləşmə, su-polimer ikifazlı sistemlərdə maddələrin paylanması metodu ilə tədqiq oluna bilər.

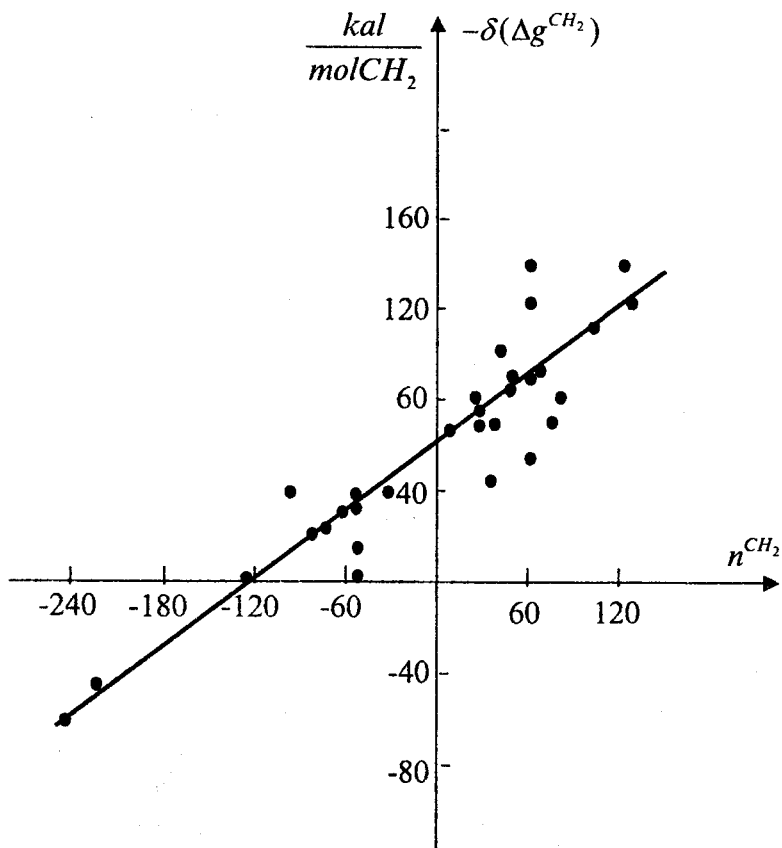
Polimer molekullarının suyun strukturuna təsirinin uzağa təsir olmasını yoxlamaq məqsədilə makromolekulun suya təsir radiusunun qiymətləndirilməsinə cəhd göstərilmişdir [160-161]. Tutaq ki, polimerin sulu məhlulunun bütün həcmi solvatlaşmış makromolekullarla tutulmuşdur. 0,01%-li aqarozanın sulu məhluluna baxaq ($M_w = 19 \cdot 10^3$). Makromolekulu sərt sfera qəbul etsək onun radiusu $450 \overset{0}{\text{Å}}$ olduğu halda [164]-ə görə aqarozanın ($M_w = 30 \cdot 10^3$) orta kvadratik radiusunun təcrübi qiyməti 700

$\overset{0}{\text{Å}}$ təşkil edir. Alınmış fərq yəqin ki, aqarozanın məhlulda real makromolekullarından əmələ gəlmiş yumaqların boş olması ilə əlaqədardır. **Bu nəticə onu göstərir ki, məhlulda polimer zəncirləri elə paylanmışdır ki, suyun bütün həcmi praktiki olaraq onların təsiri altında olur.**

Yuxarıda qeyd olunmuşdur ki, asanlıqla denaturasiyaya uğrayan bioloji molekulların nisbi hidrofobluqlarını su-oktanol ikifazlı sistemlərdə paylanma metodu ilə təyin etmək mümkün deyil. Lakin (VI.20) düsturu ilə ifadə olunan korrelyasion əlaqə təbii birləşmələrin fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqlarını hesablamağa imkan verir.

Polimer ^{a)}	Mühitin tərkibi			
	0,15 M NaCl 0,01M Na FB ^{b)}		0,11M NaFB ^{b)}	
	n^{CH_2}	$\delta(\Delta g^{CH_2})$ kal/mol CH ₂	n^{CH_2}	$\delta(\Delta g^{CH_2})$ kal/mol CH ₂
1	2	3	4	5
β -1,4 qlükomannan	-51	0	-	-
E. Comosus				
E. fuscus	-73	-27	-	-
«tuber-salep»	-49	-38	-	-
E. hissearicus	-27	-42	-	-
Arabinoqalaktan	+43	-86	-	-
Alqinat natrium	-126	0	-	-
Qeparin	-239	+59	-	-
Dekstran-sulfat	-210	+43	-	-
Polivinil spirti ^{b)}				
1% Ac	+33,4	-45	-	-
6% Ac	+34,8	-104	-	-
12% Ac	+36,4	-124	-	-
18% Ac	+38,2	-140	-	-
Polivinil- pirrolidon				
M _w : 5·10 ³	102,5	-139	-	-
12·10 ³	75,8	-103	-	-
17·10 ³	71,0	-82	-	-
50·10 ³	64,8	-75	-	-
180·10 ³	49,3	-58	-	-

1	2	3	4	5
Poliakrilamid				
$M_w: 1,06 \cdot 10^4$	-51	-11	-	-
$6,65 \cdot 10^4$	-76,4	-24	-	-
$4,54 \cdot 10^4$	-106,3	-55	-	-
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-$ $\text{COONa COOR}'^n$				
$R' = -\text{Na}$	-53,2	-37	-53,2	-37
$R' = -\text{CH}_3$	-47,3	-40	-41,4	-43
$R' = -\text{C}_2\text{H}_5$				
$M_w: 52 \cdot 10^3$	+3,7	-66	+9,6	-69
$153 \cdot 10^3$	21,3	-75	27,2	-78
$315 \cdot 10^3$	35,0	-82	39,0	-84
$448 \cdot 10^3$	43,0	-86	51,0	-90
$R' = -\text{C}_4\text{H}_9$				
$M_w: 43 \cdot 10^3$	23,3	-76	31,0	-80
$110 \cdot 10^3$	39,6	-84	42,7	-86
$290 \cdot 10^3$	55,8	-93	66,4	-98
$465 \cdot 10^3$	98,2	-114	121,8	-126
$690 \cdot 10^3$	121,0	-126	149,0	-140



Şəkil VI.8 Müxtəlif sintetik və təbii polimerlərin bir sıra fraksiyalarının nisbi hidrofobluqlarının onların duzlu suda məhlullarının hidrofobluqlarının doyma qiymətindən (məhlulların nisbi hidrofobluğundan) asılılığı

Doğrudan da, VI fəsildə göstərildiyi kimi bioloji maddələrin nisbi hidrofobluqları (n^{CH_2}) su-polimer iki fazalı sistemdə paylanma metodu ilə təyin olunur və həmin bioloji maddələrin sulu məhlullarının nisbi hidrofobluqlarının doyma qiymətləri isə (VI.20) düsturu və ya VI.8 qrafikindən istifadə etməklə hesablanı bilər.

Yuxarıda qeyd olunan mülahizələr biokomponentlərin su mühitinin nisbi hidrofobluğuna təsirinin bioloji rolu haqqında yeni, aşağıda şərh olunan hipotezin irəli sürülməsinə imkan verir. Bu hipotez müasir biofizika və farmokoloji ədəbiyyatda məlum olan bir sıra faktların izah olunmasına kömək etmişdir.

Məlumdur ki, bioloji sistemlərin təşkilinin və reqlyasiya olunmasının əsas prinsipi kompartamentləşmə (sektorlara bölünmə) prinsipidir. Bu prinsipə görə metabolik proseslər fəzada məhdudlaşır. Təbiətdə bu prinsip universal bioloji həlledici kimi suyun olduğunu qəbul etməklə reallaşır. Qeyri-polyar və bifil birləşmələrin suda özünü aparmalarının spesifik xüsusiyyətləri biokimyəvi reaksiyaları fəzada bir-birindən ayıran və baryer funksiyasını yerinə yetirən bioloji membranların əmələ gəlməsinə gətirib çıxarır. **Bütöv orqanizm səviyyəsində kompartamentləşmə prinsipini bir sıra faktorlarla, o cümlədən histo-hematik baryerlərin olması ilə həyata keçirilir (təmin olunur). Qeyd etmək lazımdır ki, histo-hematik baryerlərin təşkili və nizamlanması prinsipləri biokimyada, fiziologiyada və təbabətdə çox böyük əhəmiyyətə malik olmalarına baxmayaraq az öyrənilmiş sahələrdəndir.**

İrəli sürülən hipotez ondan ibarətdir ki, histo-hematik baryerlərin və bioloji membranların təşkilinin fiziki-kimyəvi prinsipləri analojidir. Bu prinsiplər suyun və onun bioloji sistemlərin komponentləri ilə qarşılıqlı təsirinin spesifik xüsusiyyətlərinə əsaslanır.

Baxılan hipotezə gətirən amillər aşağıdakılardır:

1. Hamı tərəfindən qəbul olunan nöqtəyi-nəzərə görə maddələrin canlı orqanizmin toxumaları arasında paylanması maddələrin çoxfazlı sistemlərdə tarazlıq paylanmasına analoji olaraq baş verir və Gibsin fazalar qaydasına tabe olur. Bu o deməkdir ki, maddənin toxumada və ya bioloji mayelərdə tarazlıq konsentrasiyasının maksimal qiyməti bu maddənin kimyəvi potensialının bu mühitlərdə minimal qiymət alması ilə səciyyələnir.

2. Bu fikirlər (mülahizələr) verilmiş sıra kimyəvi maddələrin bioloji aktivliyi ilə onların nisbi hidrofobluqları arasındakı qarşılıqlı əlaqələrin mövcudluğu səbəbləri haqqındakı təsəvvürlərin əsasını təşkil edir. Kimyəvi birləşmənin nisbi hidrofobluğunu xarakteristikası kimi adətən, bu maddənin su-üzvü birləşmə və ya su-polimer ikifazlı sistemlərdə paylanma əmsalının loqarifmi götürülür. Maddələrin su-üzvi birləşmə (oktanol) ikifazlı sistemdə paylanması onların bioloji maye ilə membran arasında (toxumada, hüceyrədə və s.) paylanması ilə analojidir. Maddələrin su-polimer ikifazlı sistemdə paylanması isə onların müxtəlif bioloji mayelərdə, məsələn, qan ilə toxuma mayesi, qan ilə limfa arasında paylanması ilə analojidir.

3. Kimyəvi birləşmələrin su-polimer ikifazlı sistemlərdə paylanmasının tədqiqindən alınan nəticələr göstərir ki, verilmiş maddənin bu və ya digər sulu məhlulda hərisliyi bu məhlulun termodinamik xarakteristikalarından – məhlulun nisbi hidrofobluğundan və suyun bu məhlulda ion hidratasiyası proseslərində iştirak etmə qabiliyyətindən asılıdır. Sulu məhlulların qeyd olunan hər iki xarakteristikası onların polimer və ion tərkibi ilə müəyyən olunur.

4. Əvvəllər göstərildiyi kimi makromolekulların duz-su mühitində olması bu mühitin termodinamik xarakteristikalarının güclü dəyişməsi ilə müşayiyyət olunur. Makromolekulun suyun xassələrin təsirinin tədqiqi makromolekulyar birləşmələrin bir çox bioloji effektlərinin izah olunmasına imkan verir.

5. Bir sıra təbii və sintetik polimerlərin fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqlarının tədqiqindən alınan nəticələr göstərdi ki, polivinilspirtin və kiçik molekul kütləli polivinpirrolidonun fizioloji məhlulları daha böyük nisbi hidrofobluğa malikdirlər. Bu polimerlərin yüksək dezintoksikasiyaedici təsirləri haqqında əvvəlki fəsildə qeyd olunmuşdu. Alınan nəticələr göstərir ki, arabinoqalaktanın dezintoksikasiyaedici təsiri də onun qanın duzlu su mühitinə güclü modifikasiyaedici təsiri ilə əlaqədardır.

Bütün yuxarıda göstərilən mülahizələr aşağıdakı hipotezi irəli sürməyə əsas verir: Orqanizmdə histohematik baryerlərin əmələ gəlməsi (formallaşması) heç olmazsa, qismən müxtəlif toxuma mayələrində, qanda, limfada və s. olan sulu məhlulların termodinamik xarakteristikalarının və strukturunun müxtəlifliyi ilə əlaqədardır. Strukturlarda olan bu fərq mühitlərin makromolekulyar və ion tərkiblərin müxtəlifliyi ilə əlaqədardır və metabolizm, patoloji və s. dəyişmələr nəticəsində dəyişə bilər.

Hesab edirik ki, bu hipotezin düzgünlüyünü yoxlamaq üçün qemokorrektorların fonunda müxtəlif ekzo və endogen birləşmələrin orqanizmin toxumalarında paylanmasını tədqiq etmək lazımdır.

İrəli sürülən hipotez təcrübi təsdiq olunduğu halda hesab etmək olar ki, verilmiş bioloji mayedəki və ya toxumadakı suyun termodinamik xarakteristikalarını güclü dəyişən qemokorrektorların (aqaroza, arabinoqalaktan,

polivinilspirt, polivinilpirrolidon və s.) orqanizmə daxil edilməsi histo-hematik baryerlərin məqsədyönlü dəyişdirilməsinin mümkünlüyünə gətirib çıxara bilər. Bu halda qemokorrektorların farmokoloji preparatlarla birlikdə daxil edilməsi bu preparatların orqanizmin toxumalarında paylanmasını istiqamətlənmiş şəkildə dəyişməyə imkan verir.

Cədvəl VI.11

Orqan - mənbə	K_{0I}	K_{0II}	LnK_{0I} / E_0	LnK_{0II} / E_0
qan	0,739	1,195	-11,2±1,8	+6,6±1,8
beyin	0,375	2,790	-36,3±4,7	+38,0±6,3
qara ciyər	0,455	2,073	-29,2±4,3	+27,0±4,4
dalaq	0,439	1,648	-30,5±2,0	+18,5±0,6
ağ ciyər	0,674	1,261	-14,6±0,6	+8,6±1,0
miokard	0,653	1,132	-15,8±1,0	+4,6±0,8

Cədvəl VI.12

Orqan - mənbə	$-\delta(\Delta g^{CH_2})$ kal/mol CH_2	$-\delta(\Delta g^{CH_2})$ kal/mol CH_2
qan	58,4	67,5
beyin	45,6	83,5
qara ciyər	49,2	77,9
dalaq	48,6	73,6
ağ ciyər	56,7	68,5
miokard	56,1	66,5

Toxuma	$\Delta g_I^{CH_2}$ kal/mol CH ₂	$\Delta g_{II}^{CH_2}$ kal/mol CH ₂
beyin	+12,8	-16,0
qara ciyər	+9,2	-10,4
dalaq	+9,8	-6,1
ağ ciyər	+1,7	-1,0
miokard	+2,3	+1,0

§ VI.5. Bioloji mayelərin və toxumaların nisbi hidrofobluqlarının qiymətləndirilməsi

Yuxarıda qeyd olunduğu kimi kimyəvi maddələrin canlı orqanizmdə paylanmasına onların fazaları müxtəlif termodinamik xarakteristikalara malik olan çoxfazlı sistemlərdə tarazlıq paylanması kimi baxmaq olar. Canlı orqanizmdəki müxtəlif bioloji mayələrdə və toxumalarda suyun termodinamik halındakı fərq müxtəlif metodlarla (NMR, kalorimetriya və s.) tədqiq olunmuşdur. Elmi ədəbiyyatda belə bir fikir mövcuddur ki, toxumalarda və bioloji mayələrdə suyun termodinamik halı və ya strukturu onların makromolekulyar və fizioloji tərkibi ilə müəyyən olunur (I, II, III fəsillər). Duz-su mühitinin termodinamik halını xarakterizə etmə üçün metilen qrupunun su mühitindən makromolekulun bu mühitdəki məhluluna hipotetik keçid sərbəst enerjisi istifadə olunur. Hesab etmək olar ki, bu parametr su mühitinin biosistemdə yerinə yetirdiyi çox vacib spesifik bioloji funksiyanı əks etdirir. Doğrudan da, su mühitinin termodinamik halının dəyişməsi kimyəvi maddələrin həm model kimi götürülmüş çox fazlı su-polimer sistemlərində,

həm də real bioloji sistemlərdə paylanmasına güclü təsir göstərir.

Əvvəllər qeyd olunmuş məlum məhdudiyətlər, o cümlədən bioloji hissəciklərin su-üzvi birləşmə ikifazalı sistemlərdə denaturasiya etməsi və s. bu parametrin təcrübi təyin olunmasını qeyri-mümkün edir. Lakin bu parametrlər, yəni makromolekulların fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluğu ilə makromolekulların nisbi hidrofobluğu arasındakı (VI.20) korrelyasiya əlaqəsinin olması bioloji mühitlərin nisbi hidrofobluğunun qiymətləndirilməsi üçün geniş imkanlar açır. Bundan ötrü qəbul etmək lazımdır ki: 1) bioloji mayelərin və toxumaların nisbi hidrofobluğu bu sistemlərdəki su mühitinin makromolekul və ion tərkibindən asılı olan termodinamik halı ilə müəyyən olunur; 2) bioloji sistemlərin makromolekulyar komponentlərinin su mühitindəki məhlulun nisbi hidrofobluğunun doymuş qiyməti verilmiş bioloji mayenin və ya toxumanın real su mühitinin nisbi hidrofobluğunu əks etdirir.

Yuxarıda göstərilən fərziyyələrə əsaslanaraq |161| -də siçovulun bir sıra toxumalarının nisbi hidrofobluqları qiymətləndirilmişdir. Bundan ötrü əvvəllər təsvir etdiyimiz şəraitdə siçovulun beyin, qaraciyər, dalaq, ürək, ağ ciyər və qan toxumalarının zülallarının suda həll olan fraksiyalarının ekstraktı hazırlanmışdır. Bu çoxkomponentli zülal-peptid qarışıqları fikoll-dekstran-su ikifazalı sistemində paylanmışdır (0,15M NaCl 0,01 M fosfat buferi pH=7,4 və 0,11 M fosfat buferi, pH=7,4 mühitlərində). Müxtəlif toxumalardan alınmış zülal ekstraktları toplusunun ikifazalı sistemdə paylanma əmsalının təcrübədən alınmış qiymətləri VI.11 cədvəlində verilmişdir. Həmin cədvəldə eyni zamanda ekstraktların nisbi hidrofobluqlarının ($\ln k_0 / E_0$) qiymətləri də verilmişdir. Burada k_0 - zülal ekstraktlarının ikifazalı sistemdə paylanma əmsalı, E_0 - sistemin fazalarının nisbi hidrofobluqlarını

fərqini xarakterizə edən parametrdir. (VI.3) (VI.11) tənliliyi ilə ifadə olunan $\ln k_0 / E_0$ kəmiyyəti metilen qrupunun su mühitindən tədqiq olunan maddənin bu mühitdəki məhluluna hipotetik keçid sərbəst enerjisi ilə əlaqədardır.

VI.11 cədvəlindən görüldüyü kimi tədqiq olunan ekstraktların paylanma əmsalları ikif azalı sistemin ion tərkibindən asılıdır. Bu ekstraktların fizioloji məhlullarının (VI.10) düsturu ilə hesablanmış qiymətləri $\left(\delta(\Delta g)^{CH^2} \right)$ VI.12 cədvəlində verilmişdir.

Sərbəst enerjilərin additivlik prinsipindən istifadə edərək VI.11 cədvəlindən siçovulun müxtəlif toxumalarından alınmış zülal ekstraktlarının fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqları arasındakı fərqi, məsələn, qan ilə bu və ya digər toxumaların hidrofobluqları arasındakı fərqi məhlulun müxtəlif ion tərkibləri üçün hesablanmış və VI.13 cədvəlində verilmişdir. Cədvəldən görüldüyü kimi elektrolit tərkibi 0,11 M fosfat buferi, pH=7,4 olan mühit üçün toxumaların nisbi hidrofobluqları beyin > qara ciyər > dalağ > ağ ciyər > qan plazması > miokard ardıcılığı ilə, elektrolit tərkibi 0,01 M fosfat buferində 0,15 NaCl, pH=7,4 mühiti üçün isə qan plazması > ağ ciyər > miokard > qara ciyər > dalağ > beyin ardıcılığı ilə azalır. Qeyd etmək lazımdır ki, hər iki halda mühit fizioloji mühitə yaxın olur. Məlum olduğu kimi orqanizmdə müxtəlif orqan və toxumaların elektrolit tərkibi bir-birindən kəskin fərqlənir və ona görə müxtəlif toxumalarının nisbi hidrofobluqlarının qiymətləndirdikdə mühitin ion tərkibi sabit götürülməlidir. Alınan nəticələr göstərir ki, toxumaların elektrolit tərkibinin dəyişməsi onların nisbi hidrofobluqlarının fərqinin, eləcə də endo və ekzogen maddələrin orqanizmin toxumalarında paylanmasının dəyişməsinə gətirib çıxarır ki, bu da öz növbəsində orqanizmdə patoloji pozuntuların yaranmasına səbəb olur.

Qeyd etmək lazımdır ki, maddələrin ikifazalı sistemlərdə paylanmasına sistemin ion tərkibinin təsiri hər iki çoxfazlı sistemlərdə, həm su-üzvi birləşmə, həm də su-polimer ikifazlı sistemlərdə müşahidə olunur. Buna görə hesab etmək olar ki, alının nəticələr canlı orqanizmə çoxfazlı, çoxkomponentli tarazlıqda olan sistem kimi qəbul edilən mülahizələrlə uzlaşır.

Qeyd etmək vacibdir ki, VI.13 cədvəlindən görüldüyü kimi tədqiq olunan toxumaların fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqlarının arasındakı fərq ən çox qan və beyin toxumaları arasında müşahidə olunur. Bu nəticə qemato-ensefalit baryerlərin keçilməsinin mürəkkəbliyi haqqında elmi ədəbiyyatda mövcud olan mübahisəli problemlərə aydınlıq gətirməyə imkan verir. Beləliklə hesab etmək olar ki, bioloji toxumaların nisbi hidrofobluqlarının fərqi doğrudan da maddələrin canlı orqanizmin orqanlarında və toxumalarında paylanmasının müəyyən edən əsasən baryer rolunu oynayır.

Çoxlu sayda sintetik və bioloji polimerlərin fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqlarının (məhlullarının hidrofob metilen qrupuna hərisliyi Δg^{CH_2}) və onların nisbi hidrofobluqlarının (su mühitinə hərisliyi) n^{CH_2} tədqiqi aşağıdakı bəzi hipotetik və faktik nəticələrə və mülahizələrə gətirib çıxartmışdır:

1). **Yüksəkmolekullu birləşmələrin nisbi hidrofobluqları (maddənin su mühitinə hərisliyi) ilə onların fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqları (su mühitini modifikasiya etmə qabiliyyəti) arasında korrelyasiya əlaqələri mövcuddur. Başqa sözlə makromolekulun su əhatəsi ilə qarşılıqlı təsirinin intensivliyi ilə suyun həcmdə termodinamik halı arasında əlaqə müəyyən edilmişdir (VI.20) düsturu və şəkil VI.8). Bu əlaqənin mövcudluğu üzvi maddə mühitində denaturasiya edən canlı orqanizmdəki bioloji mayələrin və**

toxumaların fizioloji əhatələrinin nisbi hidrofobluqlarını qiymətləndirməyə imkan verir.

2). Alınan nəticələrin əsasında canlı orqanizmdə histo-hematik baryerlərin təşkili və funksional fəaliyyəti haqqında hipotez irəli sürülmüşdür. Qanın su mühitinin hidrofob xassələrinə təsir edən polimerlərin məhlullarını daxil etməklə bu baryerlər aşmağa istiqamətlənmiş təsir göstərən yanaşma təklif edilmişdir.

3). Müxtəlif toxumaların zülal ekstraktları misalında işlənilib hazırlanmış işlənilib hazırlanmış metod canlı orqanizmin orqanların və toxumaların nisbi hidrofobluqlarının fərqi yarımkəmiyyət səviyyədə qiymətləndirilmişdir. Bu metod bir sıra kobud fərziyyələrə əsaslandığına baxmayaraq bioloji sistemlərdəki real vəziyyəti başa düşməyə imkan verir. Alınan nəticələr ilk dəfə «bioloji toxumların nisbi hidrofobluğu» terminin fiziki mənası haqqında təsəvvürlərin və bu işə öz növbəsində kimyəvi birləşmələrin bioloji aktivliyi ilə onların nisbi hidrofobluqları arasında mövcud olan asılılığın düzgün başa düşülməsinə imkan yaradır.

4). Hesab etmək olar ki, patoloji proseslərdə canlı orqanizmdə bioloji toxumaların nisbi hidrofobluqları arasındakı fərqi tədqiq edilməsi medipamenlərin müalicəvi təsirinin effektivliyinin artırılması üçün lazım olan yeni farmokoloji preparatların hazırlanması üçün perspektiv əhəmiyyətə malikdir.

5). Xüsusi qeyd etmək lazımdır ki, alınan nəticələr və onların təhlili sadələşdirilmiş olsa da, bioloji sistemlərin çox fazalı yüksək və kiçik molekullu birləşmələrin duzlu su məhlulu olduğu təsəvvürlərinə əsaslanmışdır.

§ VI.6. İkifazalı sistemlərin ayırma qabiliyyəti

Hüceyrə hissəciklərinin, ümumiyyətlə bioloji hissəciklər qarışıqlarının komponentlərə ayrılması onların hər birinin xassələrinin ayrılıqda tibbi-bioloji aspektlərdə tədqiq olunması üçün çox vacibdir. Lakin bioloji hissəciklərin yerinə yetirdikləri bioloji funksiyaları müəyyən edən konformasiyaları və molekulüstü strukturları çox zərif olduqlarından xarici təsirlərə (temperatur, təzyiq, mexaniki təsirlər və s.) məruz qaldıqda denaturasiyaya uğrayırlar (öz nativ xassələrini itirirlər). Ona görə bioloji hissəciklərin ayrılma metodları seçildikdə çox dəqiq olmaq tələb olunur. Başqa sözlə hissəcikləri ayıran mühit «yumşaq» olmalıdır. Deyilənləri təmin edən metodların ən əlverişlisi polimer-polimer-su və polimer-elektrolit ikifazalı sistemləridir. Bu növ ikifazalı sistemlərin fazaları hidrofob və hidrofil qarşılıqlı təsirlərin formalaşmış incə balansı ilə müəyyənləşən termodinamik hallarının müxtəlifliyi ilə fərqlənirlər. Bu isə, öz növbəsində bu fazalarda maddələrin həllolma qabiliyyətini müəyyənləşdirir.

Beləliklə, ikifazalı sistemlərdə paylanan bioloji hissəciklərin komponentləri sistemin fazalarında formalaşmış müxtəlif su strukturların hərisliklərinə uyğun olaraq toplanacaqlar.

Əvvəlki paragraflarda göstəriləyi kimi biopolimerlərin və kiçikmolekullu birləşmələrin ikifazalı sistemlərdə paylanmasını hidrofob və ion hidratlaşması qarşılıqlı təsirlər çərçivəsində izah etmək olur. Bu qarşılıqlı təsirləri kəmiyyətcə xarakterizə etmək üçün marker maddələrin – dinitrofenilləşdirilmiş α - amin turşularının natruim duzlarının homoloji sırasının paylanmasına baxılır. Bu maddələrin molekullarının bəzi xarakteristikaları cədvəl V.1-də verilmişdir. Həmin homoloji sıranın ikifazalı sistemdə

paylanma əmsalı ($K = C_I/C_{II}$) ilə yan alifatik zəncirin uzunluğu (metilen qruplarının sayı) arasındakı asılılıq tədqiq olunan sistemlər üçün

$$\ln K = C + E \cdot n_{CH_2} \quad (VI.21)$$

xətti tənliklə təsvir olunur. Burada C və E sabitləri uyğun olaraq paylanan maddənin molekulun polyar (ion hidratlaşması) və qeyri-polyar hissələrinin paylanma əmsalına verdikləri paylardır.

Paylanma əmsalı K molekulun bütövlükdə, C və E sabitləri isə onun polyar (hidrofil) və qeyri-polyar (hidrofob) fraqmentlərinin sistemin bir fazasından digər fazasına keçməsi üçün sərf olunan sərbəst enerjilərlə

$$\Delta G_{I \rightarrow II} = -RT \ln K = -RT(C + E \cdot n_{CH_2}) \quad (VI.22)$$

və ya

$$\Delta G_{I \rightarrow II} = \Delta G_{I \rightarrow II}^C + \Delta G_{I \rightarrow II}^E \quad (VI.23)$$

düsturu ilə əlaqədardır.

III fəsildə gördüyümüz kimi geniş tətbiq olunan polimer-polimer-su ikifazlı sistemlərdə: dekstran-PVPD-su, dekstran-PEQ-su, dekstran-fikoll-su və s. sistemlərində marker maddələrinin paylanmasının tədqiqi göstərdi ki, bu sistemlərdə də (VI.21) tənliyi ödənilir. Bununla yanaşı C və E parametrlərinin bir-biri ilə

$$C = n^* \cdot E \quad (VI.24)$$

münasibəti ilə əlaqədar olduğu müşahidə olunmuşdur. (VI.24) münasibətinin ödənilməsi (VI.21)-dən görüldüyü kimi maddənin fazalarda bərabər paylanmasına ($K=1$) və $\ln K=0$ (VI.24) şərtinə uyğun gəlir və bu paylanma sistemin polimer tərkibindən asılı olmur.

Aydındır ki, (VI.24) şərtinin ödənilməsi iki halda mümkündür:

a) Sistem homogenidir, heç bir fazalara ayrılma yoxdur, sistemin bütün nöqtələri eyni hüquqludur, maddə sistemdə

bərabər paylanmışdır; b) maddənin bir fazadan digər fazaya köçürülməsi üçün lazım olan sərbəst enerjinin $RT \ln K = 0$ olması üçün hidrofob və hidrofil fraqmentlərinin bir fazadan digər fazaya köçürülməsi üçün lazım olan sərbəst enerjilər qiymətə bərabər, işarəcə əks olmalıdırlar

$$(RTC = -RTEn_{CH_2}) \quad (VI.25)$$

n^* -mütənasiblik əmsalının fiziki mənasını başa düşmək üçün C və E parametrlərinin fiziki mənalılarına yenidən nəzər salaq. Paylanan maddənin hidrofil fraqmenti ikifazlı sistemin hər iki fazasında hidratlaşmış olurlar (ion hidratlaşması). Lakin fazalardan suyun termodinamik halları müxtəlif olduğundan hidratlaşma sərbəst enerjiləri də müxtəlif olacaqdır ($G_{hid}^I \neq G_{hid}^{II}$). Bu fraqmentin bir fazadan digər fazaya müstəqil keçdiyini fərz etsək, onda köçmə sərbəst enerjisi

$$\Delta G_{fil}^{I \rightarrow II} = G_{fil}^I - G_{fil}^{II} \approx RTC \quad (VI.26)$$

olacaqdır. Digər tərəfdən analogi olaraq paylanan maddənin hidrofob fraqmentinin birinci fazadan ikinci fazaya hipotetik (müstəqil) keçmə sərbəst enerjisi fazalardakı hidrofob hidratlaşması sərbəst enerjilərinin fərqiə bərabər

$$(\Delta G_{fob}^{I \rightarrow II} = G_{fob}^I - G_{fob}^{II}) = RTEn_{CH_2} \quad (VI.27)$$

olacaqdır. Maddənin bərabər paylanması isə bu iki enerjilərin fərqi sifir olması deməkdir.

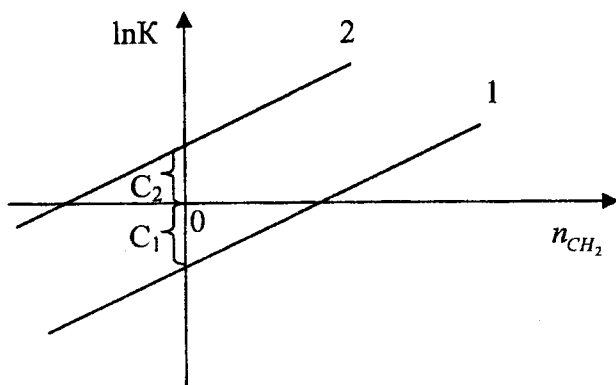
$$\Delta G_{fob}^{I \rightarrow II} - \Delta G_{fil}^{I \rightarrow II} = 0 \quad (VI.28)$$

Buradan aydın olur ki, sistemin fazalarındakı suyun termodinamik halları arasındakı fərq böyük olduqda metilen qruplarının $n^* = \frac{C}{E}$ hipotetik sayı daha böyük olacaqdır.

Beləliklə n^* - ikifazlı sistemin ayırma qabiliyyətini xarakterizə edəcəkdir.

Doğrudan da marker maddəsinin hidrofilye fraqmentinin dəyişməyən, hidrofob fraqmentində isə metilen qruplarının sayının dəyişdiyini nəzərə alsaq, n^* - fazaları hidrofobluqları arasındakı fərqi xarakterizə etdiyini görərik, yəni fazaların hidrofobluqları arasındakı fərq n^* sayda metilen qruplarının hidrofobluqlarının qiymətinə bərabər olur. Nisbi hidrofobluq isə bir metilen qrupunun birinci fazadan ikinci fazaya keçid sərbəst enerjisi olduğundan n^* kəmiyyətinin qiymətinin artması sistemin paylanan hissəciklərin ayırma qabiliyyətinin böyük olduğunu göstərir.

Təcrübələr göstərir ki, $\ln K - n_{CH_2}$ asılılığı müxtəlif ikifazlı, sistemlər üçün müxtəlif xarakter daşıyır. Şəkil VI.9-da bu asılılıq iki xarakterik hal üçün göstərilmişdir.



Şəkil VI.9

Şəkildən görüldüyü kimi 1-ci halda $\ln K - n_{CH_2}$ asılılığı absis oxunu n_{CH_2} -nin müsbət qiymətində (C -kəmiyyəti mənfi qiymət alır), 2-ci halda isə n_{CH_2} -nin mənfi

qiymətində kəsir. Hər iki halda ($\ln K = 0$ və $K=1$ halı) hidrofob və hidrofil effektlərin bir-birini kompensə etməsi halına uyğun gəlir.

Elmi ədəbiyyatdan məlumdur ki, C/E – nisbəti istifadə olunan su-üzvi birləşmə ikifazlı sistemdə verilmiş polyar qrup üçün sabit olub suyun həmin üzvi həlledicidə həllolma qabiliyyətindən asılıdır.

$$\left(\frac{C}{E}\right)_i = a + b \cdot \lg(S_{H_2O})_i \quad (\text{VI.29})$$

Burada $(S_{H_2O})_i$ - i -ci su-üzvi ikifazlı sistemdə suyun üzvi birləşmədə həllolma qabiliyyəti, a və b əmsalları isə sabit kəmiyyətlər olub marker maddələrin kimyəvi tərkibindən asılıdır.

İkifazlı polimer-polimer-su sistemləri üçün bu asılılıq

$$n^* = \alpha + \gamma \cdot \lg(f_I^{H_2O} / f_{II}^{H_2O}) \quad (\text{VI.30})$$

düsturu ilə ifadə olunur. Burada $f_I^{H_2O}$ və $f_{II}^{H_2O}$ suyun fazalardakı aktivlik əmsalları, α və γ isə sabit əmsallardır. Başqa sözlə desək, n^* kəmiyyətinə müxtəlif fazalardakı suyun strukturlarındakı fərqi göstərən xarakteristika kimi baxmaq olar. Bu strukturlar isə öz növbəsində suyun müxtəlif fazalardakı aktivlik əmsalları ilə əlaqədardırlar.

Bu kəmiyyəti böyük qiymət alması sistemin böyük ayırma qabiliyyətinə malik olması deməkdir. Cədvəl VI.14-də bir sıra ikifazlı polimer-polimer-su sistemlərin fizioloji mühitdə ($\text{pH}=7,4$) ayırma qabiliyyətləri verilmişdir. Göründüyü kimi n^* -parametrinin qiymətlərinə görə ikifazlı sistemlər fikoll>PVPD>PEQ ardıcılığı ilə düzülür.

Polimer-polimer-su sistemləri üçün
 n^* -kəmiyyətinin qiymətləri

No	Sistem	0,15 mol/kq NaCl 0,01 mol/kq FB*	0,11 mol/kq FB
1	Dekstran-PEQ	$1,71 \pm 0,05$	$3,96 \pm 0,05$
2.	Dekstran-PVPD	$1,22 \pm 0,04$	$7,06 \pm 0,05$
3.	Dekstran-fikol	$5,99 \pm 0,05$	$8,30 \pm 0,06$

Cədvəl VI.15

No	Sistemlər	N^*
1	PEQ-Li ₂ SO ₄ -H ₂ O	$7,31 \pm 0,09$
2	PEQ-Na ₂ SO ₄ -H ₂ O	$7,03 \pm 0,08$
3	PEQ-CoSO ₄ -H ₂ O	$9,24 \pm 0,08$
4	PEQ-ZnSO ₄ -H ₂ O	$9,06 \pm 0,09$
5	PEQ-MgSO ₄ -H ₂ O	$9,16 \pm 0,09$
6	PEQ-Al ₂ (SO ₄) ₃ -H ₂ O	$11,08 \pm 0,08$

Təcrübələr göstərir ki, $|171|$ polimer-qeyri-üzvi elektrolit ikifazlı sistemlərin ayırma qabiliyyətlərini marker maddələrin yuxarıda göstərilən paylanması vasitəsilə tapmaq olar. Göstərilmişdir ki, $|179|$ bu sistemlər üçün də $C=n^*E$ ödənilir. Şəkil VII.3-də və cədvəl VI.15-də uyğun olaraq tədqiq olunan bir sıra polimer-qeyri-üzvi elektrolit ikifazlı sistemlərin binodal əyriləri və ayırma qabiliyyətlərinin qiymətləri verilmişdir. Alınan nəticələrin təhlili göstərir ki, binodal əyrisi koordinat başlanğıcına yaxın olan ikifazlı

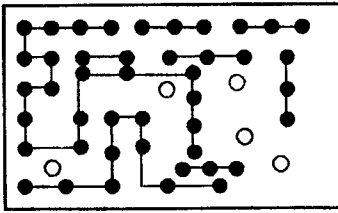
sistemin ayırma qabiliyyəti daha böyük olur. Belə bir əlaqənin mövcudluğu sistemdə marker maddələrin paylanmadan həmin sistemin binodal əyrilərinə görə ayırma qabiliyyətini təyin etməyə imkan verir.

Nəhayət qeyd etmək lazımdır ki, elmi ədəbiyyatın təhlili və alınan nəticələr göstərir ki, hal-hazırda ən böyük ayırma qabiliyyətinə malik olan sistem $PEQ-Al_2(SO_4)_3$ – su sistemidir ($n^*=11,8\pm 0,08$, cədvəl VI.15). Bu sistem tapıldıqdan sonra geniş tədqiq olunmuş və BDU-nun fizika problemləri institutunun bioloji sistemlər fizikası laboratoriyası adından patentləşdirilmişdir. (Patent P990089, 94/000415, 17.08.94, təsdiq olunub 26.05.99).

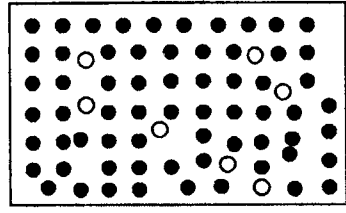
§ VI.7. İkifazlı sistemlərdə termodinamik qarşılıqlı təsir parametri. Flori-Xaqqins nəzəriyyəsi

Adi məhlullarda olduğu kimi polimer məhlullarının formalaşmasında komponentlər arasındakı qarşılıqlı təsirlər və onların ölçülərindən və konformasiyalarından asılı olan düzülüşləri mühüm rol oynayır.

Ən sadə məhlul kimi həllolma zamanı entalpiyanın dəyişmədiyi atermik məhlulu ($\Delta H=0$) götürmək olar. Belə məhlullar üçün termodinamik nəzəri hesablamalar Floriyə və Xaqqinsə mənsubdur | 200-203 |. Bu nəzəriyyədə məhlulların VI.10 və VI.11 şəkillərində təsvir olunan kvazi kristallik qəfəs modelindən istifadə olunmuş və hesablamalarda qəbul olunur ki, həllolma zamanı məhlulun həcmi dəyişmir və əgər cüzi də olsa dəyişmə varsa, bu dəyişmənin qatışıqın entropiyasına və entalpiyasına təsiri yoxdur.



a)

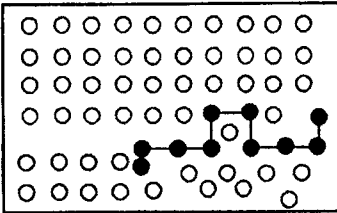


b)

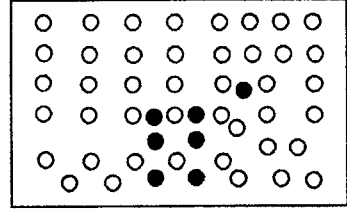
Şəkil VI.10. Həllədicinin kiçik konsentrasiyalarında kvazi-kristallik qəfəs modeli:

a) bir-biri ilə zəncirlə bağlı olan qara kürələr;

b) sərbəst qara kürələr.



a)



b)

Şəkil VI.11. Həllədicinin böyük konsentrasiyalarında kvazi-kristallik qəfəs modeli:

a) bir-biri ilə zəncirlə bağlı olan qara kürələr;

b) sərbəst qara kürələr.

Şəkillərdə (VI.10, VI.11) göstərilən ağ kürələr həlledici molekullarını, qara kürələr isə kimyəvi rabitə ilə bağlanmış və ya aralarında kimyəvi rabitə olmayan hidromonomerlərdən ibarət olan zəncir halqalarını göstərir. Daha sonra fərz edilir ki, həlledici molekulları polimerin hidromonomer molekulları və zəncir halqaları ilə yerini dəyişə bilər. Bu axırncı hal polimer zənciri əyilmiş (bükülmüş) halqa olduqda ola bilər. Müxtəlif növ molekulların bu cür dəyişmələri onların vəziyyətlərinin, yerləşmə üsullarının (termodinamik ehtimalın) artmasına səbəb olur və bu da öz növbəsində sistemin entropiyasının artmasına gətirib çıxarır. Aydınadır ki, qatışıqın entropiyası həlqələr arasındakı rabitənin olub-olmamasından və məhlulun konsentrasiyasından asılı olacaqdır.

Həlledicinin kiçik konsentrasiyalarında, yeni həllolmanın və ya şişmənin ilk mərhələsində (şəkil VI.10) ağ kürələrin hər iki halda qara kürələrin zəncirlə bağlı olan (VI.10a) və sərbəst olan hallarında (VI.10b) yerləşmə üsulları eynidir və bu zaman ağ kürələr qara kürələrlə yerlərini dəyişərək lazım olan vəziyyətləri alırlar. Həlledicinin böyük konsentrasiyalarında isə sistemdə ağ kürələrin yerləşmə üsulları qara kürələr sərbəst olduğu halda daha çoxdur (şəkil VI.11). Belə ki, halqalar arasında kimyəvi rabitənin olması ağ kürələrin yerləşmə imkanlarını azaldır.

Hesablamalar zamanı Flori-Xaqqins qəbul etmişlər ki:

- a) bütün molekullar elastikdirlər və eyni ölçüyə malikdirlər;
- b) kvazikristallik qəfəs n_0 yuvadan ibarətdir və yuvaların hər birində bir həlledici molekulu, ya da zəncirin bir hissəsi yerləşir, onların yerlərini dəyişməsi zamanı $\Delta H=0$ olur;
- v) sistemdə n həlledici molekulu və N polimer zənciri vardır. Polimer zəncirinin hər biri r seqmentindən ibarətdir;
- q) qəfəsin koordinasiya ədədi Z -dir. Əgər hər hansı kəsik müəyyən bir yuvada yerləşərsə, onda Z – qonşu yuvaların sayını göstərir.

Beləliklə, qəbul olunan şərtlər daxilində mümkün konformasiyaların hesablanması qəfəsi təşkil edən kəsiklərin ardıcıl yerləşdirilməsinin hesablanmasına gətirilir.

Fərz edək ki, kvazikristallik qəfəsdə N polimer zənciri yerləşmişdir, yəni qəfəsdə $(n_0 - Nr)$ sayda boş yer var. $(N+1)$ -ci zəncirin 1-ci kəsiyi $(n_0 - N_2)$ qaydada yerləşə bilər. 2-ci kəsik isə birinci ilə bağlı Z qaydada yerləşə bilər. Yuvanın bir hissəsi tutulduqdan sonra qalanların yerləşmə qaydası azalır və 2-ci kəsin yerləşməsi $Z(n_0 - Nr)/n_0$ qaydada olar. 3-cü kəsin yerləşməsi isə $(Z-1)(n_0 - Nr)/n_0$ qaydada olar. Beləliklə, r kəsikdən (segmentdən) ibarət bir zəncirin bütün mümkün konformasiyalarının sayı

$$\gamma_{N=1} = \frac{(n_0 - r \cdot N)Z(n_0 - r \cdot N)(Z-1)^{r-1}(n_0 - r \cdot N)^{r-2}}{n_0 \cdot (n_0)^{r-2}} \cdot \frac{1}{2} \quad (\text{VI.31})$$

Burada $\frac{1}{2}$ vuruğu ona görə yazılır ki, bir zəncirin iki ucu vardır. (VI.31) ifadəsini sadələşdirsək

$$\gamma_{N=1} = \frac{1}{2}(Z-1)^{r-1} \cdot (n_0 - rN)^r \cdot n_0^{1-r} \quad (\text{VI.32})$$

alırıq.

Məhlulun termodinamik ehtimalı bütün həlledici və həll olan maddənin molekullarının yerləşmə üsullarının hasili kimi hesablanır. Lakin polimer zəncirlərinin, yaxud həlledici molekullarının bir-birlərinə nəzərən yerləşməsi yeni yerləşmə qaydası vermir. Ona görə də bu hasil $N!$ sayda azalır. Burada $N!$ biricins molekulların yerləşmə sayıdır. Beləliklə, termodinamik ehtimal

$$W = \frac{1}{N!} \prod_{N=1}^N \gamma_N \quad (\text{VI.33})$$

olar. γ_N -nın qiymətini (VI.32)-dən (VI.33)-də yazsaq və Stirling düsturundan istifadə etsək

$$W = \left(\frac{Z-1}{e} \right) \left(\frac{1}{2} \right)^N \frac{(n+rN)^{n+N}}{n^n (rN)^N} \quad (\text{VI.34})$$

alarıq. (VI.34) tənliyini loqarifimalasaq, onda Bolsman tənliyinə görə məhlulun entropiyası üçün

$$S_{mah} = -k \ln W = -k \left[n \ln \frac{n}{n+r \cdot N} + N \ln \frac{N}{n+Nr} \right] + k(r-1)N [\ln(Z-1) - 1] - kN \ln 2 \quad (\text{VI.35})$$

alarıq. (VI.35)-dən istifadə etsək həllolmanın

$$\Delta S^M = S_{mah} - (S_{pol.} + S_{həl-ci}) \quad (\text{VI.36})$$

entropiyasını hesablamaq olar.

Komponentlər ilkin halda kristallik quruluşa malik olarlarsa, onda $S_{pol} = 0$; $S_{həl-ci} = 0$ və həllolma entropiyası ΔS^M

$$\Delta S^M = S_{mah} \quad (\text{VI.37})$$

olar. Amorf polimer məhlulları üçün isə (hesab etsək ki, qəfəsdə ya yalnız polimer zəncirləri ($n_0=0$), ya da yalnız həlledici molekulaları yerləşiblər ($N=0$)) (VI.34) düsturundan istifadə edərək

$$\Delta S = k(r-1)N \ln [(Z-1) - 1] - k \ln 2 \quad (\text{VI.38})$$

alarıq. Belə halda həllolma entropiyası

$$\Delta S^M = S_{mah.} - \Delta S = -k \left[n \ln \frac{n}{n+r \cdot N} \right] + \left(N \ln \frac{Nr}{n+rN} \right) \quad (\text{VI.39})$$

olar. Polimerin (φ_2) və həlledicinin (φ_1) həcmi paylarının

$$\varphi_1 = \frac{n}{n+r \cdot N}; \quad \varphi_2 = \frac{r \cdot N}{n+r \cdot N} \quad (\text{VI.40})$$

olduğunu nəzərə alsaq

$$\Delta S^M = -R(\varphi_1 \ln \varphi_1 + \varphi_2 \ln \varphi_2) \quad (\text{VI.41})$$

alarıq. (VI.41) tənliyi 1 mol məhlula aiddir.

İki komponentin bir-biri ilə özbaşına qarışması prosesi, məlum olduğu kimi Gibbs potensialının (ΔG) azalması ilə müşayiyyət olunur və $\Delta G=0$ olana qədər davam edir.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad (\text{VI.42})$$

Burada ΔH və ΔS uyğun olaraq sistemin entalpiyasının və entropiyasının dəyişmələridir, T – sistemin temperaturudur.

Gibbs potensialının dəyişmə istiqaməti (ΔG -nin işarəsi) ΔH və $T\Delta S$ kəmiyyətlərinin dəyişmə istiqamətləri ilə müəyyən olunur. Qeyd edək ki, ΔH həllolmanın istilik effektini, ΔS isə məhlulun komponentlərinin yerdəyişmələrini və nəhayət düzülüşünü xarakterizə edir.

Flori və Xaqqins [179-182] məhlulların kvazi kristallik modelinə əsaslanaraq ΔH -ı hesablamışlar. Həlledici molekulları arasındakı qarşılıqlı təsir enerjisini ω_{11} , polimer molekulları arasındakı qarşılıqlı təsir enerjisini ω_{22} və polimer molekulları ilə həlledici molekulları arasındakı qarşılıqlı təsir enerjisini ω_{12} ilə işarə edərək həlledici – polimer cütünün yaranması zamanı enerjinin dəyişməsini

$$\Delta \omega_{12} = \frac{1}{2}(\omega_{11} + \omega_{22}) - \omega_{12} \quad (\text{VI.43})$$

kimi götürmüşlər. Onda qarışıqın entalpiyası

$$\Delta H = \Delta\omega_{12} \cdot P_{12} \quad (\text{VI.44})$$

olar. Burada P_{12} – yaranan molekullar cütlərinin (kontaktların) sayıdır. Həllədicinin hər bir molekulunun $Z\varphi_2$ qədər polimer molekulu qonşusu olduğundan və belə molekulların sayı N_1 olduğundan

$$P_{12} = ZN_1\varphi_2 \quad (\text{VI.45})$$

olacaqdır. Flori məhlulda izafi qarşılıqlı təsir enejisini xarakterizə edən

$$\chi_{12} = Z\omega_{12}/kT \quad (\text{VI.46})$$

ölçüsüz kəmiyyət daxil edərək N həllədiçi molekulu ilə $N_2 \cdot r$ seqmentin qarışması entalpiyasını

$$\Delta H^M = Z\omega_{12}N_1\varphi_2 = kT\chi_{12} \cdot N_1\varphi_2 \quad (\text{VI.47})$$

tənlili ilə hesablamışdır. Onda qəfəsin bir mol boş yeri üçün həllolma zamanı sərbəst Gibbs enerjisinin dəyişməsi

$$\Delta G^M/RT = \varphi_1 \ln \varphi_1 + \varphi_2 r^{-1} \ln \varphi_2 + \chi_{12}\varphi_1\varphi_2 \quad (\text{VI.48})$$

olacaqdır. Buradan (VI.48) ifadəsini diferensiallayaraq məhlulda həllədicinin və polimerin kimyəvi potensiallarının dəyişməsini tapırıq:

$$\Delta\mu_1 = RT \left[\ln(1-\varphi_2) + (1-r^{-1}) \ln \varphi_2 + \chi_{12}\varphi_2^2 \right] \quad (\text{VI.49})$$

$$\Delta\mu_2 = RT \left[\ln \varphi_2 + (1-r)\varphi_1 + \chi_{12}r \cdot \varphi_1^2 \right] \quad (\text{VI.50})$$

Bir çox hallarda, polimerin və həllədicinin konsentrasiyasının müəyyən qiymətlərində iki komponentli bir fazalı sistem iki fazaya ayrılır (onları I və II fazalar adlandıraraq). Flori iki fazalı sistemlərin binodal əyrilərindən fazaların tərkiblərinə uyğun tarazlıq şərtlərində

(komponentlərin kimyəvi potensiallarının fazalarda bərabərliyi) (VI.49) və (VI.50) tənliklərindən hər iki faza üçün kimyəvi potensialların qiymətlərini yazaraq və bir sıra riyazi əməliyyatlar apararaq termodinamik qarşılıqlı təsir sabiti üçün

$$\frac{\chi_{12}}{V_1} = \frac{\ln\left(\frac{\varphi_1'}{\varphi_1''}\right) + \ln\left(\frac{\varphi_2'}{\varphi_2''}\right) + \left(\frac{V_2}{V_1} - 1\right)(\varphi_1'' - \varphi_1') + \left[\left(\frac{V_1}{V_2} - 1\right)(\varphi_2'' - \varphi_2')\right]}{V_2\left[(\varphi_1'')^2 - (\varphi_1')^2\right] + V_1\left[(\varphi_2'')^2 - (\varphi_2')^2\right]} \quad (\text{VI.51})$$

ifadəsini almışdır. Burada V_1, φ_1 və V_2, φ_2 uyğun olaraq həlledici və polimerin molyar həcmələri və həcmi paylarıdır. I və II indeksləri isə uyğun olaraq birinci və II fazanı göstərir.

Flori-Xaqqins nəzəriyyəsinin tətbiq dairəsi məhduddur. Bu χ_{12}/V_1 ifadəsinin çıxarılışında edilən fərziyyələrdən açıq-aşkar görünür. Bu nəzəriyyə məhlulun komponentlərinin molekulyar sahəsi kürə simmetriyasına, həllolma zamanı qatışıqın həcmnin çox cüzi dəyişməsinə və zəif polyarlığa malik olan məhlullar üçün kifayət dərəcədə yaxşı ödənilir. Bu nəzəriyyəni polimer-su sistemlərinə tətbiq edərkən suda həll olan yüksəkpolyar polimerlərin və həlledici kimi suyu struktur xüsusiyyətlərini mütləq nəzərə almaq vacibdir. Aydınır ki, yüksəkpolyar polimerin sulu məhlulunda hidratlaşmış (hidrogen rabitəsi, ion-dipol qarşılıqlı təsirləri və s. hesabına) makromolekulun halı, digər həlledicidəki (qeyri-polyar) təmiz polimer fazasından xeyli fərqlənir.

Zaslavski və başqaları [177] göstərmişlər ki, polimer-su məhlulunda suyun strukturu polimerin təsiri altında dəyişir. Bu halda isə belə sistemlərdə müxtəlif birləşmələrin suyun strukturuna təsirinin nəzərə alınması zəruriyyəti yaranır. Lakin buna baxmayaraq bir çox tədqiqat işlərinin nəticələri göstərir ki, Flori-Xaqqins nəzəriyyəsinin sulu polimer sistemlərinə tətbiqi keyfiyyətə özünü doğruldur.

Polimer-polimer-su üç komponentli sistemlərdə cüt-cüt üç qarşılıqlı təsirlərə - polimer 1-su, polimer 2-su və polimer1-polimer2 qarşılıqlı təsirlərə uyğun $\chi_{\text{pol.1-su}}$, $\chi_{\text{pol.2-su}}$ və $\chi_{\text{pol.1-pol.2}}$ kimi üç parametərə baxılmalıdır.

Zaslavskiy və başqaları | 171,204,205 | bir sıra ikifazalı polimer-polimer-su sistemlərini tədqiq edərək göstərmişlər ki, $\chi_{\text{pol.1-pol.2}}$ parametri temperaturdan və digər xarici amillərdən asılı olaraq praktiki olaraq dəyişmir, lakin $\chi_{\text{pol.-su}}$ parametri dəyişir və onun ədidi qiymətləri $\chi_{\text{pol.1-pol.2}}$ parametrlərinin qiymətlərindən çox-çox böyükdür.

Bu onu göstərir ki, ikifazalı sistemlərdə fazalara ayrılma əsasən polimerlərlə su arasındakı qarşılıqlı təsir hesabına baş verir. Öz növbəsində isə bu nəticə, B.Zaslavskiy və E.Məsimovun | 141, 142,153 | ikifazalı sistemlərdə iki su strukturunun yaranması haqqındakı verdikləri hipotezin düzgün olduğunu göstərir.

Cədvəl VIII.4-də PVPD-dekstran-su ikifazalı sistem üçün müxtəlif temperaturlarda və müxtəlif maddələri bu sistemə daxil etdikdə (əlavələrin konsentrasiyaları mütərizədə göstərilmişdir). Flori-Xaqqinsin termodinamik qarşılıqlı təsir parametrlərinin hesablanmış qiymətləri verilmişdir | 171 |.

Cədvəldən göründüyü kimi doğrudan da $\chi_{\text{pol.1-pol.2}}$ temperaturun və əlavənin daxil edilməsi ilə praktiki olaraq dəyişmir. Lakin $\chi_{\text{pol.1-su}}$ və $\chi_{\text{pol.2-su}}$ parametrləri isə temperaturdan, həm də əlavənin təbiətindən və konsentrasiyasından asılı olaraq kifayət qədər dəyişmələrə məruz qalırlar.

Əvvəlki fəsillərdə göstərilirdi ki, polimer-polimer-su və polimer-qeyri-üzvi elektrolit ikifazalı sistemlərində fazalara ayrılma mexanizmi haqqında elmi ədəbiyyatda müxtəlif fikirlər mövcuddur. Bəzi müəlliflər iddia edirlər ki, ikifazalı sistemin əmələ gəlməsində fazaəmələgətirən komponentlər əsas rol oynayır. Belə ki, əgər iki polimer və ya

polimer-duz cütü hər hansı bir həlleidciddə ikifazlı sistem əmələ gətirirsə, bu cütlər digər həlledicilərdə də ikifazlı sistem əmələ gətirməlidirlər.

B.Zaslavskiy, E.Məsimov və başqaları | 141,142,153 | isə sulu polimer ikifazlı sistemlərin yaranmasında suyun həlledici rola malik olması ideyasını irəli sürürlər və bu hipotezi apardıqları təcrübi faktlarla təsdiq edirlər. Bu hipotezə görə suya daxil edilən fazaəmələgətirən komponentlərin hər biri suyun strukturuna və ya onun termodinamik halına (hidrogen rabitələrinin sayı, enerjisi, uzunluğu, orientasiyası və s. parametrlərin toplusu) özünə məxsus olaraq təsir edirlər və iki müxtəlif struktura (termodinamik hala) malik su əmələ gətirirlər. Bu su fazaları komponentlərin müəyyən konsentrasiyalarında homogen məhluldan bir-biri ilə termodinamik tarazlıqda olan heterogen ikifazlı sistem halına keçirlər. Sistemin komponentlərinin miqdarlarının fazalarda müxtəlif olmaları (qeyd edək ki, fazanın birində həll olan maddənin biri, digərində isə ikincisi daha zəngin olur) nəticəsində müxtəlif strukturlu və eyni zamanda müxtəlif fiziki-kimyəvi xassələrə malik su fazaları yaranır. Bu fazaların nisbi hidrofobluqları fərqli olduqlarından bioloji hissəciklər bir-birindən ayrılaraq hidrofobluqları hansı fazanın hidrofobluğuna yaxındırsa, o fazaya toplanırlar. Bu isə ikifazlı sistemlərin bioloji mayələrin komponentlərinin separitu kimi istifadə olunmasının əsasını təşkil edir.

Beləliklə, ikifazlı sistemlərin hal diaqramlarını, ayırma qabiliyyətlərini, bu sistemlərdə müxtəlif maddələrin paylanmasını, çoxlu sayda sistemlərdə Flori-Xaqqins termodinamik qarşılıqlı təsir sabitini tədqiq edərək | 141,142,153 | müəlliflər göstərmişlər ki, ikifazlı sistemlərin əmələ gəlməsi iki müxtəlif strukturlu suyun əmələ gəlməsi ilə müşayiət olunur.

VII FƏSİL. İKİFAZALI POLİMER QEYRİ-ÜZVİ ELEKTROLİT SİSTEMLƏRİ

§ VII.1. İkifazalı polimer - qeyri-üzvi elektrolit sistemləri.

İkifazalı polimer-su sistemlərində paylanma metodunun tətbiqinin genişlənməsi və inkişafı bu sistemləri əmələ gətirən komponentlərin və bu metodla istehsal olunan məhsulların iqtisadi səmərəliliyinin müqayisə olunması zəruriyyətini yaratdı [166]. Bu qiymətləndirilmə [166] göstərdi ki, praktiki olaraq bütün hallarda polimer-polimer-su ikifazalı sistemləri polimer-qeyri-üzvi elektrolit (polimer-duz-su) ikifazalı sistemlərə nisbətən daha az iqtisadi səmərəli olur.

Bu və sonradan göstəriləcək bir sıra digər səbəblərdən tədqiqatların diqqət mərkəzi əsasən polimer və qeyri-üzvi elektrolitlərin əmələ gətirdiyi ikifazalı sistemlərə yönəldi. Bəzi polimerləri qeyri-üzvi elektrolitlə qarışdırdıqda duzun konsentrasiyasının müəyyən qiymətindən böyük qiymətlərdə iki polimerin suda məhlulunda olduğu kimi sistem iki fazaya parçalanır. Sistemin fazalarından biri duzla, digəri isə polimerlə zənginləşmiş olur və hər iki fazada ümumi həlledici su olur. Bu növ sulu ikifazalı sistemlər elmi ədəbiyyatda polietilenqlikol, polipropilenqlikol, metoksipolietilenqlikol, polivinilpirrolidon [167], polivinilsulfon turşusu [168] və dekstran sulfatın natrium duzu [167] üçün geniş təsvir olunmuşlar. Bu sistemlərdən praktiki cəhətdən ən əlverişlisi polietilenqlikol-duz-su sistemidir.

Polietilenqlikol (PEQ) – suda qeyri-məhdud həll olan ucuz sintetik polimerdir. Kimyəvi təbiətinə görə PEQ, molekulunun kənarlarında hidrosil qrupları olan iondaşmayan xətti poliefirdir. Polietilenqlikolun sulu

məhlulları digər sintetik polimerlərin suda məhlullarından nisbətən kiçik sıxlığı ilə fərqlənirlər. Bu səbəbdən ikifazalı sistemin tarazlıqda olan fazalarının – polimerlə zəngin olan faza ilə duzla zəngin olan fazanın sıxlıqları arasındakı fərq, ikifazalı polimer-polimer-su sistemlərinin fazalarının sıxlıqların arasındakı fərqdən böyük olur. Bu isə öz növbəsində sistemin fazalara ayrılması prosesini sürətləndirir. Məsələn, polimer-polimer-su ikifazalı sistemlər üçün fazalara ayrılma müddəti 24 saata yaxın olduğu halda polimer-duz-su ikifazalı sistemlərdə bu müddət ~5-10 dəq olur. Digər tərəfdən polietilenqlikol heç bir toksik xüsusiyyətlərə malik olmadığından onun əsasında alınan ikifazalı su sistemləri biotexnologiyada, yeyinti və farmokologiya sənayesində tətbiqi böyük əhəmiyyət kəsb edir.

Polietilenqlikolun hansı qeyri-elektrolitlərin sulu məhlulları ilə qarışdırdıqda ikifazalı sistem əmələ gətirməyinə həsr olunmuş elmi ədəbiyyatda dərc olunmuş işlərin nəticələri bir sıra hallarda ziddiyyət təşkil edirlər. Məsələn, Adamtseva və başqaları [169] göstərmişlər ki, polietilenqlikolla K , Na və s. sulfatların sulu məhlullarının qarışıqlarında ikifazalı sistemlər əmədlə gəlmir. Daha sonra [170]-də göstərilmişdir ki, ammonium və qələvi metalların xloridlərinin sulu məhlullarında polietilenqlikolla ikifazalı sistem əmələ gətirmirlər. BDU-nun maddə quruluşu kafedrasında aparılan tədqiqat işlərinin nəticələri [171] göstərmişdir ki, polietilenqlikol aşağıdakı duzların sulu məhlulları ilə qarışdırıldıqda ikifazalı sistemlər əmələ gətirirlər: $NaSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, Li_2SO_4 , $ZnSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$, $CuSO_4$, Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 , K_3PO_4 , K_2HPO_4 , $(NH_4)_2HPO_4$, $NaNO_3$, $NaNO_2$.

Qeyd edək ki, PEQ-su-duz ikifazalı sistemlərində maddələrin paylanması xarakteri onların polimer-polimer-su sistemlərində paylanma xarakteri ilə çox oxşardır. Məsələn, hər iki halda paylanma polimerin molekulları

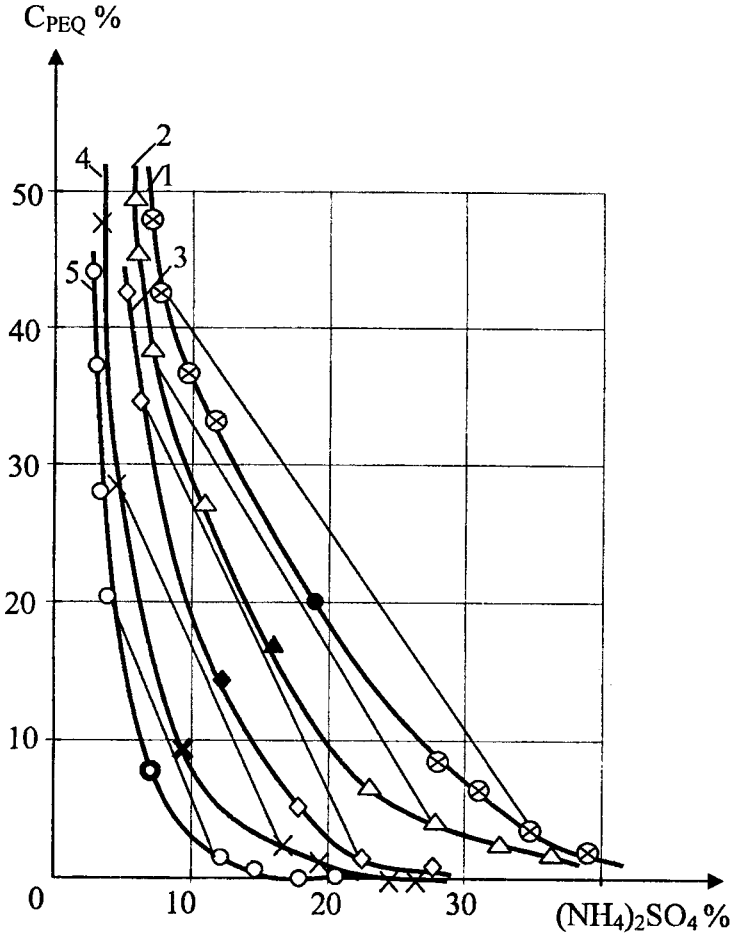
kütləsindən, fazaəmələgətirən duzun təbiətindən, polimerin və duzun konsentrasiyasından, pH-dan və müxtəlif əlavələrin təbiətindən asılıdır [166,171]. Polimer-duz-su ikifazalı sistemlərin polimer-polimer-su ikifazalı sistemlərdən əsas fərqlərindən biri də fazalararası səthi gərilmənin qiymətinin böyük olmasıdır. Bu isə polimer-duz-su ikifazalı sistemin tarazlıqda olan fazalarının fiziki-kimyəvi xassələri arasındakı fərqin polimer-polimer-su ikifazalı sistemdəki fərqdən daha böyük olması deməkdir.

Polimer-duz-su ikifazalı sistemlərin fazalarının göstərilən xassəsi bu sistemlərin ekstraksiya prosesində təkrar (dəfələrlə) istifadə olunmasına imkan yaradır. Lakin fazalara ayrılmanın və paylanmanın mexanizmi haqqında nəzəri təsəvvürlərin kifayət qədər olmaması bu növ sistemlərin çox perspektiv olan ekstraksiya proseslərinin təkmilləşdirilməsində geniş tətbiqini ləngitmişdir.

Buna baxmayaraq polimer-polimer-su ikifazalı sistemlərin yaranmasında Zaslavski və Məsimovun [172,173] irəli sürdükləri hipotezde sistemin ümumi həlledicisi olan suyun oynadığı rolu haqqındakı təsəvvürlərini yəqin ki, polimer-qeyri-üzvi elektrolit ikifazalı sistemlərdə şamil etmək olar.

Polimer - qeyri üzvi elektrolit ikifazalı sistemləri xarakterizə edən binodal əyriləri (hal diaqramı) polimer-polimer-su ikifazalı sistemləri üçün istifadə olunan metodlarla qurulmuşdur. Lakin qeyd edək ki, bu halda fazaəmələgətirən komponentlərin molekul kütlələri bir-birindən kəskin fərqləndiyindən alınan binodallarda polimer-polimer-su ikifazalı sistemlərin binodal əyrilərindən fərqli olaraq qeyri-simmetriklik müşahidə olunur.

Şəkil VII.1-də PEQ-in molekul kütləsinin müxtəlif qiymətləri üçün ($M_n = 300 \div 2000$) PEQ-ammonium sulfat-su ikifazalı sistemin binodal əyriləri göstərilmişdir [174].



Şəkil VII.1. PEQ-(NH₄)SO₄-su sistemlərinin faza diaqramı.

1 – PEQ-300; 2 – PEQ-600; 3 – PEQ-2000;
 4 – PEQ-6000; 5 – PEQ-20000.

Tədqiq olunan ikifazalı sistemlərin tarazlıqda olan fazalarının polimer və duz tərkibləri cədvəl VII.1-də, binodalların kritik nöqtələrinə uyğun tərkibləri və birləşdirici xətlərin bucaq əmsalları isə cədvəl VII.2-də göstərilmişdir. Şəkildə və cədvəllərdə verilən nəticələr göstərir ki, polimerin molekul kütləsinin artması polimerin və duzun sistemin fazalara ayrılması üçün lazım olan minimal miqdarlarının azalmasına gətirib çıxarır. Qeyd edək ki, alınan effekt PEQ - kaliumfosfat-su və PEQ-natriumsulfat-su ikifazalı sistemlər üçün Albertsonun [167] aldığı nəticələrə analogidir.

[170]-də göstərilmişdir ki, iondaşımayan polimer-qeyri-üzvi elektrolit ikifazalı sistemlərdə duzun fazalara ayrılma prosesinə təsirinə elektrolitlərin qeyri-elektrolitlərin (polimerin) suda həllolma qabiliyyətinə təsiri kimi, yəni qeyri-üzvi duzların təsiri ilə polimerlərin məhlulda çökməsi hadisəsi kimi baxmaq olar. Göstərilmişdir ki, qeyri-elektrolitin (polimerin) qeyri-üzvi duz olduğu haldakı suda həllolma qabiliyyəti (S), duzun olmadığı haldakı həllolma qabiliyyəti (S₀) və duzun konsentrasiyası (C_s) bir-biri ilə

$$\log \left(\frac{S}{S_0} \right) = K_s \cdot C_s \quad (\text{VII.1})$$

ifadəsi ilə bağlıdır. Burada K_s - Seçenov sabitidir. Müəlliflərin fikrincə bu tənlik əksər PEQ – qeyri-üzvi elektrolit sistemlərinin fazalara ayrılması prosesinin tarazlıq əyrisini (binodalını) xarakterizə edir. Lakin, qeyd etmək lazımdır ki, [170]-də faza diaqramı turbidimetrik üsulla təyin olunmuşdur. Məlumdur ki, bu metodla faza diaqramlarının təyin olunmasının dəqiqliyi tarazlıqda olan fazaların tərkiblərinin ölçülməsi metodunun [174] (yəni bizim tətbiq etdiyimiz metod) dəqiqliyindən çox-çox kiçik olduğundan polimer-qeyri-üzvi elektrolit ikifazalı sistemləri ikinci metodla geniş təhlil edilmişdir [171-174].

Cədvəl VII.1

Sistemin tərkibi		Yuxarı faza		Aşağı faza		Mol. kütlə PEQ (M _p)
PEQ	duz	PEQ	duz	PEQ	Duz	
20,59	19,55	32,20	11,53	9,34	27,32	300
20,92	20,185	36,38	9,51	6,29	30,30	
22,195	21,24	42,42	7,27	3,34	34,26	
22,97	22,02	46,24	5,95	2,47	35,49	
24,02	22,82	49,42	5,28	1,64	38,28	
18,69	14,74	29,08	8,56	6,32	22,36	600
19,41	15,20	32,89	7,21	4,78	24,24	
20,58	16,32	38,57	5,40	2,94	27,00	
22,55	17,93	45,71	3,88	1,67	31,76	
24,07	18,80	50,10	3,09	0,62	33,10	
17,00	11,60	22,0	8,78	13,10	13,33	2000
14,00	13,75	27,0	7,06	5,78	17,92	
16,75	14,00	34,18	5,16	1,27	22,0	
17,60	15,00	38,62	4,25	0,34	23,84	
21,00	15,00	43,15	3,49	0,14	25,50	
10,04	9,44	16,17	6,95	3,57	12,42	6000
12,70	10,87	29,00	4,25	1,90	16,01	
15,30	12,46	38,08	3,21	1,14	19,20	
17,88	14,26	46,77	2,53	0,04	24,10	
20,12	15,68	53,33	2,20	0,02	26,42	
9,18	9,25	20,78	4,99	1,72	12,24	20000
11,47	9,65	26,92	3,86	0,62	14,00	
14,65	10,07	31,63	3,67	0,45	15,76	
17,26	10,94	37,42	2,86	0,08	17,82	

Cədvəl VII.2

Mol. kütlə PEQ (M_p)	C_{PEQ} çəki %	C_s^{kr}	Birləşdirici xəttin bucaq əmsalı
300	19,97	19,21	1,448
600	16,47	14,92	1,650
2000	13,33	12,62	1,954
6000	9,43	9,21	2,304
20000	6,50	8,80	2,495

Sistemin fazalara ayrılması üçün polimerin lazım olan konsentrasiyasının duzun konsentrasiyasından asılılığı şəkil VII.2-də göstərilmişdir. Şəkildən göründüyü kimi binodal bütövlükdə Seçenov tənliyini ödəmir və əyrini üç hissəyə - Seçenov tənliyi tipli tənliklərə tabe olan, polimerlə və duzla zəngin fazalara uyğun hissələrə və faza diaqramının kritik nöqtəsinə yaxın mərkəzi hissəyə bölmək olar.

Alınan nəticələrin təhlili göstərir ki, (şəkil VII.1 və cədvəl VII.1) qeyri-üzvi elektrolitlə zəngin fazaların tərkibi

$$\log C_{PEQ} = \alpha_{PEQ} + K_S \cdot C_S \quad (\text{VII.2})$$

tənliyi ilə (C_{PEQ} və C_S polimerin və duzun belə fazalarda konsentrasiyası, α_{PEQ} və K_S sabitlərdir) polimerlə zəngin fazalarının tərkibi isə

$$\log C_S^* = \alpha_S + K_{PEQ} \cdot C_{PEQ}^* \quad (\text{VII.3})$$

tənliyi ilə xarakterizə olunur. (Burada C_S^* və C_{PEQ}^* - duzun və polimerin polimerlə zəngin fazalarda konsentrasiyaları). (VII.3) tənliyi polietilenqlikolun zülalların həllolma qabiliyyətinə təsirini təsvir edən

$$\log S_p = \log A_0 - A_{12} \cdot C_{PEQ} \quad (\text{VII.4})$$

tənliyi ilə identikdir |175|. Burada S_p – zülalın PEQ-in suda məhlulunda həllolma qabiliyyəti, C_{PEQ} – PEQ-in konsentrasiyası, A_{12} – polimerin sulu məhlulunda zülalın termodinamik aktivlik əmsalının polimerin konsentrasiyasından asılılığını xarakterizə edir.

Djuks |176| polietilenqlikolun zülalın həllolma qabiliyyətinə təsirini tədqiq edərək analogi münasibət almışdır.

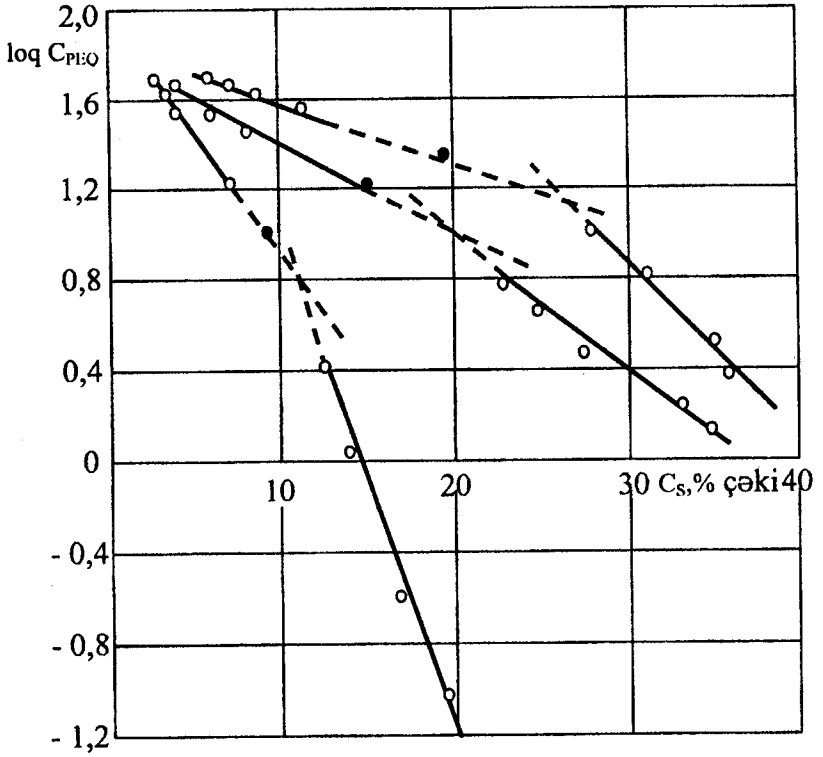
$$\log S_p = K - \alpha \cdot C_{PEQ} \quad (\text{VII.5})$$

Burada K – polimer olmadıqda zülalın həllolma qabiliyyəti, α – PEQ-in zülalın həllolma qabiliyyətinə təsirini xarakterizə edən kəmiyyətdir.

Beləliklə, qeyri-üzvi elektrolitin zülalların suda həllolma qabiliyyətinə təsirini təsvir edən (VII.1) tənliyi və PEQ-su məhluluna təsirini xarakterizə edən (VII.2) tənliyi xarici görünüşünə görə polietilenqlikolun su-qeyri-üzvi elektrolit sistemlərinin fazalara ayrılma prosesinə təsirini və zülalların suda həllolma qabiliyyətinə təsirini xarakterizə edən (VII.3), (VII.4), (VII.5) tənlikləri ilə identikdirlər. Deyilənlər baxılan proseslərin ümumi bir mexanizmlə baş verdiyini söyləməyə imkan verir. Başqa sözlə, hesab etmək olar ki, PEQ-duz-su sistemlərində sistemin fazalara ayrılması PEQ-i əlavə etməklə zülalın suda məhlulunda çökdürülməsində olduğu kimi komponentlərin bir-birlərinə və onların su ilə qarşılıqlı təsirdə olmalarına göstərdiyi təsirlə (I-hal) və PEQ-in və ya duzun zülalın su ilə qarşılıqlı təsirinin göstərdiyi təsirlə (II hal) əlaqədardır.

$\alpha_S, \alpha_{PEQ}, K_S$ və K_{PEQ} sabitlərinin (174)-də və elmi ədəbiyyatda alınmış qiymətlərinin müqayisəsi (cədvəl VII.3)

göstərir ki, həm qeyri-üzvi elektrolit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ PEQ-in suda məhlulunda su fazasını, həm də polimer elektrolitin su fazasını elektrolitdən «sıxışdırıb» çıxarır. Qeyd etmək lazımdır ki, PEQ-in sulu məhlulunun ammonium sulfat vasitəsilə «sıxışdırıb çıxarılması» prosesi polimerin molekulyar kütləsi artdıqca güclənir. Bu deyilənlər, polimer-qeyri-elektrolit-su ikifazlı sistemləri ilə yanaşı ion daşımayan polimer-polimer-su ikifazlı sistemlər üçün də doğrudur. Elmi ədəbiyyatda bu sahədə olan dərc olunmuş elmi-tədqiqat işlərinin təhlili göstərir ki, hər iki növ ikifazlı sistemlərdə fazalara ayrılmanın mexanizminin ümumi xarakter daşdığını əmin olmaq üçün Zaslavski, Məsimov və başqaları [141,177] polimer-polimer-su ikifazlı sistemlərdə fazalara ayrılma mexanizmi üçün irəli sürülən hipotezi polimer-duz-su sistemlərinə tətbiq etmək lazımdır. Bütün komponentlərin kimyəvi potensiallarının tarazlıqda olan fazalarda bərabərliyinə və suyun aktivlik əmsalının fazaəmələgətirən komponentlərin təsiri ilə müəyyən olması ideyalarına əsaslanan hipotezə görə PEQ - qeyri-üzvi elektrolit-su ikifazlı sistemlərində fazalara ayrılma qeyri-üzvi duzun və polimer makromolekulunun hidrat təbəqələrində olan suların uyuşması ilə, başqa sözlə polimerin və duzun formalaşdırdıqları su strukturları arasındakı fərqlə əlaqədardır.



Şekil VII.2 PEQ-in fazalara ayrılma için lazım olan konsantrasiyasının duzun $[(NH_4)_2SO_4]$ konsantrasiyasından asılılığı: 1 – PEQ-300; 2 – PEQ-600; 3 – PEQ-6000

Molekul- yar kütlə	Duz	-R _s	α _{PEQ}	-R _{PEQ}	α _s
300	(NH ₄) ₂ SO ₄	0,0199 ± 0,0004	1,70 ± 0,02	0,070 ± 0,004	2,90 ± 0,12
600	««	0,062 ± 0,004	2,17 ± 0,10	0,021 ± 0,0002	1,54 ± 0,01
2000	««	0,162 ± 0,023	3,46 ± 0,48	0,019 ± 0,0001	1,36 ± 0,005
6000	««	0,184 ± 0,030	2,56 ± 0,54	0,014 ± 0,002	1,04 ± 0,03
20000	««	0,226 ± 0,039	3,02 ± 0,59	0,014 ± 0,002	0,98 ± 0,05
1500	Kalium fosfat	0,137 ± 0,013	2,91 ± 0,25	0,022 ± 0,0002	1,35 ± 0,005
3400	««	0,139 ± 0,005	2,56 ± 0,08	0,021 ± 0,001	1,25 ± 0,002
6000	««	0,169 ± 0,034	2,45 ± 0,50	0,018 ± 0,0002	1,13 ± 0,004
20000	««	0,193 ± 0,023	2,60 ± 0,28	0,014 ± 0,0004	1,03 ± 0,005

§ VII.2. Bəzi təbii birləşmələrin və onların analoqlarının PEQ-qeyri-üzvi elektrolit ikifazalı sistemlərdə paylanması

Elmi ədəbiyyatın təhlili göstərir ki, ikifazalı sistemlərdən biotexnologiyada ən çox tətbiq olunanları PEQ-in $M_w = 6000$ və $M_w = 20000$ molekul kütləli fraksiyalarının elektrolitlərlə əmələ gətirdiyi ikifazalı sistemlərdir | 160, 167, 170 |.

Bir sıra təbii birləşmələrin və onların analoqlarının PEQ-600-(NH₄)₂SO₄ və PEQ-20000-(NH₄)₂SO₄ ikifazalı sistemlərində fazaların fiksə olunmuş tərkiblərində paylanma əmsallarının qiymətləri cədvəl VII.4-də verilmişdir. Cədvəldən göründüyü kimi bütün paylanan zülal maddələri – öküzün albumini, öküzün qamma-qlobulini, sitoxrom və plazmanın bütün zülalları birlikdə PEQ-2000-(NH₄)₂SO₄-su ikifazalı sistemin elektrolitlə zəngin olan fazasında cəmləşirlər. Bu cəmlənmə o qədər böyük olur ki, paylanma əmsalının qiymətini praktiki olaraq tapmaq mümkün olmur ($k \ll 1$). Qeyd edək ki, sitoxrom az da olsa PEQ-600-(NH₄)₂SO₄ ikifazalı sistemdə də elektrolitlə zəngin olan fazaya toplanır, lakin albumin, qamma-qlobulin və insan plazmasının bütün zülalları birlikdə bu sistemdə (PEQ-600-(NH₄)₂SO₄) polimerlə zəngin olan fazaya toplanırlar. Bu səbəbdən zülalları fraksiyalara ayırmaq üçün PEQ-qeyri-üzvi elektrolit ikifazalı sistemlərdə paylanma metodundan istifadə etdikdə fazaəmələgətirən polimerin kiçik molekulun kütləsi istifadə olunur.

Sistemin tarazlıqda olan fazalarının polimer və duz tərkiblərinin öyrənilən birləşmələrin paylanmasına təsirini müəyyənləşdirmək məqsədilə paylanma əmsalının sistemin tərkibindən asılı olaraq dəyişməsi öyrənilmişdir. Alınan nəticələr cədvəl VII.5-də göstərilmişdir.

Cədvəl VII.4

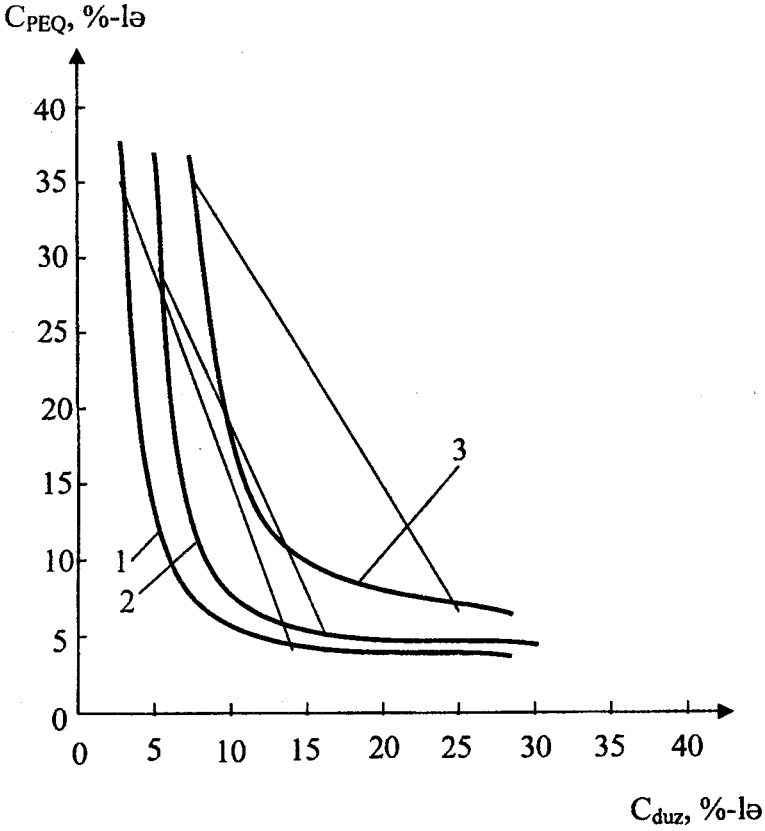
Birləşmə	$K^{(600) a}$	$K^{(20000) a}$
Öküzün albumini	$2,003 \pm 0,025$	$\ll 1$
Öküzün qamma-qlobulini	$2,880 \pm 0,020$	$\ll 1$
Ribonukleaza	$\gg 1$	$0,505 \pm 0,002$
Sitoxrom	$0,088 \pm 0,004$	$\ll 1$
Plazmanın bütün zülalları	$2,680 \pm 0,027$	$\ll 1$
5'-AMF	$1,312 \pm 0,025$	$0,990 \pm 0,020$
5'-SMF	$0,748 \pm 0,006$	$0,645 \pm 0,011$
4 – nitrofenil - α - D - mannopiranozid	$3,107 \pm 0,051$	$2,490 \pm 0,032$
4-nitrofenil-2-asetamido – 2-dezoksi- β -D- qlükopiranozid	$3,606 \pm 0,048$	$2,521 \pm 0,036$
DNF – qlisin	$10,665 \pm 0,029$	$3,589 \pm 0,042$

$a - K^{(600)}$ və $K^{(20000)}$ - PEQ – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -su və PEQ (20000)-(600) - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -su sistemlərində maddələrin paylanma əmsalları.

Birləşmə	α_{ji}^{600}	α_{ji}^{20000}
Öküzün albumini	$0,031 \pm 0,001$	$-0,211 \pm 0,009$
Öküzün qamma-globulini	$0,047 \pm 0,05$	$-0,199 \pm 0,011$
Ribonukleaza	$0,170 \pm 0,012$	$0,088 \pm 0,006$
Sitoxrom	$-0,105 \pm 0,008$	$-0,191 \pm 0,010$
Plazmanın bütün zülalları	$0,043 \pm 0,007$	$-0,228 \pm 0,015$
5'-AMF	$0,011 \pm 0,003$	$-0,011 \pm 0,0009$
5'-SMF	$-0,013 \pm 0,005$	$-0,023 \pm 0,004$
4 – nitrofenil- α - D-mannopiranozid	$0,049 \pm 0,007$	$0,048 \pm 0,008$
4-nitrofenil-2-asetamido – 2-dezoksi- β -D- qlüko-piranozid	$0,057 \pm 0,005$	$0,050 \pm 0,012$
DNF – qlisin	$0,104 \pm 0,006$	$0,068 \pm 0,002$

Cədvəl VII.6

No	S _{PEQ} , %	S _{duz} , %	tg α_{BX}
1	PEQ – Al ₂ (SO ₄) ₃ – H ₂ O		
	$6,90 \pm 0,02$	$4,58 \pm 0,03$	$-9,33 \pm 0,08$
2	PEQ – MgSO ₄ – H ₂ O		
	$6,53 \pm 0,03$	$7,70 \pm 0,02$	$-8,55 \pm 0,07$
3	PEQ – ZnSO ₄ – H ₂ O		
	$6,62 \pm 0,02$	$7,68 \pm 0,03$	$-8,42 \pm 0,09$
4	PEQ – Na ₂ SO ₄ – H ₂ O		
	$6,02 \pm 0,02$	$9,75 \pm 0,03$	$-7,48 \pm 0,07$



Şəkil VII.3. PEQ-duz-su ikifazlı sistemlərinin hal diaqramı: 1 – PEQ- $Al_2(SO_4)_3$ - H_2O ;
 2 – PEQ- $MgSO_4$ - H_2O və PEQ- $ZnSO_4$ - H_2O ;
 3 – PEQ – Na_2SO_4 - H_2O

Alınan nəticələrdən göründüyü kimi paylanma əmsalı ümumi

$$\ln k_{j,i} = \alpha_{j,i} \cdot \Delta C_{PEQ} \quad (\text{VII.6})$$

münasibət ilə təsvir olunur. Burada «j» indeksi paylanan maddələrə, «i» indeksi isə istifadə olunan ikifazalı sistemi xarakterizə edir. Sistemin tarazlıqda olan fazalarının polimer və duz tərkibinin öyrənilən maddələrin paylanmasına təsirini xarakterizə edən $\alpha_{j,i}$ əmsallarının qiymətləri cədvəl VII.5-də verilmişdir. İstifadə olunan sistemlərin $\alpha_{j,i}$ əmsallarının müqayisəsi göstərir ki, PEQ-600-(NH₄)₂SO₄ ikifazalı sistem, PEQ-20000-(NH₄)₂SO₄ ikifazalı sistemlərə nisbətən öyrənilən birləşmələrin daha yaxşı ayrılmasını təmin edir. Lakin qeyd etmək lazımdır ki, təbii maddələrin müqayisə olunan sistemlərdə özlərini müxtəlif cür aparmalarının səbəbləri haqqında birqiymətli fikir söyləmək çətindir.

Bu səbəblərdən biri sistemin fazalarının duz tərkibinin molekulyar kütlənin qiymətindən asılı olaraq müxtəlif olmasıdır.

Əvvəlki paragrafda qeyd olunduğu kimi polietilenqlikol bir çox duzların sulu məhlulları ilə ikifazalı sistemlər əmələ gətirir. Şəkil VII.3-də PEQ-A₂(SO₄)₃-H₂O, PEQ-MgSO₄-H₂O, PEQ-ZnSO₄-H₂O [178] və PEQ-Na₂SO₄-H₂O ikifazalı sistemlərin binodal ayrılırları göstərilmişdir. Cədvəl VII.6-da həmin sistemlərin kritik nöqtələrinin polimer tərkibi və birləşdirici xətlərinin meyl bucağının tangensi (tg_{bu}) verilmişdir. Qeyd etmək lazımdır ki, ikifazalı sistemin binodal əyrisi və birləşdirici xəttin tənlikləri verildikdə həmin sistemin hal diaqramını tam hesab etmək olar.

Hal diaqramından istifadə edərək sistemin hər iki fazasının tərkibini təyin etmək olar. Bunun üçün faza diaqramında heterogen ikifazalı oblastdan götürülmüş istənilən nöqtədən binodalın birləşdirici xəttinə paralel xətt keçirib onun binodalla kəsişmə nöqtələrinin koordinatlarını təyin etmək lazımdır.

FƏSİL VIII. XARİCİ AMİLLƏRİN İKİFAZALI SULU SİSTEMLƏRİN XARAKTERİSTİKALARINA TƏSİRİ

§ VIII.1. İkifazalı sistemlərin hal diaqramlarına temperaturun və molekulyar kütlənin təsiri

Polimerlərin sulu məhlullarında ikifazalı sistemlərin əmələ gəlməsi prosesində, yəni homogen məhlulun fazalara ayrılma prosesində suyun strukturunun və ya termodinamik halının dəyişməsinin həlledici rol oynadığı haqqında irəli sürülən hipotezin [142] düzgünlüyünü yoxlamaq məqsədilə bu prosesin bir sıra xarici amillərdən asılılığına həsr olunmuş çoxlu sayda elmi-tədqiqat işləri aparılmışdır. Suyun strukturunu/halını dəyişdirmək üçün geniş istifadə olunan faktorlardan biri temperaturun dəyişməsidir. Məlum olmuşdur ki, temperaturun artması hidrogen rabitələrinin qismən qırılmasına, suyun destrukurlaşmasına gətirir [25,28]. Ona görə hesab etmək olar ki, polimer-polimer-su ikifazalı sistemlərdə sistemin fazalara ayrılma prosesinə temperaturun təsirinin tədqiqi bu prosesin mexanizmi haqqında müəyyən mülahizə yürütməyə imkan verir.

[178]-də dekstran-PEQ-su, PVPD-dekstran-su və dekstran-PVS-su ikifazalı sistemlərin hal diaqramlarına temperaturun təsiri tədqiq edilmişdir. Qeyd olunan sistemlərdə faza əmələ gətirən polimerlərin suyu modifikasiya etmək qabiliyyətləri arasındakı fərq, tədqiq olunan suda həll olan bütün polimer cütləri üçün təqribən eyni olduğundan onların faza diaqramları bir-birlərinə çox yaxındır.

Ölçmələr 8-50⁰C temperatur intervalında aparılmışdır. Müxtəlif temperaturlarda tarazlıqda olan fazaların polimer tərkibindəki fərqi prinsipcə, birləşdirici xəttin (BX) uzunluğu və ya birləşdirici xəttin meyl bucağının tangensi ilə (BXM) xarakterizə etmək olar. Lakin birləşdirici xəttin meyl bucağının (BXM) sistemin konkret cəm polimer tərkibindən asılı olmadığını

nəzərə alsaq ikifazalı sistemləri müxtəlif şəraitlərdə müqayisə etmək üçün onun daha əlverişli olduğunu görürük. Tədqiq olunan sistemlərin BXM-larının qiymətləri və faza diaqramlarının kritik nöqtələrinə uyğun polimer tərkibləri müxtəlif temperaturlar üçün cədvəl VIII.1-də verilmişdir.

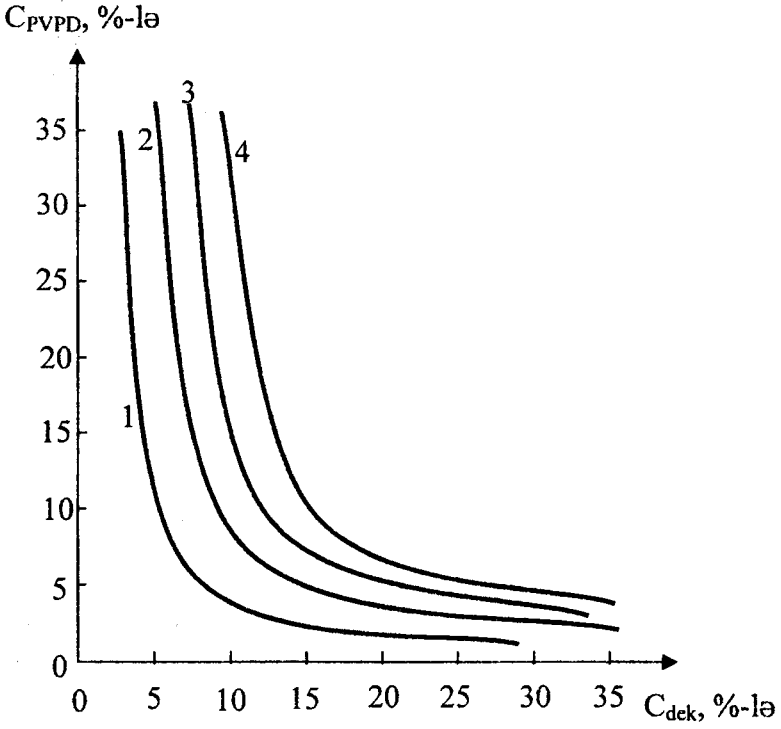
Cədvəl VIII.1

$t^{\circ}\text{C}$	C_{dek}^{kr}	C_{PEQ}^{kr}	BXMB	C_{dek}^{kr}	C_{PVP}^{kr}	BXMB	C_{dek}^{kr}	C_{PVP}^{kr}	BXMB
8	8,0	4,0	0,522	9,8	10,8	0,542	-	-	-
23	7,9	4,3	0,553	9,6	12,0	0,573	2,65	2,85	1,080
38	7,9	4,7	0,589	9,7	13,0	0,620	2,50	3,00	1,250
50	7,8	4,8	0,621	10,0	13,0	0,631	2,37	3,05	1,307

Alınan nəticələr göstərir ki, temperaturun artması tarazlıqda olan fazaların polimer tərkiblərini kəskin dəyişdirir və dekstran-PEQ ikifazalı sistemində polimerlərin fazalara ayrılması üçün lazım olan cəm konsentrasiyasının qiyməti temperatur artdıqca artır.

Şəkil VIII.1-də müxtəlif temperaturlarda dekstran-PVPD-su ikifazalı sistemin faza diaqramının binodalları göstərilmişdir. Dekstran-PEQ-su sistemində olduğu kimi bu sistemdə də binodalların vəziyyəti praktiki olaraq dəyişmişdir, lakin müxtəlif temperaturlardakı binodallar daha aşkar görünür. Bu sistem üçün də BXM-lərinin qiymətləri və fazaların polimer tərkibləri VIII.1-ci cədvəldə verilmişdir. Dekstran PVS – su ikifazalı sistemin binodal ayrılırları $t=23^{\circ}\text{P}$, 38°C və 50°C -də öyrənilmişdir (bu sistem $t<10^{\circ}\text{C}$ -də gel halına keçir).

Alınan nəticələr göstərir ki, dekstran-PVS-su sisteminin binodalları bütün tədqiq olunan temperaturlarda eyni əyri ilə təsvir olunur. Lakin BXM-lərinin qiymətlərinə və faza diaqramının kritik nöqtələrinin polimer tərkibinə görə dekstran-PEQ-su və dekstran-dekstran-PVPD-su sistemlərində müşahidə olunduğu kimi (cədvəl VIII.1) temperatur artdıqca bu kəmiyyətləri dəyişdirir (binodalların eyni olmasına baxmayaraq).



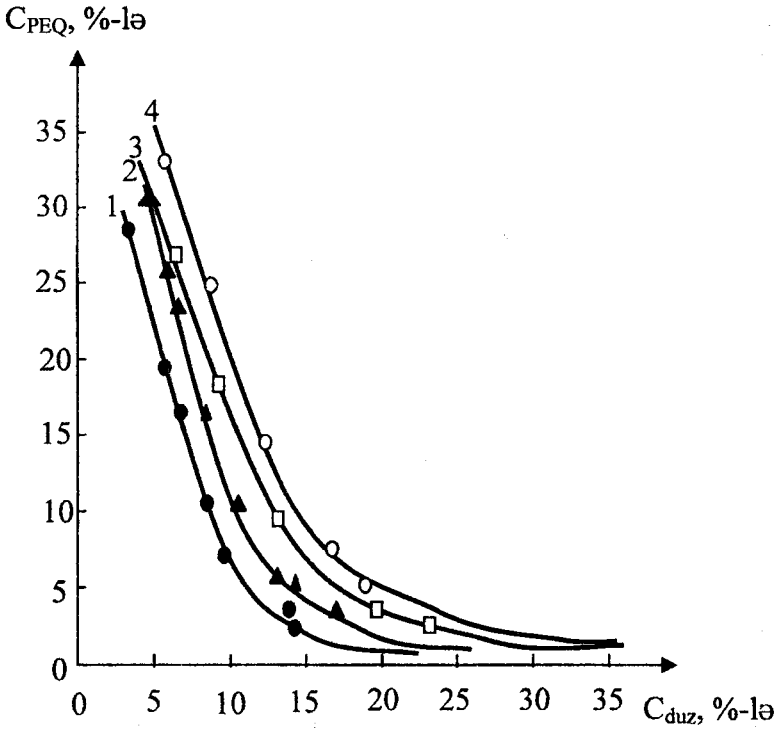
Şekil VIII.1. İki fazlı dekstran-PVPD-su sistemlərinin binodal əyrilərinin temperatur asılılıđı:
 1 – 8 S; 2 – 23 S; 3 – 38 S; 4 – 50 S

Alınan nəticələri [142]-də irəli sürülən fikirlərə görə asanlıqla izah etmək olar. Müəlliflər [142] hesab edirlər ki, polimerlərin sulu məhlullarında fazalara ayrılma prosesi bu məhlulda iki tarazlıqda olan və qarışmayan su strukturunun yaranması ilə əlaqədardır. Belə strukturlar fazaəmələgətirən polimerlərin makromolekulları ətrafında su molekullarının müxtəlif cür orientasiya olunmaları ilə əlaqədardır.

Əgər bu hipotetik fikirlər qəbul olunarsa, onda aydındır ki, fazaəmələgətirən polimerlərin suyun strukturuna və ya termodinamik halına göstərdikləri spesifik təsirlər bir-birindən nə qədər fərqlənərlərsə bu sistemdə fazalara ayrılma prosesi daha effektiv gedər. Digər tərəfdən təbiidir ki, verilmiş fazaəmələgətirən polimerin molekulyar kütləsi böyük olduqca fazaəmələgəlmə prosesi daha sürətlə gedər. Bu onunla əlaqədardır ki, bu zaman suyun eyni növ struktura malik olan hissələrinin birləşməsi daha effektiv olacaqdır. Bu fərziyyələr Albertsonun [110] dekstran-PEQ-su sistemi üçün aldığı nəticələrlə üst-üstə düşür.

Alınan nəticələrin (Cədvəl VIII.1) təhlili, yəni bütün tədqiq olunan sistemləri üçün BXM-lərinin qiymətlərinin təhlili göstərir ki, sistemin tarazlıqda olan fazalarında dekstranın konsentrasiyaları fərqi verilmiş qiymətində bütün tədqiq olunan temperatur intervalında dekstranla ikifazlı sistem təşkil edən polimerlərin (PEQ, PVPD, PVS) həmin fazalardakı konsentrasiyalar fərqi aşağıdakı sıra üzrə azalır: PVS>PVPD>PEQ . Qeyd edək ki, bu polimerlərin suya strukturlaşdırıcı təsiri də bu sıraya uyğun olaraq artır.

Beləliklə, ikifazlı sistemlərin əmələ gəlməsinə temperaturun təsiri müxtəlif temperaturlarda müxtəlif strukturların qarışması ilə əlaqədardır.

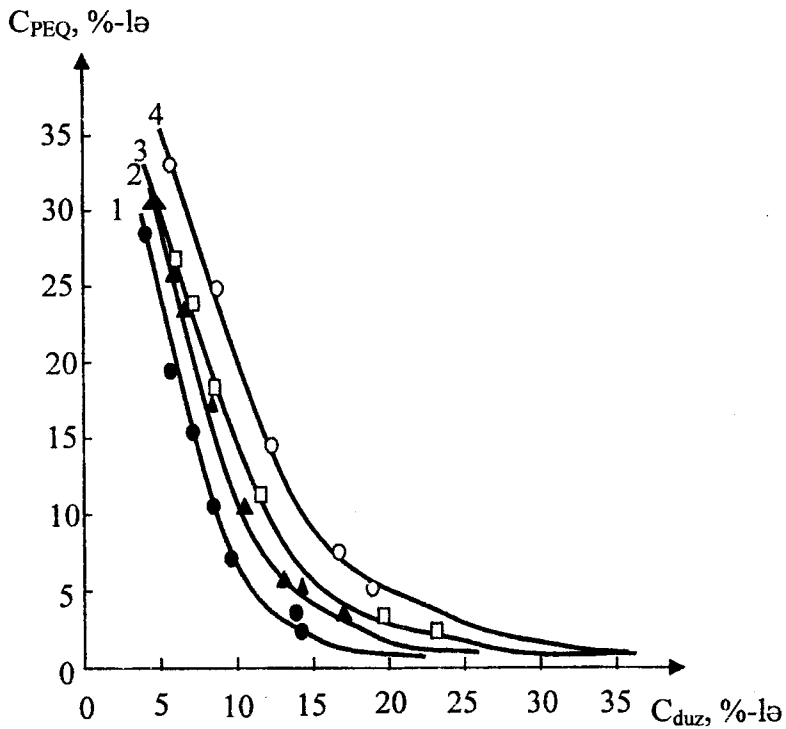


Şəkil VIII.2. PEQ-CoSO₄-H₂O ikifazlı sisteminin müxtəlif temperaturalarda binodal əyriləri:
1 – 50°C; 2 – 37°C; 3 – 23°C; 4 – 8°C

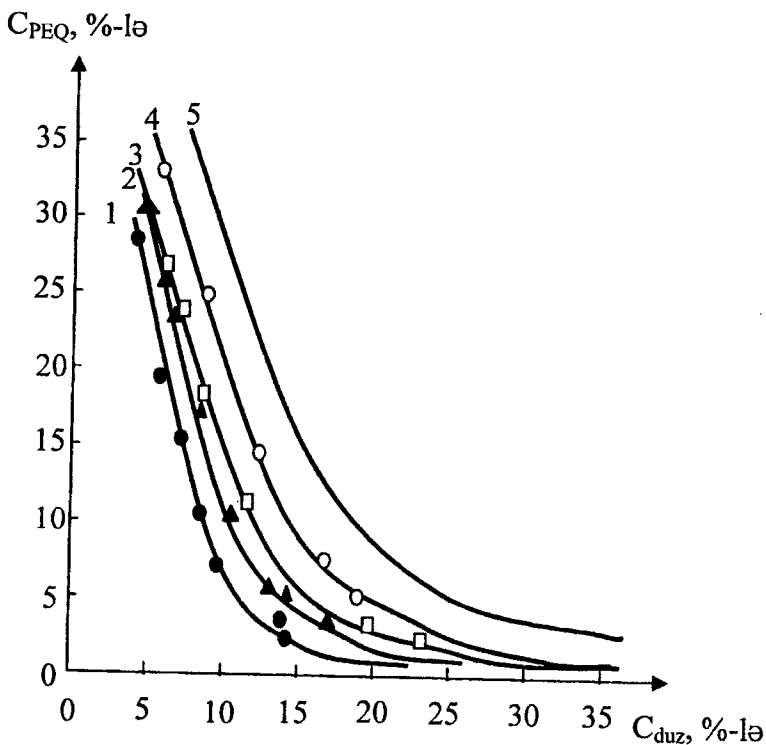
Təcrübələr göstərir ki, polimer-qeyri-üzvi-elektrolit ikifazalı sistemlərin hal diaqramlarına temperaturun təsiri polimer-polimer-su sistemlərinin hal diaqramlarına göstərdiyi təsirdən fərqlənir. Şəkil VIII.2-də PEQ-CoSO₄-H₂O ikifazalı sisteminin müxtəlif temperaturlarda hal diaqramları göstərilmişdir [171].

Dekstran-PVPD-su və PEQ-CoSO₄-H₂O sistemlərinin binodal ayrılıqlarının müqayisəsindən görünür ki, polimer-polimer-su ikifazalı sistemində binodal ayrılıqları temperatur artdıqca koordinat başlanğıcından uzaqlaşır, yəni ikifazalı sistemin alınması üçün daha çox polimer tələb olunur, PEQ-CoSO₄-H₂O ikifazalı sistemində isə əksinə, temperaturun artması fazalara ayrılma prosesini sürətləndirir. Analoji nəticə PEQ-C₄O₆H₄Na₂-H₂O ikifazalı sistemi üçün də alınmışdır. Şəkil VIII.3-də PEQ-çaxır turşusunun sulu məhlulu ikifazalı sistemin binodal ayrılıqlarının temperaturdan asılılığı göstərilmişdir [179]. Şəkildən görüldüyü kimi PEQ-CoSO₄-H₂O ikifazalı sistemdə olduğu kimi temperaturun artması ilə binodal ayrılıqları koordinat başlanğıcına yaxınlaşır. Alınan nəticəni izah etmək üçün müəlliflər [179] hesab edir ki, temperatur artdıqda duzun dissosiasiya dərəcəsi artır və əmələ gəlmiş ionların hidrat təbəqələrinin əmələ gəlməsi hesabına strukturlaşmış suyun konsentrasiyası artır, ionlarla zəngin faza sürətlə ayrılır və sistem fazalara ayrılır. Görüldüyü kimi, polimer-qeyri-üzvi-elektrolit iki fazalı sistemlərdə də [142]-də suyun həlledici rol oynama haqda irəli sürülən fikirlər bir daha təsdiq olunur.

Bir sıra polimer-qeyri-üzvi-elektrolit ikifazalı su sistemlərdə (PEQ-CoSO₄-H₂O), (PEQ-NaNO₃-H₂O) və (PEQ-NaNO₂-H₂O) sistemin polimer komponentinin müxtəlif molekulyar kütlələri üçün binodal ayrılıqları da tədqiq edilmişdir. Şəkil VIII.4-də PEQ-CoSO₄-H₂O ikifazalı sistemin PEQ-in müxtəlif molekulyar kütlələri üçün binodal ayrılıqları, cədvəl VIII.2-də isə həmin sistemin fazalarının polimer və duz tərkibləri verilmişdir.



Şəkil VIII.3. PEQ(6000)- $C_4O_6H_4Na_2$ - H_2O ikifazlı sisteminin müxtəlif temperaturlarda binodal əyriləri: 1 – 70°C; 2 – 30°C; 3 – 20°C; 4 – 12°C



Şəkil VIII.4. PEQ- CoSO_4 - H_2O ikifazlı sistemlərinin hal diaqramları: 1 – PEQ - 20000; 2 – PEQ - 6000; 3 – PEQ - 2000; 4 – PEQ - 600; 5 – PEQ - 300.

Mn(PEQ)	İlkin sistem		Yuxarı faza		Aşağı faza	
	PEQ	Duz	PEQ	Duz	PEQ	Duz
1	2	3	4	5	6	7
300	20,59	19,55	32,20	11,53	9,34	27,32
	20,92	20,18	36,38	9,51	6,229	30,30
	22,20	21,24	42,42	7,27	3,34	34,26
	22,97	22,02	46,24	5,95	2,47	35,49
	24,02	22,82	49,42	5,28	1,64	38,28
600	18,69	4,74	29,08	8,56	6,32	22,36
	19,41	15,20	32,89	7,21	4,78	24,24
	20,58	16,32	38,57	5,40	2,94	27,00
	22,55	17,93	45,71	3,88	1,67	31,76
	24,07	18,80	50,10	3,09	0,62	33,10
2000	17,00	11,60	22,00	8,78	13,10	13,33
	14,00	13,75	27,00	7,06	5,78	17,92
	16,75	14,00	34,18	5,16	1,27	22,0
	17,60	15,00	38,62	4,25	0,34	23,84
	21,00	15,00	43,15	3,49	0,14	25,50
6000	10,04	9,44	16,17	6,95	3,57	12,42
	12,70	10,87	29,00	4,25	1,90	16,01
	15,30	12,46	38,08	3,21	1,14	19,20
	17,88	14,26	46,77	2,53	0,04	24,10
	20,12	15,68	53,33	2,20	0,02	26,42
20000	9,18	9,25	20,78	4,99	1,72	12,24
	11,47	9,65	26,92	3,86	0,62	14,00
	14,65	10,07	31,63	3,67	0,45	15,76
	17,26	10,94	37,42	2,86	0,23	17,82
	18,90	11,83	43,4	2,25	0,14	19,00
	20,00	12,50	48,5	2,00	0,09	20,06

Şəkildən və cədvəldən göründüyü kimi polimerin molekulyar kütləsi artdıqca komponentlərin daha kiçik konsentrasiyalarında fazalara ayrılma prosesi baş verir. Bu effekt bütün tədqiq olunan sistemlərdə, (VII fəsilə göstərilən, o cümlədən, PEQ-(NH₄)₂SO₄-SO₄ sistemində) müşahidə olunmuşdur. Alınan nəticəni [179]-da müəlliflər polimerin molekulyar kütləsi artdıqda onun hidrat təbəqəsindəki bağlı su molekullarının miqdarının artması və bunun hesabına həllolmanı təmin edən sərbəst su molekullarının azalması ilə izah edirlər. Onlar hesab edirlər ki, həllolma çətinləşdikdə yaranmış müxtəlif strukturlu (polimer və duz hesabına) suların ayrılması baş verir.

§VIII.2. İkifazlı sistemlərin hal diaqramlarına müxtəlif əlavələrin təsiri

1. Sulu məhlullarda polimerlərin uyuşmaqlıqlarına karbamidin təsiri [25,180,181].

Məlumdur ki, karbamid suda və sulu məhlullarda molekullararası qarşılıqlı təsirləri əsaslı surətdə dəyişərək onların strukturunu dağıdır. Karbamidin suyun strukturunu dağıtması mexanizmi, suyun strukturunun temperaturun artması nəticəsində dağılması mexanizmdən fərqlənir. Xəmməsə [182] görə polietilenqlikolun su məhlullarında PEQ-in makromolekulunun ətrafındakı strukturunun kooperativ şəkildə dağılması karbamidin konsentrasiyasının 2-4 M qiymətlərində özünü göstərir. Qarqallonun [183] aldığı nəticələr göstərir ki, PVPD-nin su ilə qarşılıqlı təsirləri karbamidin daha kiçik konsentrasiyalarında belə nəzərə çarpır. Bazedov [184] göstərmişdir ki, karbamidin sulu məhlulu (2,0 M) dekstran üçün təmiz suya nisbətən daha yaxşı həlledicidir. Qeyd olunanları nəzərə alaraq [178]-də ikifazlı Dekstran-PEQ, dekstran-PVPD və dekstran-PVS sistemlərinə

karbamidin (konsentrasiyanın 2÷4 M intervalında) təsiri tədqiq edilmişdir. Dekstran-PVPD ikifazlı sistem üçün alınan nəticələr VIII.5 şəklində göstərilmişdir. Hər üç sistem üçün BXM-lərin qiymətləri və sistemlərin diaqramlarının kritik nöqtələrinə uyğun polimerlərin tərkibləri isə cədvəl VIII.3-də verilmişdir.

Cədvəl VIII.3

Karba- mid m/kq	C_{dek}^{kr}	C_{PEQ}^{kr}	BXMB	C_{dek}^{kr}	C_{PVP}^{kr}	BXMB	C_{dek}^{kr}	C_{PVS}^{kr}	BXMB
-	6,90	4,10	0,548	9,60	12,0	0,916	2,65	2,85	1,080
0,5	-	-	-	9,80	13,0	0,848	2,95	2,65	1,411
2,0	8,60	4,80	0,547	10,3	13,8	0,938	3,40	2,60	1,310
4,0	9,00	5,62	0,577	0	-	-	-	-	-
				-					

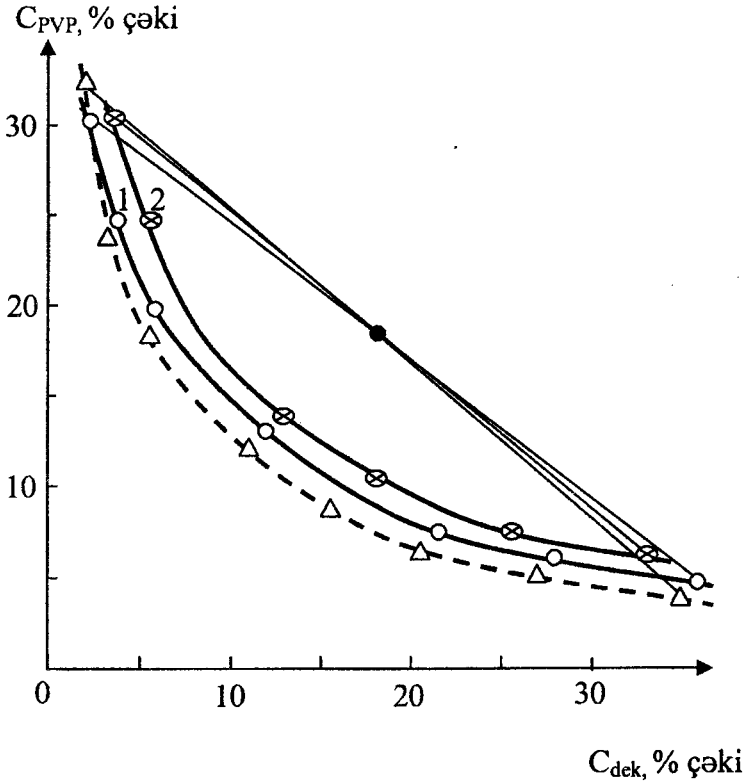
Alınan nəticələr göstərir ki, hər üç sistemdə karbamidin əlavə olunması və onun miqdarının artırılması temperaturun artırılmasına analojidir (hər iki halda binodallar eyni istiqamətdə sürüşürlər). Karbamidin konsentrasiyası artdıqca sistemlərin fazalara ayrılması üçün polimerin konsentrasiyası daha böyük olmalıdır. Qeyd etmək lazımdır ki, karbamidi əlavə etdikdə və onun konsentrasiyasını artırıdıda temperaturun artmasına anoloji olaraq həm binodalların sürüşmə istiqaməti, həm də faza diaqramının kritik nöqtəsində fazaəmələgətirən polimerlərin cəm konsentrasiyasının artması və bu tendensiyanın bütün tədqiq olunan sistemlər üçün eyni olması, fazalara ayrılma prosesində suyun strukturunun həlledici rolu haqqında irəli sürülən hipotezin |151,161| bir daha təsdiq olunmasıdır. İkifazlı dekstran-PVPD-su sistemində komponentlər arasındakı termodinamik qarşılıqlı təsir parametrinin cədvəl VIII.4-də verilmiş qiymətlərinin təhlili də adı çəkilən hipotezin doğru olduğuna dəlalat edir.

Cədvəl VIII.4

Xarici şərait	$\chi_{dek.-H_2O}$	χ_{PVPD-H_2O}	$\chi_{dek.-PVPD}$
8°S	0,542±0,009	0,564±0,008	0,013±0,003
23°S	0,573±0,009	0,592±0,010	0,011±0,002
38°S	0,620±0,010	0,629±0,009	0,011±0,003
50°S	0,631±0,008	0,637±0,008	0,012±0,003
NH ₄ SCN (0,10)	0,615±0,009	0,640±0,009	0,011±0,002
NaSCN (0,10)	0,590±0,010	0,620±0,009	0,010±0,002
KSCN (0,10)	0,612±0,009	0,640±0,010	0,009±0,002
KClO ₄ (0,05)	0,562±0,010	0,581±0,009	0,010±0,003
KBr (0,10)	0,506±0,008	0,537±0,009	0,010±0,002
KCl (0,10)	0,613±0,009	0,628±0,008	0,011±0,004
KF (0,10)	0,682±0,008	0,681±0,010	0,013±0,002
(NH ₄) ₂ SO ₄ (0,10)	0,651±0,009	0,661±0,009	0,013±0,002
Na ₂ SO ₄ (0,10)	0,633±0,010	0,649±0,010	0,014±0,003
Cs ₂ SO ₄ (0,10)	0,688±0,009	0,689±0,008	0,014±0,003
K ₂ SO ₄ (0,10)	0,615±0,008	0,628±0,008	0,014±0,002
Karbamid (0,50)	0,638±0,009	0,638±0,010	0,010±0,002
Karbamid (2,00)	0,631±0,009	0,646±0,009	0,010±0,002

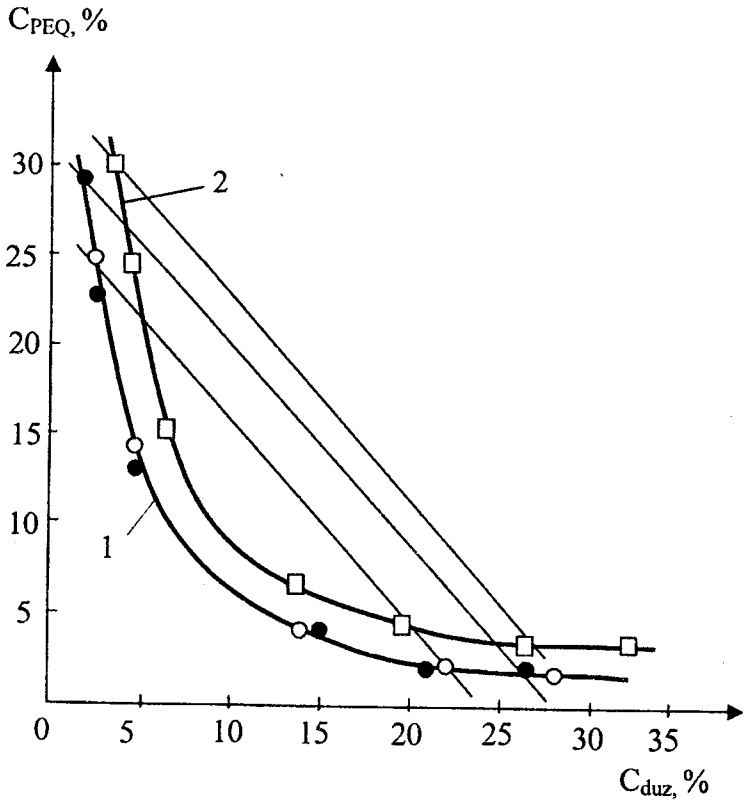
Cədvəl VIII.5

No	t, °C	$\chi_{dek.-H_2O}$	χ_{PVPD-H_2O}	$\chi_{dek.-PVPD}$
1	8	0,542	0,564	0,013
2	23	0,573	0,592	0,011
3	38	0,620	0,629	0,011
4	50	0,631	0,637	0,012



Şekil VIII.5. Dekstran-PVPD-su ikifazalı sistemin faza diaqramının binodalları:

- 1 – karbamidin olmadığı hal (--Δ--),
- 2 – karbamidin konsantrasiyası – 0,5 mol/kq
- 3 – karbamidin konsantrasiyası – 2,0 mol/kq



Şəkil VIII.6. İki fazlı PEQ- $C_4O_6H_4Na_2-H_2O$ sistemin fza diaqramının binodalları

1 – 0,25 mol/l tiokarbamid (●) və əlavəsiz

2 – 1,0 mol/l karbamid

Doğrudan da cədvəl VIII.4-də χ -nin qiymətlərindən görünür ki, fazaəmələgətirən polimerlərin su ilə qarşılıqlı təsir parametrləri (χ_{12} , χ_{13}) onların bir-biri ilə qarşılıqlı təsir parametrlərindən təqribən 15÷20 dəfə böyükdür. Bu isə onu göstərir ki, fazaəmələgəlmə prosesi fazaəmələgətirən polimerlərin birbaşa qarşılıqlı təsiri ilə praktiki olaraq əlaqədar deyildir. Maraqlıdır ki, qarşılıqlı təsir parametrləri arasındakı bu nisbət temperatur artdıqca artır (cədvəl VIII.5), ikifazlı sistemin əmələ gəlməsi - fazalaraayırılma prosesi sürətlənir. Deyilənlər ikifazlı sistemin əmələ gəlməsinə strukturları ilə fərqlənən iki su halının əmələ gəlməsi kimi baxmağa tam imkan verir.

VII fəsildə qeyd olunduğu kimi bir çox hallarda ikifazlı sulu sistemləri almaq üçün polimer-polimer-su ikifazlı sistemlərə nisbətən həm ucuz, həm də bioloji hissəcikləri ayırma qabiliyyətinə görə effektiv olan ikifazlı polimer - qeyri-üzvi elektrolit sistemlərindən geniş istifadə olunur. Belə sistemlərdən olan PEQ-C₄O₆H₄Na₂-su ikifazlı sistemin hal diaqramının binodallarına karbamidin və triokarbamidin və etil spirtinin təsirləri |185|-də öyrənilmişdir. Alınan nəticələr şəkil VIII.6-da göstərilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi karbamidin ikifazlı sistemə daxil edilməsi fazalaraayırılmanın fazalərəmələgətirən komponentlərin daha böyük konsentrasiyalarında baş verməsinə gətirir. Etil spirtinin sistemə daxil edilməsi (10÷30%) isə fazalaraayırılma prosesinin fazaəmələgətirən komponentlərin daha kiçik qiymətlərində (sistemə əlavə olunmayan hala nisbətən) baş verməsinə səbəb olur. Bu nəticə etil spirtinin tədqiq olunan konsentrsasiya intervalında sistemin struktur temperaturunun artması (suyun strukturlaşması) faktı ilə üst-üstə düşür |186|.

Qeyd edək ki, karbamiddə azot atomunun kükürd atomu ilə əvəz olunmuş tiokarbamidin sistemə əlavə olunması fazaəmələgəlmə prosesinə təsir etmir. Bu, ola bilsin ki, kükürd atomunun su mühitində hidrogen rabitəsinə girə bilməməsi ilə

əlaqədarıdır. Alınan nəticələr yenə də ikifazlı PEQ – çaxır turşusunun natrium duzu- su sistemində iki tarazlıqda olan müxtəlif su strukturlarının yaranması ilə izah oluna bilər. Belə strukturların yaranması su molekullarının fazaəmələgətirən komponentlərin yaxınlığında müxtəlif cür orientasiya olmaları ilə əlaqədarıdır. Karbamid suyun strukturunu dağıtdığından |25,180,181| fazalara ayrılma prosesi komponentlərin konsentrasiyalarının daha böyük qiymətlərində baş verir.

|185|-də PEQ-in müxtəlif fraksiyaları üçün PEQ- $C_4O_6H_4Na_2-H_2O$ ikifazlı sistemlərin binodalları qurulmuş və Flori-Xaqqins nəzəriyyəsinə görə komponentlər arasındakı termodinamik qarşılıqlı təsir parametrləri hesablanmışdır. Hesablamalar göstərmişdir ki, ikifazlı sistemin aşağı fazasında (duzla zəngin fazasında) $\chi_{PEQ-H_2O} = 0,50 \pm 0,003$ qiymətini alır və bu qiymət polimerin müxtəlif fraksiyaları və konsentrasiyaları üçün praktiki olaraq dəyişmir, yuxarı fazada (polimerlə zəngin faza) isə χ_{PEQ-H_2O} həm polimerin molekulyar kütləsi və həm də konsentrasiyası artdıqca azalır ($\chi_{PEQ-H_2O} = 0,569 \pm 0,504$).

2. Qeyri-üzvi elektrolitlərin sulu məhlullarda polimerlərin uyuşmaqlıqlarına təsiri.

Bir sıra müəlliflər |14,25,28| göstərmişlər ki, suyun strukturunu və ya termodinamik halını dəyişən faktorlardan qeyri-üzvi elektrolitləri göstərmək olar. İonogen olmayan polimer cütlərindən əmələ gələn ikifazlı sistemlərə qeyri-üzvi duzların təsirinin öyrənilməsi (ionogen olmayan polimerlərlə ionların bilavasitə qarşılıqlı təsiri olmur) bu polimerlərin sulu mühitdə uyuşmazlığının mexanizminin müəyyənləşdirilməsi üçün çox vacibdir. |178|-də bir sıra qeyri-üzvi duzların – KSCN, K_2SO_4 , $KClO_4$, KJ, KB, KCl, KNO_3 , KF duzlarının dekstran-PEQ, dekstran-PVPD, dekstran-fikol cütlərinin sulu mühitdəki uyuşmazlığına təsiri öyrənilmişdir.

Göstərilən qeyri-üzvi elektrolitlərin dekstranla fikolun sulu məhluldakı uyuşmazlığına təsirinin tədqiqindən alınan nəticələr şəkil VIII.7-də göstərilmişdir. Alınan nəticələr göstərir ki, elektrolitin konsentrasiyasının artması (KF və K_2SO_4 duzlarından başqa) polimerlərin sistemdə fazalara ayrılma prosesi üçün lazım olan hədd konsentrasiyasını (C_Σ) duzun təbiətindən asılı olan qiymətə qədər artırır. Duzun konsentrasiyasının sonrakı artması isə C_Σ -nin azalması ilə müşayiyyət olunur. Kalium florid və kalium sulfat duzları isə bütün konsentrasiya intervalında dekstranla fikolun su mühitində uyuşmaqlıqlarını azaldır. Qeyd etməkləzımdır ki, bütün duzların konsentrasiyalarının sonrakı artımı sistemdə gələmələgəlmə prosesləri ilə müşayiyyət olunur. Qeyri-üzvi duzların tədqiq olunan ikifazlı dekstran-fikol sisteminə təsiri dekstran-PVPD sistemə təsiri ilə oxşar olaraq qismən fərqləndiyi halda, dekstran-PEQ ikifazlı sistemə təsiri bu iki sistemə olan təsirdən xeyli fərqlənir (şəkil VIII.8 və şəkil VIII.9).

Əvvəllər qeyd olunduğu kimi $|187,188|$ müxtəlif strukturlu polimerlərdən və ümumi həlledicidən ibarət üçkomponentli sistemlərdə fazalara ayrılma bu polimerlərin həlledici ilə qarşılıqlı təsirlərin müxtəlifliyi ilə əlaqədardır.

Sistemdə həlledici su olduğundan biz polimerlərin həlledici ilə qarşılıqlı təsiri dedikdə ayrı-ayrı polimerlərin suyun strukturunu necə dəyişdiyini nəzərdə tutacağıq.

Elmi ədəbiyyatın təhlili və bizim aldığımız nəticələr göstərir ki, suda həll olan polimerləri iki qrupa – suyu strukturlaşdıran və dekstrukturlaşdıran (ilkin strukturunu dağıdan) qruplara ayırmaq olar.

İlk yaxınlaşmada ətrafında su molekullarının qarşılıqlı təsiri güclənən (stabilləşən) maddələr suyu strukturlaşdırıcı maddələr hesab olunurlar. Bunlar qeyri-polyar maddələr və müsbət hidratlaşan ionlardır. Yüksək polyar maddələr və mənfi hidratlaşan ionlar isə suyu dağıdıcı maddələr hesab olunurlar. Qeyd edək ki, təqdim olunan maddələrin hamısı suyu

strukturlaşdıran maddələrdir. Bütün tədqiq olunan sistemlərdə polimerlərdən biri dekstran olduğundan qeyri-elektrolitlərin bu sistemlərdə göstərdikləri konsentrasiya effektlər dekstranla cüt təşkil edən polimerlərin (PEQ, fikol və PVPD) su ilə qarşılıqlı təsirlərinin müxtəlif olmaları ilə əlaqədardır. Qeyd edək ki, istifadə olunan duzlar sırasında ClO_4^- , J^- , Br^- , Cl^- , NO_3^- ionları suyun strukturunu dağıdırlar, F^- ionu isə strukturlaşdırır. Yəqin ki, KF duzunun təsirinin digər duzların təsirindən fərqli olması bu faktla hansı formada əlaqədardır.

Şəkil VIII.7-də göstərilən konsentrasiya asılılıqları əyrilərin formalarına görə qeyri-üzvi duzların bəzilərini birləşmələrin, xüsusi halda zülalların, suda həllolması prosesinə göstərdikləri «həll etdirmə» - çökdürmə effektinə oxşadırlar [32,38]. Doğrudan da zülalların həllolmasına onların su mühitinə hərisliyi kimi baxsaq bu iki proseslərin çox yaxın olduğunu görürük. Melanderə [32] görə «həll etdirmə» - «çökdürmə» prosesi zülalın makromolekulunun su ilə elektrostatik (dipol-dipol) və hidrofob (Van-der-Vaals) qarşılıqlı təsirlərinə duzların iki bir-birinin əksinə göstərdikləri ümumi effekt ilə əlaqədardır. Bu fikirlərə görə zülalın suda hərisliyi duzun konsentrasiyası artdıqda əvvəlcə onların makromolekulunun su ilə elektrostatik qarşılıqlı təsirlərinin dəyişməsi ilə (həll etdirmə effekti), konsentrasiyanın müəyyən qiymətindən sonra isə duzun hidrofob hidratasiyasına təsirinin üstünlük təşkil etməsi ilə, yəni makromolekulunun yaxın ətrafında su molekullarının bir-biri ilə qarşılıqlı təsirinin stabilləşməsi ilə əlaqədardır («çökdürmə» effekti).

Bu iki effektin hansının üstünlük təşkil etməsi xarakterinə görə duzlar «həll etdirən» və «çökdürən» kimi iki qrupa bölünürlər.

Əgər Melanderin [75] bu hipotezi qeyri-üzvi elektrolitlərin polimerlərin su mühitindəki uyurmaqlıqlarına təsirini izah etmək üçün yarayarsa, onda alınan nəticələr duzların yuxarıda göstərilən təsnifatı və tədqiq olunan polimerlərin nisbi hidrofobluqları və molekullarının polyarlıqları ilə uzlaşmalıdır.

|142-143|-də alınan nəticələrə görə tədqiq olunan polimerlərin nisbi hidrofobluqları aşağıdakı sıra üzrə azalır: PEQ>PVPD>fikal>dekstran. Monomerinin dipol momenti 4,07 debay olan PVPD isə polyarlığına görə bütün digər polimerdən fərqlənir |189|. Çox güman ki, duzların bu sistemdə «həllətdirmə» və «çökdürmə» qabiliyyətlərinin fərqi PVPD-nin yüksək polyarlığı ilə izah oluna bilər. Suya dağdıçı təsir göstərən duzların təsiri ilə PVPD ilə su molekulları arasındakı dipol-dipol qarşılıqlı təsirlərin artması polimerin suya həyrisliyini artırır, PVPD ilə dekstranın su ilə qarşılıqlı təsirlərinin fərqi azalır və bununla da bu polimerlərin su mühitində uyuşmaqlıqlarını artırır. Əksinə, suya strukturlaşdırıcı təsir göstərən duzların təsiri ilə (çökdürücü duzların) PVPD-nin suya həyrisliyi azalır və bununla da PVPD ilə dekstranın su mühitində uyuşmaqlıqlarını azaldır.

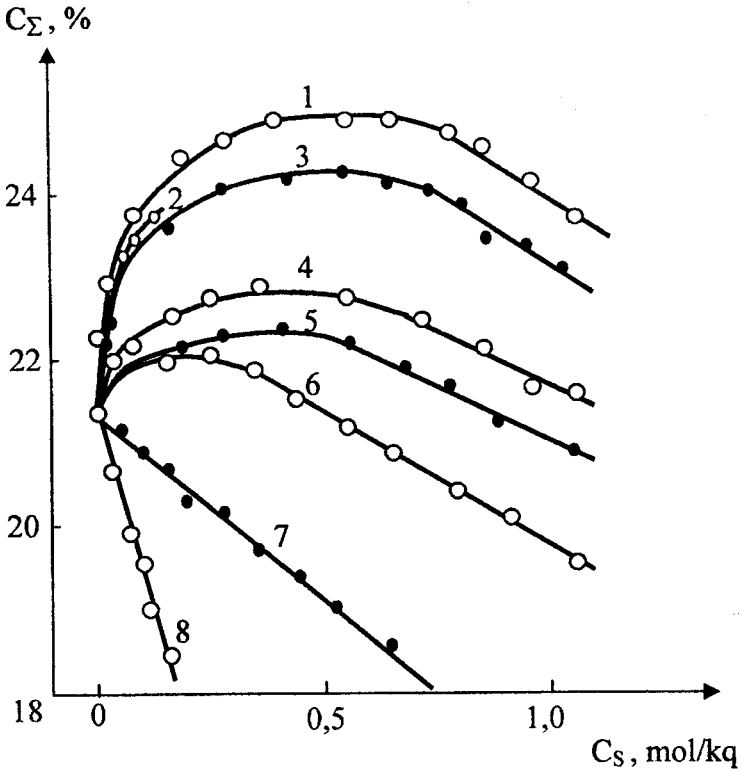
PEQ-in nisbətən böyük hidrofobluğa və kiçik polyarlığa malik olması, duzların hamısının bütün konsentrasiya intervalında dekstran-PEQ-su sistemində «çökdürücü» təsir göstərməsi faktını izah etmək üçün kifayət edir. PEQ-in suya həyrisliyinin azalması elektrolitin verilmiş halda hidrofob hidratasiyaya təsir üstünlük təşkil etməsi ilə əlaqədardır.

Belə ki, PEQ molekullarının su molekulları ilə dipol-dipol qarşılıqlı təsiri ya zəifləyir, ya da ki, sistemdə güclü ion-dipol qarşılıqlı təsirləri fonunda heç bir həlledici rol oynamır (şəkil VIII.8).

Fikal makromolekulunda nisbi hidrofobluq və polyarlıq arasında mövcud spesifik balans, ola bilsin ki, suyun strukturunu dağıdan q/üzvi duzların «həllətdirmə» - «çökdürmə» effektlərinə oxşar KF-in fikal-dekstran sistemində «çökdürmə»yə oxşar effektlərin müşahidə olunmasına səbəb olur (şəkil VIII.9).

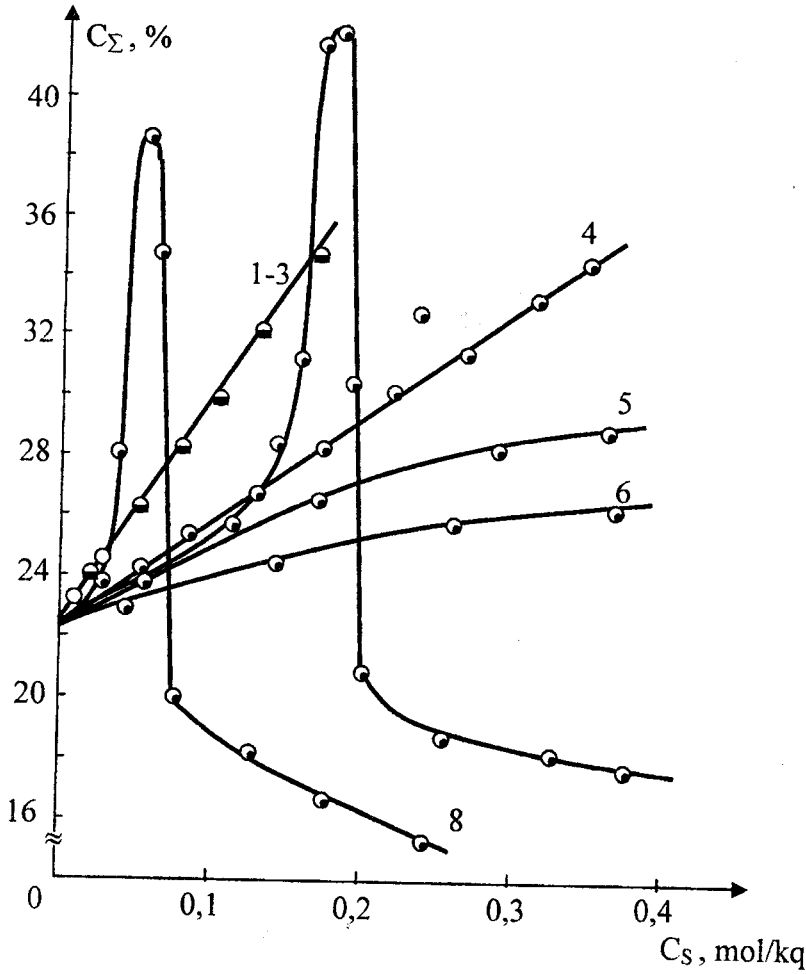
Qeyri-üzvi duzların bifil polimerlərin sulu məhluluna daxil edilməsi duzun polimerin polyar qrupları ilə birbaşa ion-dipol qarşılıqlı təsirləri və makromolekulda baş verən konformasiya dəyişiklikləri hesabına polimerlə suyun qarşılıqlı təsirlərinə əsaslı təsir göstərə bilər. Bu növ effektlər KF-un PVPD ilə dekstranın

uyuşmaqlıqlarını təsvir edən VIII.8 şəklindəki əyrilərin qeyri-adi formaya malik olmalarına səbəb ola bilərlər.

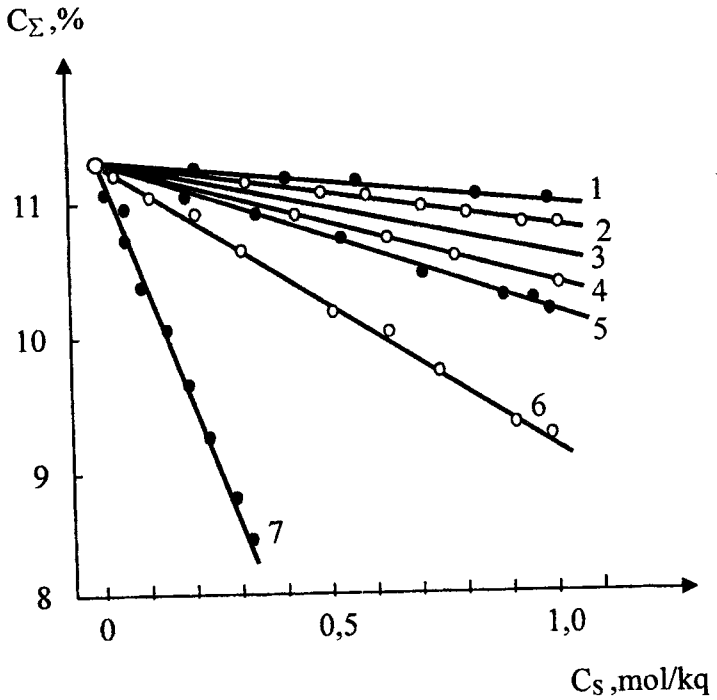


Şəkil VIII.7. Dekstran-fikol-su sistemində qeyri-üzvi duzların fazalara ayrılma üçün polimerlərin lazım olan hədd konsentrasiyasının qiymətlərinə təsiri ($t=25^{\circ}\text{C}$).

Duzlar: 1 – KSCN; 2 – KClO₄; 3 – KJ; 4 – KBr;
5 – KCl; 6 – KNO₃; 7 – KF; 8 – K₂SO₄.



Şəkil VIII.8. Dekstran-PVPD-H₂O sistemində qeyri-üzvi duzların fazalara ayrılma üçün polimerlərin lazım olan hədd cəm konsentrasiyasının qiymətlərinə təsiri ($t=25^{\circ}\text{C}$).
 Duzlar: 1,2,3 – KClO₄; KSCN; KJ; 4 – KBr;
 5 – KNO₃; 6 – KCl; 7 – KF; 8 – K₂SO₄.



Şəkil VIII.9. Dekstran-PEQ-H₂O sistemində qeyri-üzvi elektrolitlərin fazalara ayrılma üçün polimerlərin lazım olan hədd cəm konsentrasiyasının qiymətinə təsiri ($t=25^{\circ}\text{C}$).

Duzlar: 1 – KBr ; 2 - KCl; 3 – KNO₃ ; 4 – KJ;
5 – KSCN; 6 – KF; 7 – K₂SO₄.

Qeyd etmək lazımdır ki, qeyri-üzvi elektrolitlərin tədqiq olunan polimerlərin uyuşmaqlıqlarına təsirinin öyrənilməsindən alınan nəticələr ikifazlı sistemdə fazalara ayrılma prosesində suyun həlledici rolu haqqındakı hipotezə zidd deyil.

3. Qeyri-üzvi elektrolitlərin ikifazlı sistemlərin hal diaqramlarına təsiri.

|178|-də ikifazlı dekstran-PEQ və dekstran-PVPD sistemlərinin faza diaqramlarının binodallarına və onların əsas xarakteristikalarına qeyri-üzvi duzların təsiri geniş tədqiq edilmişdir. Binodalların əsas xarakteristikaları – kritik nöqtələrinə uyğun polimer tərkiblərinin, BX-lərinin meyl bucaqlarının və duzların sulu məhlullarının səthi gərilmə əmsalına molyar inkrementlərinin ($\Delta\sigma$) qiymətləri dekstran-PVPD-su sistemi üçün cədvəl VIII.6-da verilmişdir. Alınan nəticələr göstərir ki, əlavə olunan qeyri-üzvi duzların binodallara təsiri bu duzların liotropluq dərəcəsinə uyğun gəlir. Əgər |32|-də olduğu kimi duzların liotropluq dərəcəsi kimi $\Delta\sigma$ kəmiyyətini götürsək, onda bu kəmiyyətlə binodalların kritik nöqtələrinə uyğun polimer tərkibləri arasında korrelyasiya əlaqəsi

$$C_{PVPD}^{kr} = C_{dek}^{kr} - 0,265 \cdot 10^3 \Delta\sigma + 1,43 \quad (\text{VIII.1})$$

tənliyi ilə ifadə olunur. Burada C_{dek}^{kr} və $C_{PVPD}^{kr} - 0,10 \text{ mol/kq}$ duz əlavə olunmuş ikifazlı dekstran-PVPD-su sisteminin binodallarının kritik nöqtələrinə uyğun polimer tərkibləridir.

İlk növbədə qeyd etmək lazımdır ki, belə C_{PVPD}^{kr} , C_{dek}^{kr} - $\Delta\sigma$ korrelyasiya əlaqəsinin mövcudluğu duzların suyun strukturuna və ya termodinamik halına təsirləri ilə əlaqədardır, çünki $\Delta\sigma$ parametri qeyri-üzvi duzun məhluldakı suya təsiri ilə əlaqədardır. Bu mənada alınan nəticələr, dekstran və PVPD-nin su mühitində uyuşmaqlılığın tədqiqindən alınan nəticələrlə

uzlaşır və ikifazlı sistemlərdə fazalara ayrılma prosesində suyun həlledici rolu haqqındakı hipotezi təsdiq edir. Alınan nəticələr eyni zamanda göstərir ki, dekstran-PVPD-su sistemində əlavə olunan qeyri-üzvi duzun anionunun sistemin xarakteristikalarına təsiri onun kationunun təsirindən çox-çox güclüdür. Bütün tədqiq olunan podanidlər dekstran-PVPD sisteminin hal diaqramının binodallarını duzların konsentrasiyasının artması ilə yuxarı, sulfatlar isə aşağı sürüşdürür. Beləliklə, alınan nəticələr göstərir ki, binodalların sürüşməsi istiqamətini anionlar müəyyən etdikləri halda, sürüşmənin dərəcəsini kationlar nizamlayır. Beləliklə, həm podanidlərin, həm də sulfatların faza diaqramının binodallarını sürüşdürmə dərəcəsi aşağıdakı ardıcılıqla azalır: $K^+ > Na^+ > NH_4^+$.

Qeyd etmək lazımdır ki, ikifazlı sistemlərdə fazalara ayrılma prosesinə anionların təsirinin kationların təsirindən güclü olmasını göstərən nəticələr anionların sulu məhlullarda kationlara nisbətən suyun strukturuna daha güclü təsir göstərməsi nəticələri ilə [14, 28, 190] çox yaxşı uzlaşır.

İkifazlı dekstran-PEQ-su sistemində əlavə olunan duzların (0,10 mol/kq) sistemin binodallarına təsiri ikifazlı dekstran-PVPD-su sistemində olduğundan çox zəifdir (cədvəl VIII.7). Duzun əlavə olunması binodal ayrılmasına cüzi təsir göstərdiklərinə baxmayaraq BXM-lərin qiymətlərindən göründüyü kimi (cədvəl VIII.7) tarazlıqda olan fazaların polimer tərkiblərini kifayət qədər çox dəyişdirir. Bu kəmiyyət, məsələn sistemə KCl duzu əlavə olunduqda 0,10 - 0,75 mol/kq konsentrasiya intervalında konsentrasiyadan asılı olaraq

$$BXM_{dek-PEQ} = 0,549 + 0,177 \cdot C_{KCl} \quad (VIII.2)$$

kimi dəyişir.

Cədvəl VIII.6

Duz	$\Delta\sigma \cdot 10^3$ din·q/sm·mol	C_{dek}^{kr} çəki %	C_{PVP}^{kr} çəki %	BXM
-	-	9,60	12,00	0,916
NH ₄ SCN	0,30	11,98	13,44	1,004
NaSCN	0,41	12,96	14,37	0,982
K SCN	0,45	13,30	16,20	1,046
KBr	1,31	12,00	14,40	0,900
KClO ₄	1,40	11,60	14,00	0,883
KCl	1,88	10,50	12,80	0,921
KF	2,35	9,50	10,90	0,927
(NH ₄) ₂ SO ₄	2,16	10,03	11,26	0,960
Na ₂ SO ₄	2,42	9,26	10,26	0,970
Cs ₂ SO ₄	2,55	8,65	9,70	0,996
K ₂ SO ₄	2,58	7,77	10,48	0,959

Cədvəl VIII.7

Duz	C_c (mol/kq)	C_{dek}^{kr} çəki %	C_{PEQ}^{kr} çəki %	BXM
-	-	7,90	4,30	0,553
NH ₄ SCN	0,10	7,60	4,20	0,557
NaSCN	"-"	7,80	4,10	0,556
K SCN	"-"	7,60	4,60	0,563
KCl	0,10	7,50	4,20	0,564
"-"	0,50	7,00	4,45	0,588
"-"	0,75	6,65	4,55	0,614
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,10	7,70	4,40	0,621
Cs ₂ SO ₄	"-"	6,95	4,34	0,640
Na ₂ SO ₄	"-"	7,70	4,74	0,681
K ₂ SO ₄	"-"	6,53	4,40	0,630

Beləliklə, ikifazlı dekstran-PVPPD-su və dekstran-PEQ-su sistemlərinin binodal əyrilərinin qeyri-üzvi elektrolitlərin təsiri ilə dəyişmələrinin təhlilindən alınan nəticələr bu polimerlərin qeyri-üzvi elektrolitdə uyuşmaqlıqlarının təhlilindən alınan nəticələrlə üst-üstə düşür və bütün hallarda ikifazlı sistemlərdə fazalara ayrılma prosesində suyun strukturunun dəyişməsinin əsas rol oynadığı haqda verilmiş hipotezi təsdiq edir.

4. Şəkərlərin ikifazlı sistemlərin hal diaqramının binodallarına təsiri.

|191|-də ikifazlı dekstran-PEQ-su ikifazlı sistemlərdə fazalara ayrılma prosesinə bir sıra şəkərlərin təsiri öyrənilmişdir. Alınan nəticələr göstərir ki, saxaroza və maltozanın öyrənilən sistemə daxil edilməsi binodal əyrilərini koordinat başlanğıcına tərəf sürüşdürür, başqa sözlə sistemdə fazalara ayrılma prosesi fazaəmələgətirən polimerlərin daha kiçik konsentrasiyalarında baş verir. Sistemə mannoza və maltozanın daxil edilməsi binodal əyrisinin yerini praktiki olaraq dəyişdirmir. Alınan nəticələrin şəkərlərin suyu strukturuna təsirinə aid elmi ədəbiyyatda olan nəticələrlə müqayisəsi göstərir ki, |192| fazalara ayrılma prosesində əsas rolu iki su strukturunun yaranması əsas rol oynayır.

IX FƏSİL. SU VƏ SULU MƏHLULLARIN STRUKTUR TEMPERATURU

Əvvəlki paraqraflarda gördük ki, suya əlavə olunan maddə suyun strukturunu dəyişdirir və bunun da nəticəsində suda gedən proseslərdə suyun müdaxilə və iştirak etmə dərəcəsi dəyişir. Qeyd edək ki, suyun strukturunu su molekullarının orta kinetik enerjisi (temperaturu), molekullararası hidrogen rabitələrinin enerjisi, bu rabitələrin sıxlığı, uzunluğu, paylanma konfigurasiyası və s. bu kimi bir çox molekulyar tərtibli parametrlərin toplusu ilə təyin olunur. Maddənin suyun strukturuna təsirini xarakterizə edən parametrlərdən biri “struktur temperaturu”dur. Su məhlullarının xassələrini xarakterizə edən bu parametr XX əsrin birinci yarısında Bernal və Fauler [39] tərəfindən daxil edilmiş və istifadə olunmuşdur. Bernal və Fauler struktur temperaturu anlayışını aşağıdakı kimi müəyyən etmişlər.

a) Suyu daxil edilən istənilən maddə suyun strukturunu dəyişdirir və bunun da nəticəsində suyun hər hansı fiziki və ya fiziki-kimyəvi xassəsi (məsələn, sındırma əmsalı, özlülük, sıxlıq və s.) dəyişir.

b) Digər tərəfdən, suyun həmin xassəsi temperaturun dəyişməsi ilə də dəyişə bilər. Əgər bu dəyişmə kiçikdirsə, suyun temperaturunun artırılması və ya azaldılması yolu ilə suyu xarakterizə edən hər hansı parametri istənilən kimi dəyişmək olar.

v) Yuxarıdakı iki müddədən belə nəticə alınır ki, hər hansı C_1 -konsentrasiyalı sulu məhlul üçün elə bir T_1 -temperaturu vardır ki, həmin temperaturda təmiz suyun götürülən fiziki xassəsi C_1 -konsentrasiyalı sulu məhlulun otaq temperaturundakı həmin fiziki xassəsi ilə eyni olsun. Bernal və Fauler T_1 -temperaturunu, C_1 -konsentrasiyalı məhlulun struktur temperaturu adlandırmışlar.

Məsələn, tutaq ki, otaq temperaturunda ($t=20^\circ\text{C}$) etanolun

10%-li sulu məhlulunun özlülüyü $1,538\text{mPa}\cdot\text{s}$ -dir. Təmiz suyun özlülüyünün $1,538\text{ mPa}\cdot\text{s}$ olduğu temperatur $\approx 2^\circ\text{C}$ -dir. Ona görə də, belə demək olar ki, etanolun 20°C -də 10%-li sulu məhlulu üçün struktur temperaturu $\approx 2^\circ\text{C}$ -dir.

İlk baxışdan sadə və anlaşılan görünməsinə baxmayaraq, Bernal və Faulerin müəyyən etdikləri mənada struktur temperaturu anlayışının bir neçə çatışmayan cəhətləri vardır.

Əvvəla, Bernal və Faulerin mənasında suyun struktur temperaturunun fiziki mənası o qədər də aydın olmur. Daha sonra, fizika baxımından, məhlulun hər hansı xassəsinin suya daxil edilən maddə tərəfindənmi, yoxsa temperaturun dəyişməsi nəticəsindəmi dəyişilməsi mexanizmləri müxtəlif ola bilər. Belə ki, həlledici daxilinə həllolan maddə daxil etdikdə, məhlulda həlledici və həllolan maddə molekulları arasındakı qarşılıqlı təsir və həllolan maddənin molekulunun ölçüsü ilə müəyyən olunan yeni struktur yaranır. Temperaturun (molekulların orta kinetik enerjisinin) dəyişməsi ilə həlledici molekulları arasındakı əlaqələrin dəyişməsi nəticəsində yeni struktur yaranır. Hər iki halda yaranan yeni strukturlar, eyni makroxüsusiyyətlər kəsb etdikləri halda belə, bir-birinə adekvat olmaya bilərlər.

Bernal və Fauler [39] mənasında struktur temperaturu həm də otaq temperaturu kimi məhz hansı temperaturun seçilməsindən asılıdır ki, bu da daha bir qeyri-müəyyənliyə gətirib çıxarır. Məsələn, yuxarıda nümunə kimi göstərilən hala uyğun olaraq, 10%-li etanol-su qarışığının 20°C -də özlülüyü $1,538\text{mPa}\cdot\text{s}$, 30°C -də isə $1,160\text{mPa}\cdot\text{s}$ -dir. Təmiz suyun özlülüyünün $1,538\text{mPa}\cdot\text{s}$ olduğu $\approx 2^\circ\text{C}$ -temperaturu adlandırıldığına uyğun olaraq, suyun özlülüyünün $1,160\text{mPa}\cdot\text{s}$ olduğu $\approx 14^\circ\text{C}$ temperatur da həmin məhlulun 30°C -də struktur temperaturu olacaqdır. Yəni, məhlulun hər bir temperatura uyğun müəyyən struktur temperaturu vardır.

Nəhayət, yuxarıda deyilən mənada struktur temperaturu heç də həmişə təyin edilə bilmir. Məsələn, 20°C -də 30%-li

etanol-su sisteminin özlülüyü 2,71 mPa·s olduğu halda, həlledicinin (təmiz suyun) özlülüyü heç bir temperaturda belə yüksək qiymət ala bilmir və belə çıxır ki, 30%-li etanol-su məhlulunun struktur temperaturu yoxdur. Bu da Bernal və Fauler mənasında struktur temperaturunu mənasız edir. Bütün bu və bir sıra başqa səbəblərə görə Bernal və Fauler mənasında struktur temperaturu anlayışı öz inkişafını tapmadı və demək olar ki, unuduldu.

§ IX.1. Frenkel-Eyrinq düsturundan kənara çıxmalar. Uberreyter mənasında struktur temperaturu

Struktur temperaturu anlayışı yenidən XX əsrin 70-ci illərində Uberreyter [38] tərəfindən işlədilmişdir. O, mayelərin özlülüyünün temperaturdan asılılığı üçün məlum olan çox saylı empirik düsturlardan biri olan

$$\eta(T) = A \cdot e^{\frac{B}{T-T_0}} \quad (\text{IX.1})$$

Vogel düsturundan istifadə edərək, təmiz suyun, bir sıra polimerlərin və molyar kütləsi kiçik olan üzvi birləşmələrin sulu məhlulları üçün T_0 - parametrini hesablamışdır. Burada $\eta(T)$ - mayenin T temperaturunda özlülüyü, A və B isə fiziki mənalara bir qədər sonra açıqlanan sabitlərdir. Vogel düsturundan göründüyü kimi, T_0 -elə temperaturdur ki, həmin temperaturda mayenin özlülüyü sonsuz böyük olur. Uberreyter [38] məhz bu baxımdan T_0 -ı strukturlaşma və ya struktur temperaturu adlandırmış və struktur temperatur anlayışına yeni məna vermişdir.

Qeyd edək ki, Vogel [193] düsturu mayelərin özlülüyünün temperaturdan asılılığı üçün nəzəri mülahizələrin köməyi ilə alınmış

$$\eta(T) = \eta_0 e^{\frac{\Delta G}{RT}} \quad (\text{IX.2})$$

Frenkel-Eyrinq düsturuna çox oxşayır. Burada, ΔG -maye molekullarının özlü axınının sərbəst enerjisi, R -universal qaz sabiti, η_0 - sonsuz böyük temperaturalarda (əslində böhran temperaturunda) özlülükdür və qiyməti qazların özlülüyü, yəni $10^{-4} \div 10^{-5} Pa \cdot s$ tərtibindədir. (IX.1) və (IX.2) düsturlarının müqayisəsi göstərir ki, Vogel düsturundakı A sabiti elə η_0 -a bərabərdir. B - isə bir qədər sonra görəcəyimiz kimi özlü axının aktivləşmə enerjisi ΔG - ilə müəyyən əlaqəsi olan bir kəmiyyətdir.

Təcrübələr göstərir ki, temperaturun kiçik dəyişmələri zamanı suyun özlülüyü Frenkel [194] düsturu ilə hesablanan qiymətlərlə çox yaxşı uyğunlaşır. Belə ki, bu zaman təcrübi nöqtələrdən keçən aproksimasiya əyrisinin (eksponentin) etibarlılıq dərəcəsi, başqa sözlə desək, xəttin korelyasiya əmsalı kifayət qədər yüksəkdir və demək olar ki, vahidə bərabərdir. Lakin, temperaturun nisbətən böyük dəyişmələri zamanı mayenin özlülüyü Frenkel düsturu ilə hesablanan qiymətlərdən get-gedə daha çox fərqlənməyə başlayır və buna müvafiq olaraq təcrübi nöqtələrdən keçən eksponentin korelyasiya əmsalı da azalır. Yuxarıda qeyd olunanlar cədvəl IX.1-də öz əksini tapmışdır. Bu cədvəldə çox geniş temperatur intervalından (5-100°C) götürülmüş 20 müxtəlif temperatur üçün bidistillə olunmuş suyun özlülükləri verilmişdir.

Əgər cədvəldən götürülmüş ilk beş temperatura uyğun təcrübi nöqtələrdən Frenkel-Eyrinq düsturuna müvafiq əyri (eksponent) aproksimasiya edilərsə, korelyasiya əmsalı $R^2=0,9993$ olar ki, bu da kifayət qədər yüksək hesab edilə bilər. İlk on nöqtə üçün $R^2=0,9978$, ilk 15 nöqtə üçün $R^2=0,9964$, nöqtələrin hamısı nəzərə alındıqda isə $K^2=0,9954$ olur ki, bu da yuxarıda deyilən fikri təsdiq edir. Qeyd edək ki, əslində aproksimasiya düzgün seçildiyi halda əks proses müşahidə olunmalıdır, yəni təcrübi nöqtələrin sayı çoxaldıqca korelyasiya əmsalı artaraq 1-ə yaxınlaşmalıdır.

Cădvel IX.1

$t, ^\circ\text{C}$	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
$\eta,$ <i>mPas</i>	1,519	1,37	1,338	1,002	0,89	0,793	0,719	0,653	0,596	0,547
$t, ^\circ\text{C}$	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100
$\eta,$ <i>mPas</i>	0,504	0,467	0,434	0,405	0,379	0,355	0,334	0,315	0,298	0,282

Temperaturun böyük dəyişmələri zamanı suyun özlülüyünün Frenkel düsturu ilə hesablanan qiymətlərdən fərqlənməyə başlamasının əsl fiziki səbəbi ondan ibarətdir ki, özlü axının aktivləşmə sərbəst enerjisinin temperaturdan asılılığı heç də təkcə

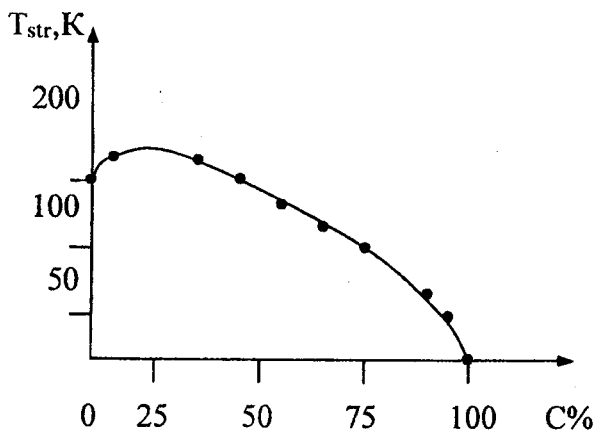
$$\Delta G(T) = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{IX.3})$$

şəklində olmayıb, həm də ΔH və ΔS -in temperaturdan asılı olmaları hesabına çox mürəkkəb şəkildə ola bilər:

$$\Delta G(T) = \Delta H(T) - T\Delta S(T) \quad (\text{IX.4})$$

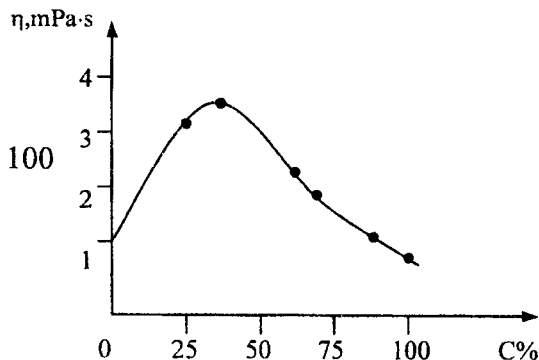
Temperaturdan bu cür asılılıq müxtəlif təbiətli və eyni zamanda strukturlaşmağa gətirə biləcək bəzi qarşılıqlı təsirlərin Frenkel-Eyrinq nəzəriyyəsində nəzərə alınmaması ilə əlaqədar olaraq meydana çıxır. Bütün bu qarşılıqlı təsirlərin hamısını birlikdə nəzərə alaraq (IX.2) düsturunda eksponentüstü kəsrin məxrəcinə T əvəzinə $(T - T_{\text{str}})$ yazmaqla təcrübi nöqtələri Frenkel düsturu ilə ifadə olunan əyrinin üzərinə (və ya əksinə) gətirmək olar. Əlavə edilən bu yeni T_{str} həddi məhz struktur temperaturu adlandırılır. Daxil edilmə formasına və bir az sonra görəcəyimiz kimi, ədədi qiymətinə (təmiz su üçün $T_{\text{str}} \sim 145\text{K}$) görə aydındır ki, struktur temperaturu fiktiv parametrdir. Lakin, elmdə fiktiv parametrlərin də bir sıra məsələlərin həllində mühüm rol oynadıqları yaxşı məlumdur. Bu mənada, məsələ heç də mayenin struktur temperaturunun dəqiq hesablanmasında olmayıb, mayeyə əlavə edilən maddənin təsiri ilə struktur temperaturunun hansı istiqamətdə və nə qədər dəyişməsinə bilməkdən ibarətdir. Əgər hər hansı maddənin təsiri ilə mayenin struktur temperaturu artmışdırsa, deməli, həmin mayeni soyudarkən özlülüyün sonsuz böyük olduğu temperatur daha tez gələcəkdir, yəni maye daha tez strukturlaşmış olacaqdır. Bu nöqtəyi-nəzərdən demək olar ki, həll olan hər hansı maddənin və başqa fiziki parametrlərin təsiri ilə

mayenin struktur temperaturunun artması bu təsirin nəticəsində təmiz mayeyə nisbətən onun strukturlaşması deməkdir. Eynilə belə demək olar ki, struktur temperaturunun azalması mayenin strukturunun dağılmasına ekvivalentdir. Qeyd edək ki, struktur temperaturu sıfıra bərabər olan, yəni özlülüyünün temperaturdan asılılığı Frenkel-Eyrinq düsturu ilə kifayət qədər yaxşı ifadə oluna bilən mayələrə sərbəst mayələr və əksinə, müəyyən daxili struktura, deməli, sıfırdan fərqli struktur temperaturuna malik olan mayələrə isə sərbəst olmayan mayələr deyilir.



Şəkil IX.1. Etanolun sulu məhlulunun struktur temperaturunun spirtin konsentrasiyasından asılılığı.

Uberreyter [38] belə bir məlum faktdan istifadə etmişdir ki, spirtlərin az miqdarda daxil edilməsi suya strukturlaşdırıcı təsir göstərir. Doğrudan da, etanolun sulu məhlullarının struktur temperaturunun konsentrasiyadan asılılığından (şəkil IX.1) görüldüyü kimi, suda etanolun konsentrasiyası $\sim 20 \div 30\%$ -ə qədər artdıqda T_{str} artır, konsentrasiyanın sonrakı artımı isə məhlulun struktur temperaturunu $0K$ -ə qədər monoton azaldır.



Şəkil IX.2. Etanolun sulu məhlulunun özlülüyünün konsentrasiyadan asılılığı.

Etanolun konsentrasiyası ilə bağlı eyni cür dəyişmə etanol-su sistemlərinin özlülüklərinin konsentrasiyadan asılılığında da müşahidə olunur (şəkil IX.2).

Lakin, qeyd etmək lazımdır ki, struktur temperaturu ilə özlülük heç də həmişə konsentrasiyadan asılı olaraq eyni cür dəyişməirlər. Başqa sözlə desək, məhlulun özlülüyünün artması və azalması hələ struktur dəyişikliyi haqqında birqiyəmətli müəyyən fikir söyləməyə imkan vermir.

§ IX.2. Struktur temperaturunun hesablanması

Überreyter məhlulların struktur temperaturunu hesablama yolu ilə (IX.1) Vogel tənliyindən tapmışdır. Doğrudan da, hər hansı T_1 temperaturunda özlülük η_1 , T_2 temperaturunda isə η_2 olarsa:

$$\eta_1 = \eta_0 e^{\frac{B}{T_1 - T_{str}}} \quad (\text{IX.5})$$

$$\eta_2 = \eta_0 e^{\frac{B}{T_2 - T_{str}}} \quad (\text{IX.6})$$

yaza bilərik. Bu düsturlardan B-ni tapıb alınan tənliyi T_{str} -a nəzərən həll etsək,

$$T_{str} = \frac{T_2 \ln \frac{\eta_2}{\eta_0} - T_1 \frac{\eta_1}{\eta_0}}{\ln \eta_2 - \ln \eta_1} \quad (\text{IX.7})$$

alarıq. Əslində T_{str} -un qiymətini hər hansı iki nöqtənin köməyiylə hesablamaq o qədər də düzgün deyildir. Çünki, T_{str} -un bu cür hesablanan qiyməti T_1 və T_2 -nin seçilməsindən asılı olur. Ona görə də

$$y = T \ln \frac{\eta}{\eta_0} \quad (\text{IX.8})$$

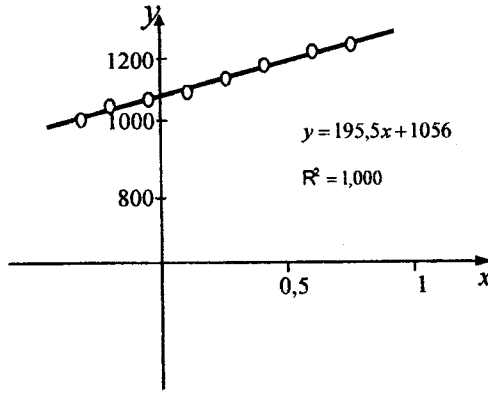
$$x = \ln \eta \quad (\text{IX.9})$$

işarə etməklə (IX.7) tənliyini

$$T_{str} = \frac{d \left(T \ln \frac{\eta}{\eta_0} \right)}{d \ln \eta} = \frac{dy}{dx} \quad (\text{IX.10})$$

şəklində yazaraq, T_{str} -un hesablanması üçün bütün nöqtələrin iştirak edə bildiyi daha dəqiq ifadə ala bilərik. Göründüyü kimi, T_{str} -un hesablanması üçün η_0 -ı bilmək lazımdır. Yuxarıda qeyd edildiyi kimi, η_0 -çox böyük temperaturlardakı özlülükdür və qiyməti qazların və ya plazmanın özlülüüyü, yəni $10^{-4} \div 10^{-5} \text{ mPa}\cdot\text{s}$ tərtibindədir. η_0 -ın qiymətini elə seçmək olar ki, $y(x)$ asılılığı düz xəttə maksimum dərəcədə yaxın olsun. Bu şərt daxilində su üçün $\eta_0 = 2,73 \cdot 10^{-5} \text{ mPa}\cdot\text{s}$ seçilmişdir və buna müvafiq olaraq

$T \ln \frac{\eta}{\eta_0} - \ln \eta$ asılılığı IX.3 şəkildə göstərilmişdir.



Şəkil IX.3

Bu şəkildən görüldüyü kimi, bu üsulla suyun struktur temperaturu üçün $T_{str} \approx 145^\circ \text{K}$ alınmışdır. η_0 -ın seçilmiş və T_{str} -un qrafikdən tapılmış qiymətlərini (IX.1) Vogel düsturunda yazmaqla özlü axının aktivləşmə enerjisi ilə əlaqədar olan B - parametrini də hesablamaq olar. η_0 -ın qiyməti əvvəlcədən verildikdə struktur temperaturunu özlülüyün temperaturdan asılılığına əsasən tapmaq üçün (IX.7) tənliyini daha iki T_3 və T_4 temperaturları üçün yazaq.

$$T_{str} = \frac{T_4 \ln \frac{\eta_4}{\eta_0} - T_3 \ln \frac{\eta_3}{\eta_0}}{\ln \eta_4 - \ln \eta_3} \quad (\text{IX.11})$$

(IX.7) və (IX.11) ifadələrinin hər birindən η_0 -ı tapıb, alınan ifadələri bir-birinə bərabər etsək və sadəlik naminə tətbiq edilən $T_4 - T_3 = T_2 - T_1$ köməkçi şərti daxilində T_{str} -a nəzərən həll etsək

$$T_{str} = \frac{(T_4 \ln \eta_4 - T_3 \ln \eta_3) - (T_2 \ln \eta_2 - T_1 \ln \eta_1)}{(\ln \eta_4 - \ln \eta_0) - (\ln \eta_2 - \ln \eta_1)} \quad (\text{IX.12})$$

alarıq. Bu üsulun çatışmayan cəhəti ondan ibarətdir ki, T_{str} -un tapılmış qiyməti T_1, T_2, T_3 və T_4 -ün seçilməsindən az da olsa ümumiyyətlə asılıdır və həm də çoxlu hesablamalar tələb olunur. Müxtəlif ($T_{1i}, T_{2i}, T_{3i}, T_{4i}$) temperatur dördlüyünün seçilməsindən asılı olaraq suyun struktur temperaturunun qiymətlərinin bir-birindən fərqli olduğu IX.2 cədvəlindən aydın görünür.

Cədvəl IX.2

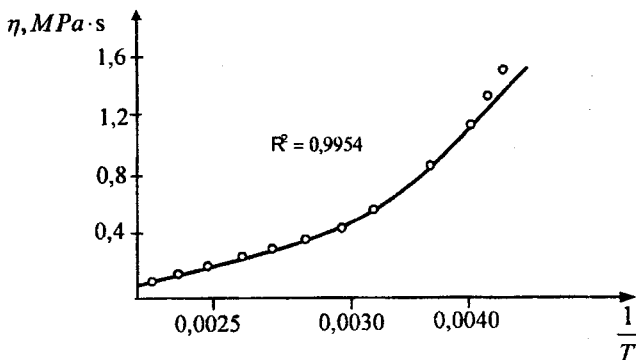
$T_{1i}, ^\circ\text{C}$	$T_{2i}, ^\circ\text{C}$	$T_{3i}, ^\circ\text{C}$	$T_{4i}, ^\circ\text{C}$	T_{str}, K
5	35	65	95	146
10	20	70	40	155
5	25	45	65	153
10	30	60	80	148
15	40	75	100	142

Bu səbəbdən də mayelərin struktur temperaturunu təyin edərkən bir neçə temperatur dördlüyündən istifadə etmək və alınan nəticələrin orta qiymətini götürmək lazımdır. Daha sonra T_{str} -un qiymətini yuxarıdakı düsturlarda nəzərə almaqla η_0 və B -ni hesablamaq olar.

Çox təəsüf ki, Uberreyter η_0 və B -nin dəyişməsinə nəzərə almamışdır. Halbuki, özlü axının aktivləşmə enerjisi ilə əlaqədar olan B - kəmiyyəti məhlulun strukturunun energetik cəhətdən qiymətləndirilməsi və struktur dəyişikliyinə enerji ekvivalentinin aşkar edilməsi baxımından mühüm rol oynaya bilər.

§ IX.3. Struktur temperaturunun optimallaşma metodu ilə hesablanması

Mayelərin struktur temperaturunun və aktivləşmə parametrlərinin təyin olunmasında meydana çıxan və yuxarıda qeyd olunan çatışmazlıq bu parametrləri optimallaşma üsulu ilə təyin etdikdə aradan qalxır. Bunun üçün əvvəlcə (IX.2) Frenkel-Eyrinq düsturuna uyğun olaraq mayenin özlülüyünün $\frac{1}{T}$ -dən asılılığı qrafiki qurulur (şəkil IX.4).



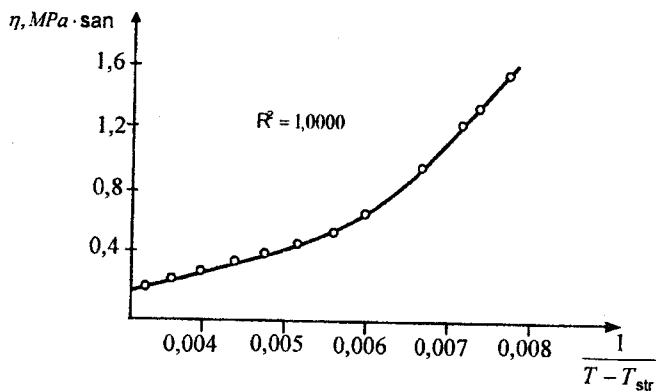
Şəkil IX.4

Qrafikdən görüldüyü kimi, təcrübi nöqtələrin heç də hamısı Frenkel-Eyrinq düsturu ilə ifadə olunan əyriyə yaxşı uyğun gəlmirlər və bu əyri üçün R^2 korrelyasiya əmsalı 0,9954 qiymətini alır.

Əgər təcrübi nöqtələr eksponensial əyrinin hər yerində və hər iki tərəfində eyni tərzdə paylanmış olsaydılar, bunu təcrübənin təbii xətası kimi qəbul etmək olardı. Lakin şəkildən görüldüyü kimi, təcrübi nöqtələrin əyridən yayınması sistematik xarakterə malikdir. Bu səbəbdən də təcrübi nöqtələrdən keçən əyriyə uyğun aproksimasiya

funksiyasının nisbətən dəyişdirilməsi tələbatı yaranır. Doğrudan da, əgər Frenkel-Eyrinq düsturunda eksponentüstü kəsrin məxrəcinə T əvəzinə $(T-T_{str})$ yazsaq və buna müvafiq də özlülüynün $\frac{1}{T}$ -dən deyil, $\frac{1}{T-T_{str}}$ -dən əyrisi təcrübi

nöqtələrdən daha yüksək etibarlılıq dərəcəsi ilə keçir (şəkil IX.5). Kompüter vasitəsilə elə T_{str} axtarılır ki, R^2 maksimal olsun, yəni optimallaşma korelyasiya əmsalına görə aparılır. Təmiz su üçün bu o vaxt olur ki, $T_{str}=146K$ olsun. Optimallaşma üsulu vastəsilə təcrübi nöqtələrdən keçən əyrinin analitik şəkli bir başa müəyyənləşməklə yanaşı həm də T_{str} -un qiyməti və (IX.1) düsturundakı η_0 və B kəmiyyətləri dərhal təyin oluna bilər.



Şəkil IX.5

Korelyasiya əmsalının qiymətinə görə optimallaşma aparmağa T_{str} temperaturunun tapılması üsulu əvvəlki paraqrafda qeyd olunan digər üsullardan, yəni $T \ln \frac{\eta}{\eta_0} - \ln \eta$ asılılığına və dörd nöqtəyə görə T_{str} kəmiyyətinin

hesablanması üçün mövcud olan digər üsullardan daha üstündür. Çünki, burada bütün təcrübi nöqtələr eyni zamanda T_{str} -un tapılmasında iştirak edirlər ki, bu da struktur temperaturunun daha böyük dəqiqliklə tapılmasına səbəb olur.

Düzdür, T_{str} -un $T \ln \frac{\eta}{\eta_0} - \ln \eta$ asılılığına görə tapılmasında da

təcrübi nöqtələrin hamısı iştirak edirlər və burada η_0 düz xəttin korelyasiya əmsalının maksimal olması şərti ilə seçilir. Əslində bu da elə optimallaşma üsulunun nisbətən başqa variantda tətbiq olunması deməkdir.

Optimallaşma üsulunun ikinci üstünlüyü ondan ibarətdir ki, optimallaşma zamanı η_0 -parametrinin qiyməti daha tez müəyyən olunur və heç bir hesablama əməliyyatına ehtiyac qalmır.

Onu da qeyd edək ki, bu üsulla tapılan η_0 -bütün mayelər üçün sabit olmayıb, mayenin növündən və hətta məhlulun konsentrasiyasından da asılı olan kəmiyyətdir. Əslində məhz bu nəticə Frenkel–Eyrinq nəzəriyyəsi ilə daha çox uyğunlaşır. Çünki, bu nəzəriyyəyə görə η_0 -ın aşkar ifadəsinə mayeyə aid olan parametrlər də daxildir.

§IX.4. Sərbəst mayelər üçün energetik parametrlərin təyini

Yuxarıda qeyd edildiyi kimi, böyük temperatur dəyişmələrində mayelərin özlülüyünün temperaturdan asılılığı Frenkel–Eyrinq qanunundan kənara çıxır.

Əgər bu kənara çıxmalar nəzərə alınmazsa, yəni fərz olunsa ki, $\ln \frac{\eta}{\eta_0} - \frac{1}{T}$ asılılığı düz xətdir, onda bu belə bir fakta ekvivalent olardı ki, özlü axının aktivləşməsinin sərbəst enerjisi (ΔG) ilə (IX.3) kimi termodinamik

münasibətdə olan aktivləşmə entalpiyası (ΔH) və aktivləşmə entropiyası (ΔS) temperaturdan asılı deyil:

$$\Delta H \neq f(T) \quad \text{və} \quad \Delta S \neq \phi(T) \quad (\text{IX.13})$$

Aydındır ki, bu zaman $\ln \frac{\eta}{\eta_0} - \frac{1}{T}$ düz xəttinin bucaq əmsalı

ΔH , onun ordinat oxundan kəsdiyi parça isə ΔS olacaqdır.

$$\ln \frac{\eta}{\eta_0} = f\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} - \frac{\Delta S}{R} \quad (\text{IX.14})$$

Asanlıqla görünür ki, Frenkel-Eyrinq düsturundakı η_0 -vuruğunun qiymətinin seçilməsi ΔH -a heç bir təsir etmir. Lakin ΔS -in və (IX.3) ifadəsi ilə müəyyənləşən ΔG -nin qiyməti isə η_0 -in qiymətinin seçilməsindən asılıdır.

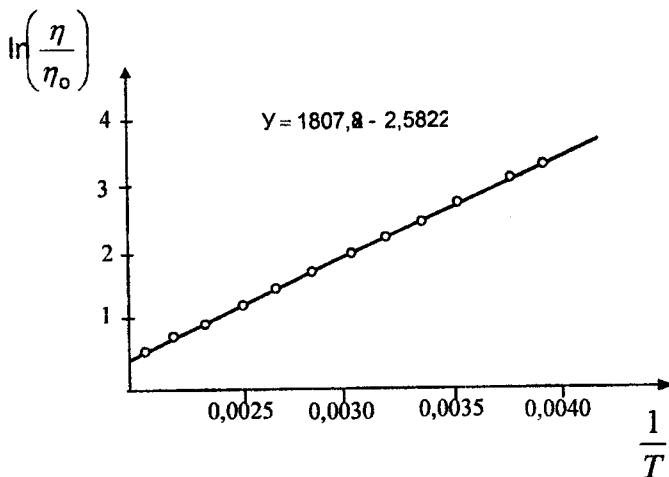
Bir sıra tədqiqatçılar belə hesab etmişlər ki, η_0 - bütün maddələr üçün eyni olub $10^{-4} \text{Pa}\cdot\text{s}$ -yə bərabərdir. Onlar bu nəticəyə ona görə gəlmişlər ki, mayelərin hamısının özlülükləri onların qaynama temperaturuna yaxın temperaturlarda $10^{-4} \text{Pa}\cdot\text{s}$ tərtibindədir.

Lakin qeyd edək ki, əvvəla bütün mayelər üçün η_0 -in ədədi qiymətinin eyni götürülməsi düzgün deyil. Çünki, müxtəlif mayelər (məhlullar) üçün $\eta - \frac{1}{T}$ diaqramında təcrübi nöqtələr

istər Frenkel-Eyrinq, istərsə də Vogel tənliyinə aproksimasiya edildikdə vurğu üçün müxtəlif qiymətlər alınır. Məsələn, təmiz su üçün Frenkel tənliyinə uyğun aproksimasiya nəticəsində $(\eta_0)_{\text{su}} = 0,00211 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, Vogel tənliyinə uyğun aproksimasiya nəticəsində isə $(\eta_0)_{\text{su}} = 0,028 \text{ m}\cdot\text{Pa}\cdot\text{s}$ alınır. Etanolun 20%-li sulu məhlulu üçün bu qiymətlər, uyğun olaraq $(\eta_0)^{\text{Fr}} = 0,00017 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ və $(\eta_0)^{\text{Vog}} = 0,036 \text{ m}\cdot\text{Pa}\cdot\text{s}$, 40%-li sulu məhlul üçün isə $(\eta_0)^{\text{Fr}} = 0,00011 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ və $(\eta_0)^{\text{Vog}} = 0,021$

$mPa \cdot s$ -dir. Burada diqqəti cəlb edən cəhət odur ki, η_0 -in Frenkel tənliyi ilə aproksimasiyadan alınan qiymətləri Taqerin təklif və istifadə etdiyi $0,1 mPa \cdot s$ qiymətindən xeyli kiçikdir, η_0 -in Vogel tənliyi ilə aproksimasiyadan alınmış qiymətləri isə təxminən $0,1 mPa \cdot s$ tərtibindədir və ondan bir az kiçikdirlər. Biz məhz Vogel tənliyinə uyğun aproksimasiyadan alınmış qiymətlərdən istifadə edirik. İkincisi: $\eta - \frac{1}{T}$ əyrisinin

(eksponentin) ordinat oxuna tərəf uzantısının η -oxundan kəsdiyi parça η_0 -dir və bu parçanın nə dərəcədə düzgün tapılması aproksimasiya əyrisinin təcrübi nöqtələrdən nə dərəcədə düzgün keçirilməsindən, başqa sözlə desək, aproksimasiyanın etibarlılıq dərəcəsindən asılıdır. Vogel tənliyinə uyğun aproksimasiya daha etibarlı olduğundan η_0 -in qiyməti üçün məhz η_0^{Vogel} götürülməlidir.



Şəkil IX.6

Beləliklə, $\Delta H=f(T)$, $\Delta S=f(T)$ və η_0 -ədədi qiymətinin məlum olması şərti ilə özlülüyün temperaturdan asılılığından ΔH -i və ΔS -i və daha sonra termodinamik münasibətini köməyi ilə ΔG -ni hesablamaq çox sadə məsələyə çevrilir. Qeyd edək ki, ΔG -ni birbaşa Frenkel-Eyrinq tənliyindən də

$$\Delta G = RT \ln \frac{\eta}{\eta_0} \quad (\text{IX.15})$$

kimi hesablamaq olar.

Yuxarıda deyilənləri təmiz su üçün tətbiq edək. Şəkil IX.6-da təmiz su üçün verilmiş $\ln \frac{\eta}{\eta_0} - 1/T$ asılılığından məlum olur ki,

$$\Delta H = 1807 \cdot K \cdot 8,31 \frac{C}{molK} = 15023 \frac{C}{mol} \approx 15 \frac{C}{mol} \quad (\text{IX.16})$$

$\eta_0 = 0,028 mPa \cdot s$ götürüldükdə $\ln \frac{\eta}{\eta_0} - \frac{1}{T}$ qrafikinin ordinat

oxundan kəsdiyi parçanın 2,5822 olduğunu bilərək

$$\Delta S = 2,5822 \cdot 8,31 \frac{C}{molK} = 21,46 \frac{C}{molK} \quad (20.5)$$

tapırıq. Hər bir temperaturda aktivləşmənin sərbəst enerjisini hesablamaq üçün (IX.15) və ya (IX.16) ifadələrini tətbiq etmək olar (hər iki halda eyni nəticə alınır). Bir neçə müxtəlif temperatur üçün hesablanmış ΔG , ΔH , ΔS -in qiymətləri IX.3 cədvəldə verilmişdir. Bu cədvəldə həm də indiyədək istifadə edilmiş $\eta_0 = 0,1 mPa \cdot s$ qiymətinə və Frenkel tənliyinə uyğun aproksimasiyadan alınan η_0 -a müvafiq ΔG , ΔH , və ΔS -də verilmişdir | 181 |.

Qeyd edək ki, özlü axının aktivləşmə parametrləri məhlulun nə dərəcədə strukturlu olmasına olduqca həssasdırlar. Məsələn, ΔH -məhlulun strukturunun möhkəmliyi, ΔS -isə bu strukturun nə dərəcədə nizamlı olması haqqında informasiya daşıyırlar. Ona görə də mayelərin

özlülüklərinin temperaturdan asılılıqlarını öyrənərkən aktivləşmə parametrlərini müəyyən etməklə və onların dəyişmələrini bilərək bir çox aspektləri açmaq olar.

Cədvəl IX.3

η_0 , mPa·s	TK	293	313	333	353	373
Vogelə görə 0,028	ΔG , C/mol	8725	8202	7802	7466	7175
	ΔH , C/mol	~15000				
	ΔS , C/mol·K	21,46				
Taqrə görə 0,1	ΔG , C/mol	5614	4879	4267	3719	3216
	ΔH , C/mol	~15000				
	ΔS , C/mol·K	32,07				
Frenkelə görə 0,00211	ΔG , C/mol	15014	14920	14945	15042	15181
	ΔH , C/mol	~15000				
	ΔS , C/mol·K	0,2				

Cədvəldə verilmiş nəticələrə əsasən [181], belə bir mülahizə irəli sürmək olar ki, su qızdırılan zaman onun strukturu nə möhkəmlik, nə də nizamlılıq cəhətdən heç bir dəyişikliyə məruz qalmır. Bu öz-özlüyündə doğru olmasa da yada salaq ki, biz suyun sərbəst maye, yəni struktursuz maye olduğunu fərz etmişdik. Ona görə də aydındır ki, strukturu olmayan mayenin hər hansı bir struktur dəyişikliyindən danışmaq olmaz.

Beləliklə, sərbəst mayelər üçün, yəni struktur temperaturu sifra bərabər olan və özlülüklerinin temperaturdan asılılığı Frenkel-Eyrinq düsturu ilə xarakterizə olunan mayelər üçün aktivləşmə parametrlərini təyin etmək olar. Xüsusi halda, biz yuxarıda suyu sərbəst maye kimi qəbul edərək onun üçün aktivləşmə parametrlərini, yəni ΔH , ΔS və ΔG -ni təyin etdik. Əslində isə, məlum olduğu kimi, su müəyyən struktura malikdir və bu struktur ilk növbədə su molekulları arasında mövcud olan hidrogen rabitələri ilə əlaqədardır. Hidrogen rabitəsinin enerjisi molekulların istilik hərəkətinin enerjisi kT ilə müqayisə oluna bildiyindən temperaturun artması ilə əlaqədar olaraq struktur dəyişikliyinə baş verməsi labüddür və bu da öz əksini energetik parametrlərin dəyişməsində tapacaqdır.

§ IX.5. Sərbəst olmayan mayelər üçün aktivləşmə parametrlərinin təyini

Yenidən suyun özlülüğünün temperaturdan asılılığını nəzərdən keçirək. Göründüyü kimi, bu asılılıq düz xətdə nə qədər yaxın olsa da əslində düz xətdə deyil və bu xəttin bucaq əmsalı nöqtədən-nöqtəyə keçdikdə dəyişir. Təcrübi nöqtələrin düzülüşü parabolanın bir hissəsini xatırlatdığından aproksimasiya funksiyasını iki dərəcəli çox hədlili şəkildə axtaraq və bunun üçün ən kiçik kvadratlar metodunu tətbiq edək. Qeyd edək ki, əslində, bizim məqsədimiz hər bir nöqtədə əyriyə çəkilmiş toxunanın bucaq əmsalını tapmaq olduğundan aproksimasiya funksiyasının hansı şəkildə axtarılmasının heç bir əhəmiyyəti yoxdur.

Kompüter vasitəsi ilə asanlıqla tapmaq olar ki, bu təcrübi nöqtələrdən keçən əyriyə uyğun olan funksiya

$$\ln \frac{\eta}{\eta_0} = 490000 \left(\frac{1}{T} \right)^2 - 1253 \frac{1}{T} + 0,8854 \quad (\text{IX.18})$$

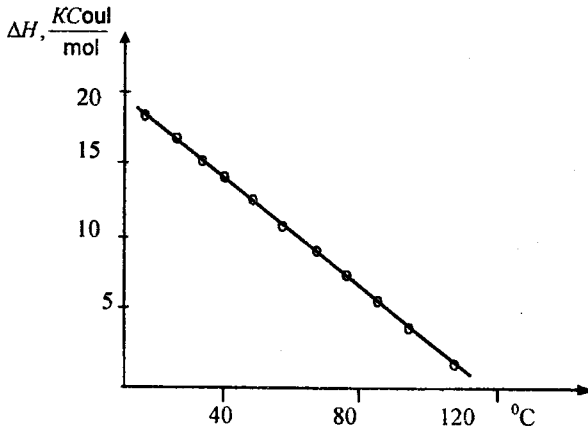
kimidir.

Burada korrelyasiya əmsalı $R^2=0,9999$ -dur. Birinci yaxınlaşmada özlü axının aktivləşmə entalpiyasını (ΔH) universal sabit R dəqiqliyi ilə bu əyriyə çəkilmiş toxunanın bucaq əmsalına bərabər götürsək;

$$\Delta H(T) = - \frac{d \left(\ln \frac{\eta}{\eta_0} \right)}{d \left(\frac{1}{T} \right)} R = \left(980000 \frac{1}{T} - 1253 \right) R \quad (\text{IX.19})$$

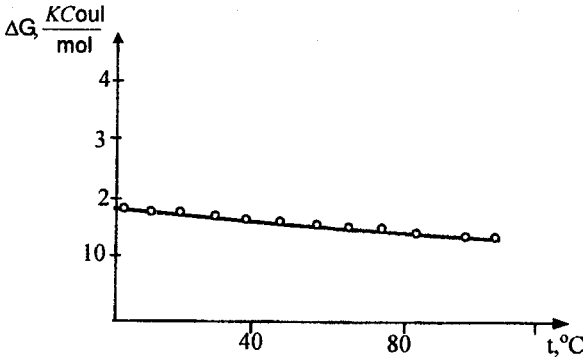
olduğunu bildirir. Bu ifadənin köməyi ilə hər hansı temperaturda ΔH -ı hesablamaq olar. Alınmış nəticələr IX.7 şəklində öz əksini tapmışdır | 181 |.

Göründüyü kimi, sərbəst mayelərdən fərqli olaraq strukturlu mayelərdə ΔH sabit qalmır və temperaturun artması ilə azalır. Bundan əvvəlki paraqrafda qeyd etdiyimiz kimi, burada da η_0 -ın ədədi qiymətinin seçilməsi ΔH -a təsir etmir. ΔS və ΔG -nin qiyməti isə η_0 -ın seçilməsindən asılıdır.



Şəkil IX.7

Sərbəst mayelərdəki kimi, burada da η_0 -ın seçilməsi ancaq ΔS və ΔG -nin ədədi qiymətinə təsir edir, lakin onların temperaturdan asılı olaraq dəyişmə xarakterinə təsir etmir. Ona görə də, ΔS və ΔG -nin temperaturdan IX.8 və IX.9 şəkillərində göstərilən asılılıqları η_0 -ın struktur temperaturunu nəzərə almaqla müəyyən olunmuş $\eta_0=0,028mPa\cdot s$ qiymətinə uyğun tapılmışdır. IX.4 cədvəlində isə bir neçə müxtəlif temperatur üçün aktivləşmə parametrlərinin qiymətləri verilmişdir.



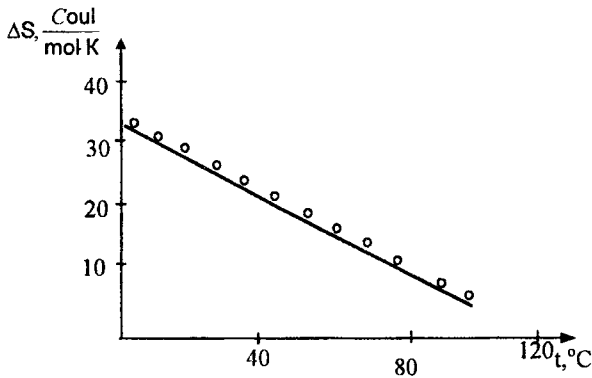
Şəkil IX.8

ΔG (IX.15) düsturunun köməyi ilə ΔS isə ΔG və ΔH -in məlum qiymətlərinə görə $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ düsturuna görə hesablanmışdır | 181 |.

Qrafiklərdən görüldüyü kimi, həm ΔS , həm də ΔH temperaturun artması ilə azalır. Aktivləşmə sərbəst enerjisi də temperaturun artması ilə azalır, lakin onun azalması ΔH və ΔS -in azalmaları ilə müqayisədə zəifdir. Belə ki, temperaturun $0^\circ C$ -dən $100^\circ C$ -yə qədər artımı zamanı ΔH -40%, ΔS -67% azaldığı halda ΔG - təxminən 20% azalır.

η_0 , $mPa \cdot s$	TK	293	313	333	353	373
0,028	ΔG , C/mol	8800	8200	7800	7500	7200
	ΔH , C/mol	17400	15600	14000	12600	11400
	ΔS , C/mol·K	8600	7400	6200	5100	4200

Temperaturun artması ilə aktivləşmə istiliyinin və aktivləşmə entropiyasının azalması, yuxarıda qeyd edildiyi kimi, müvafiq sürətdə, maye strukturunun möhkəmliyinin və nizamının dəyişmə sürətinin azalmasını göstərir.



Şəkil IX.9

Beləliklə, ilk yaxınlaşmada belə nəticəyə gəlmək olar ki, müəyyən daxili struktura malik olan mayelərin müxtəlif temperaturlarda aktivləşmə parametrlərini təyin etmək olar və bu asılılıqların xarakteri belədir ki, ΔH və ΔS temperaturun artması ilə azalır. ΔG isə entalpiya və entropiya təsirlərinin kompensasiyası nəticəsində zəif dəyişir və ya heç dəyişmir.

ŞIX.6. Özlü axının aktivləşmə parametrləri və onların arasında əlaqə

Suya və ya başqa strukturlu mayeyə hər hansı maddə əlavə etdikdə və ya xarici təzyiqli artırıqda onun özlülüyünün temperaturdan asılılığını ifadə edən Frenkel-Eyrinq (IX.2) tənliyindəki ΔG dəyişir ki, bunun da səbəbi həll olan maddənin və ya təzyiqlin təsiri ilə mayenin strukturunda baş verən dəyişikliklərdir. (IX.2) tənliyi özlülüyün temperaturdan asılılığını Vogel tənliyinə nisbətən daha az dəqiqliklə ifadə etsə də, (IX.2) tənliyindəki eksponentüstü kəsrin sürəti ΔG və ya ΔH , (IX.3) tənliyindəki eksponentdəki kəsrin sürəti B-yə nisbətən daha aşkar fiziki mənaya malikdir.

Hesablamalar göstərir ki, təmiz su üçün ΔH və B-nin qiymətləri bir-birindən çox fərqli ($\Delta H=1800K$ və $B=520K$) olmaqdan başqa, onlar arasında əsas fərq həm də ondan ibarətdir ki, hər hansı maddənin suya daxil edilməsi nəticəsində bu kəmiyyətlərin dəyişməsi eyni xarakteri daşımır. Məsələn, etanolun sulu məhlullarında etanolun konsentrasiyası artdıqda ΔH və T_{str} artır, B-isə azalır (cədvəl IX.5).

Ümumiyyətlə, bütün hallarda T_{str} -C və B-C asılılıqları bir-birinə əks xarakterli, yəni absis oxuna paralel müəyyən bir oxa nəzərən güzgü simmetriyasına malik olurlar.

IX.6 cədvəlində aqaroza su sistemi üçün ΔH_{orta} , T_{str} və B kəmiyyətlərinin aqarozanın konsentrasiyasından asılılığı göstərilmişdir. Cədvəldən görüldüyü kimi, T_{str} və ΔH_{orta} kəmiyyətlərinin dəyişmə xarakteri eyni olsa da nisbətən yuxarı temperaturlarda ΔH azalır.

Bir sıra qeyri-üzvi duzların, məsələn, yod sırası duzlarının suyun struktur temperaturuna təsirinin tədqiqi göstərir ki, baxılan bütün temperaturlarda duzun konsentrasiyasından asılı olaraq T_{str} və ΔH_{orta} kəmiyyətlərindən biri artdıqda digəri azalır.

Cədvəl IX.5

$C_1\%$	T_{str}, K	B, K	$\Delta H_{orta}, C/mol$	$T_1=283$ $\Delta H(T_1)$	$T_2=923$ $\Delta H(T_2)$	$T_3=363$ $\Delta H(T_3)$
0	145	520	15000	18243	14284	12027
10	176	430	20000	25070	17289	13487
20	181	460	23200	29494	19799	15221
30	178	515	24900	31395	21409	16594
40	164	640	24800	30072	21956	17722
50	148	760	23800	27857	21589	18061
60	132	875	22500	25628	20856	18002
70	110	1040	21000	23190	149915	17820
80	84	1210	19200	20452	18459	17101
90	47	1470	17000	17530	16704	16100
100	0	1700	14000	14113	14113	14113

Cədvəl IX.6

$C_1\%$	T_{str}, K	B, K	$\Delta H_{orta}, C/mol$	$T_1=293$ $\Delta H(T_1)$	$T_2=323$ $\Delta H(T_2)$	$T_3=353$ $\Delta H(T_3)$
0	145	520	15000	17000	14280	12490
0,01	140	598	15500	18200	15480	13650
0,03	160	450	15300	18150	15680	12510
0,07	220	180	16500	24100	14710	10540
0,10	253	71	17500	31660	12560	7350
0,12	268	37	20000	42230	10600	5300

Deməli, belə nəticəyə gəlmək olur ki, Vogel düsturundakı B parametri ilə T_{str} kəmiyyətinin dəyişməsi həmişə əks xarakterli T_{str} və ΔH kəmiyyətlərinin dəyişməsi xarakteri ilə müxtəlif ola bilər.

B parametrinin hər hansı fiziki kəmiyyətlə (və ya kəmiyyətlərlə) əlaqəsini Frenkel-Eyrinq tənliyindən alınmış (IX.3) ifadəsində, sağ tərəfdəki törəmənin Vogel tənliyindən

hesablanması ilə müəyyənləşdirmək olar: Doğrudan da, Vogel tənliyindən

$$\ln \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{B}{T - T_{str}} \quad (\text{IX.20})$$

olduğunu taparaq, $\frac{1}{T}$ -yə görə törəmə alsaq;

$$\Delta H = R \cdot \frac{d\left(\ln \frac{\eta}{\eta_0}\right)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{BRT^2}{(T - T_{str})^2} \quad (\text{IX.21})$$

və ya

$$B = \gamma^2 \frac{\Delta H}{R} \quad (\text{IX.22})$$

alarıq. Burada

$$\gamma = \gamma(T_1, T_{str}) = 1 - \frac{T_{str}}{T} \quad (\text{IX.23})$$

temperaturdan və verilmiş mayenin struktur temperaturundan asılı olan vuruğudur. (IX.23)-dən göründüyü kimi, $T_{str}=0$ olduqda, yəni sərbəst mayelər üçün $\gamma=1$ olur və bu halda B elə R vuruğu dəqiqliyi ilə ΔH -a bərabər olur. Müəyyən struktura malik olan mayelər üçün struktur temperaturuna yaxın temperaturlarda ($T \cong T_{str}$) isə $\gamma \cong 0$ olur ki, bu da $\Delta H \rightarrow \infty$, yəni sonsuz möhkəm strukturun yaranması deməkdir.

(IX.21) düsturuna əsasən strukturlu mayenin aktivləşmə istiliyini və daha sonra digər aktivləşmə parametrlərini də hesablamaq olar. Cədvəl IX.7-də (IX.21) düsturu ilə hesablanmış (ΔH_{hes}) və müqayisə üçün cədvəl IX.6-dan götürülmüş (ΔH_{qraf}) aktivləşmə istilikləri verilmişdir.

Cədvəl IX.7

T, K	293	313	333	353	373
$\Delta H_{\text{hes}}, \text{C/mol}$	17500	15500	13900	12800	11800
$\Delta H_{\text{graf}}, \text{C/mol}$	17400	15600	14000	12600	11400

Bu cədvəldən göründüyü kimi, hər iki üsulla demək olar ki, eyni nəticə alınmışdır.

Analoji üsulla özlü axının aktivləşmə sərbəst enerjisini (ΔG) də hesablamaq olar.

Doğrudan da, sərbəst enerjini hesablamaq üçün indiyədək istifadə etdiyimiz (IX.15) düsturunda $\ln \frac{\eta}{\eta_0}$ ifadəsi üçün Vogel

tənliyindən $\frac{B}{T - T_{str}}$ olduğunu nəzərə alsaq, həmin düsturu

$$\Delta G = \frac{RBT}{T - T_{str}} \quad (\text{IX.24})$$

və ya

$$B = \gamma \frac{\Delta G}{R} \quad (\text{IX.25})$$

kimi də yazıb, hesablama aparmaq olar. ΔH üçün olduğu kimi, burada da hər iki üsulla hesablanmış qiymətlər eyni olur.

(IX.22) və (IX.25) düsturlarının müqayisəsindən

$$\Delta G = \gamma \cdot \Delta H \quad (\text{IX.26})$$

yazmaq olar. Bu ifadəni $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ düsturunda yerinə yazsaq

$$T_{str} = T \frac{T \cdot \Delta S}{\Delta H} \quad (\text{IX.27})$$

ala bilərik. Bu düsturdan göründüyü kimi, mayenin (məhlulun) struktur temperaturu sistemin entropiya ilə (struktur)la bağlı enerji dəyişməsinin ($T\Delta S$), aktivləşmə enerjisinin (istiliyinin)

hansı hissəsini təşkil etməsi ilə müəyyənləşir və $\Delta S=0$ olduqda $T_{str}=0$ olur. Bu da o, deməkdir ki, heç bir “struktur olmayan” mayenin özlü axınının aktivləşmə enerjisi yalnız sərbəst enerjiden ibarətdir, yəni molekulun aktivləşməsi üçün mayenin strukturlaşması zamanı strukturla bağlı əlavə enerji sərf olunmur.

Beləliklə, gördük ki, mayenin struktur temperaturu özlü axının aktivləşmə parametrləri ilə müəyyən əlaqəsi olan kəmiyyətdir. Bununla yanaşı struktur temperaturu ilə aktivləşmə parametrləri arasında müəyyən fərq də vardır, yəni əlavə strukturlaşmanı müxtəlif aspektlərdə xarakterizə edirlər. Belə ki, struktur temperaturu temperaturdan asılı olmayıb, verilmiş konsentrasiyalı məhlulu (və ya verilmiş mayeni) xarakterizə edir. Aktivləşmə parametrləri isə məhlulun konsentrasiyasından (və mayedən) asılı olmaqla yanaşı, həm də, yuxarıda gördüyümüz kimi, temperaturdan asılıdır. Aydınır ki, mayelərin struktur temperaturun artması ilə dəyişir və bu baxımdan ΔH -in və ya ΔG -nin temperaturdan asılı olmasının normal, T_{str} -un isə temperaturdan asılı olmasının qeyri-adi görünməsi üçün yada salmaq ki, fiktiv kəmiyyət olan T_{str} verilmiş temperaturdakı strukturunu xarakterizə edən kəmiyyət olmayıb, verilmiş tərkibə malik olan sistemin struktur göstəricisidir. Hər hansı maddə tərəfindən bu göstəricinin artması və ya azalması həmin maddənin mayenin strukturunun necə dəyişməsi haqqında informasiya ola bilər.

Qeyd edək ki, suda həll olan maddənin təbiətindən asılı olaraq müxtəlif hallarda məhlulun özlülüyü və ya özlü axınının aktivləşmə enerjisi T_{str} -la eyni və ya əks xarakterdə dəyişə bilər. Aparılan tədqiqatlar belə bir nəticəyə gəlməyə əsas verir ki, bu 3 kəmiyyətdən, məhz struktur temperaturu mayenin (məhlulun) daxili strukturlaşmasını düzgün əks etdirir.

§ IX.7. Bir sıra maddələrin suda məhlullarının struktur temperaturlarının tədqiqi

a) Qeyri-üzvi maddələrin təsirlə suyun strukturunun dəyişməsi.

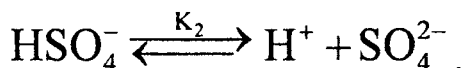
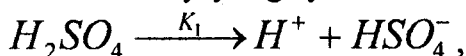
Tədqiq olunmuş |195| qeyri-üzvi turşuların (HCl, HNO₃, H₂SO₄) sulu məhlullarının struktur temperaturunun konsentrasiyadan asılılığı şəkil IX.10-də göstərilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi struktur temperaturunun qiymətini xlorid turşusu 20 % konsentrasiyaya (196 K-nə), nitrat turşusu isə 8 % konsentrasiyaya (160 K-nə) qədər artırır, konsentrasiyanın sonrakı artımında isə struktur temperaturunun qiymətinin azalması müşahidə olunur. Sulfat turşusunun suda həll edilməsi isə struktur temperaturunun qiymətinin kəskin azalmasına səbəb olur. Belə ki, sulfat turşusunun artıq 10 %-li sulu məhlulunun struktur temperaturu 0 K-dir. Turşuların struktur temperaturunun konsentrasiyadan asılılığının tədqiqi göstərir ki, 20 %-li xlorid turşusunun struktur temperaturu (196 K) suyun struktur temperaturundan (146 K) böyük, 20 %-li nitrat turşusunun struktur temperaturu (147 K) suyun struktur temperaturuna təqribən bərabər, 5 %-li sulfat turşusunun struktur temperaturu (73 K) isə suyun struktur temperaturundan kiçikdir.

Alınan nəticələr göstərir ki, turşular quruluş və təbiətindən asılı olaraq suyun strukturuna müxtəlif cür təsir edirlər. Xlorid turşusunun kiçik konsentrasiyalarda suyu strukturlaşdırmasını, turşunun suda dissosiasiyası nəticəsində yaranmış xlor və hidrogen ionlarının təsiri ilə məhlulda olan «sərbəst» su molekullarının sayının azalması və məhlulun hidrogen rabitəsi hesabına yaranmış strukturun suyun strukturuna nisbətən bir az da kvazikristallik struktura yaxınlaşması ilə izah etmək olar. Belə ki, xlor ionu kiçik hidratlaşma enerjisinə ($\Delta E = -340,5 \text{ kC/mol}$) |181| malik olduğundan yuxarıdakı mülahizələrə uyğun olaraq əvvəlcə

əsasən «sərbəst» su molekulları ilə hidrat təbəqəsi yaradaraq məhlulun strukturlaşmış hissəsini artırır. Eyni sözləri hidrogen ionu üçün də demək olar. Hidrogen ionu su molekulu ilə birləşərək hidroksonium (H_3O^+) ionu əmələ gətirir. Hidroksonium ionunun hidratlaşma enerjisi $\Delta E = -460 \text{ kC/mol}$ -dur. Görünür 20 % konsentrasiyada artıq «sərbəst» su molekullarının sayı tükənir və məhlul öz mümkün kvazikristallik strukturunu alır. HCl-in konsentrasiyasının sonrakı artımı isə suyun strukturunun tədricən dağılmasına səbəb olur.

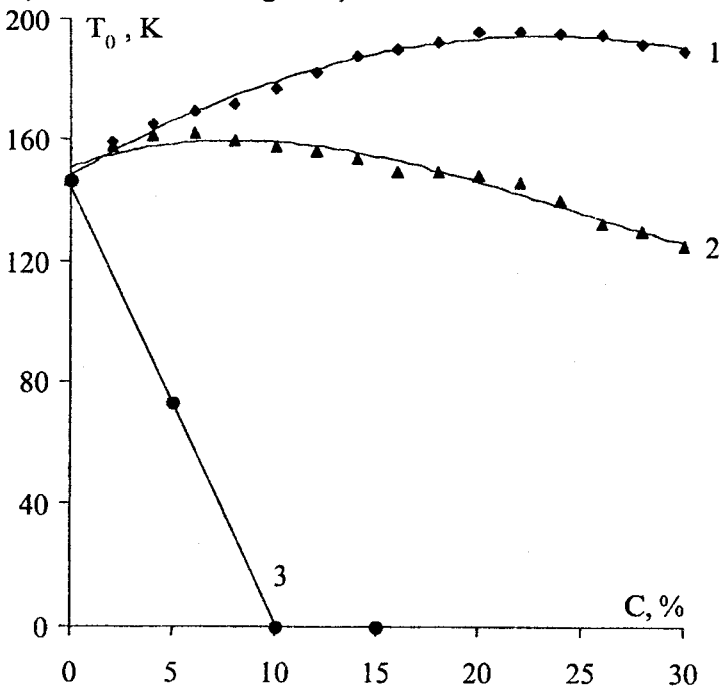
Nitrat turşusunun suyun strukturuna təsiri xlorid turşusuna bənzədiyindən onu analogi izah etmək olar. Lakin hidrogen rabitəsi əmələ gətirmək nöqtəyi nəzərdən NO_3^- ionunun ölçüsü Cl^- ionuna nisbətən böyük olduğundan müqayisədə NO_3^- ionu müəyyən fəza çətinliyi yaradır. Buna görə də HCl-ə nisbətən HNO_3 elə kiçik konsentrasiyalardan (8 %) suyun strukturuna dağıdıcı təsir göstərir.

Şəkil IX.10-dan görünür ki, sulfat turşusu göstərilən turşuların içərisində çox güclü dağıdıcı xassəyə malik olması ilə fərqlənir. H_2SO_4 -ün suyun strukturuna belə güclü təsirini aşağıdakı kimi fərz etmək olar: H_2SO_4 iki əsaslı turşu olduğundan pilləli dissosasiyaya uğrayır |181|:



Burada $K_1 \rightarrow \infty$, $K_2 = 1,7 \cdot 10^{-2}$ dissosasiya sabitləridir. Göründüyü kimi ikinci mərhələ dönəndir. Mühtidə HSO_4^- ionlarının olması onların öz aralarında hidrogen rabitələri hesabına iri assosiatların yaranmasına gətirir. Bu assosiatların həm fəza ölçüsü, həm də hidratlaşma enerjisi |181| böyük olduğundan suyun fəza torunun dağılmasına səbəb olur. Oxşar

dağıdıcı təsiri SO_4^{2-} ionu üçün də ehtimal etmək olar. Belə ki, SO_4^{2-} ionunun da fəza ölçüsü və hidratlaşma enerjisi ($\Delta E = -1108 \text{ kC/mol}$) $|181|$ böyükdür. Lakin sonralar görəcəyimiz $CdSO_4$ duzunun H_2SO_4 -lə müqayisədə suyun strukturuna dağıdıcı təsiri o qədər də kəskin deyil. Ona görə də ehtimal etmək olar ki, sulfat turşusunun suyun strukturunu belə güclü dağıtmasına səbəb əsasən HSO_4^- ionlarının birləşməsindən əmələ gəlmiş assosiatlardır.



Şəkil IX.10. Qeyri-üzvi turşuların sulu məhlullarının struktur temperaturunun konsentrasiyadan asılılığı
1-HCl; 2-HNO₃; 3-H₂SO₄

b) Hallogenidlərin suyun strukturuna təsiri

Hallogenidlərin suyun strukturuna təsirini müəyyənləşdirmək məqsədi ilə bir sıra xloridlərin, bromidlərin və yodidlərin struktur temperaturunun konsentrasiyadan asılılığı tədqiq edilmişdir [196].

Xloridlərin (LiCl, NaCl, CsCl, MnCl₂, FeCl₃) sulu məhlullarının struktur temperaturunun konsentrasiyadan asılılığı şəkil IX.11-də göstərilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi CsCl suyu strukturlaşdırır, LiCl və NaCl demək olar ki, suyun strukturuna təsir etmir. MnCl₂ 15 % konsentrasiyaya qədər suyun strukturuna təsir etmir, konsentrasiyanın sonrakı artımında isə onun strukturunu tədricən dağıdır. FeCl₃-in suya daxil edilməsi isə elə ilk konsentrasiyalardan suyun strukturunun dağılmasına səbəb olur. Alınmış nəticələri aşağıdakı kimi izah etmək olar:

Məlumdur ki, xloridlər dissosiasiyaya uğrayaraq kationa və Cl⁻ anionuna parçalanırlar. Yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi xlor ionu kiçik hidratlaşma enerjisinə ($\Delta E = -340,5 \text{ kC/mol}$) [181] malik olduğundan o, əvvəlcə yalnız «sərbəst» su molekullarını öz ətrafında toplamaqla məhlulun strukturlaşmış hissəsini artırır. Eyni sözləri Cs⁺ ionu üçün də demək olar. Belə ki, Cs⁺ ionunun hidratlaşma enerjisi $\Delta E = -287 \text{ kC/mol}$ -dur [181]. Buna görə də CsCl suya strukturlaşdırıcı təsir göstərir.

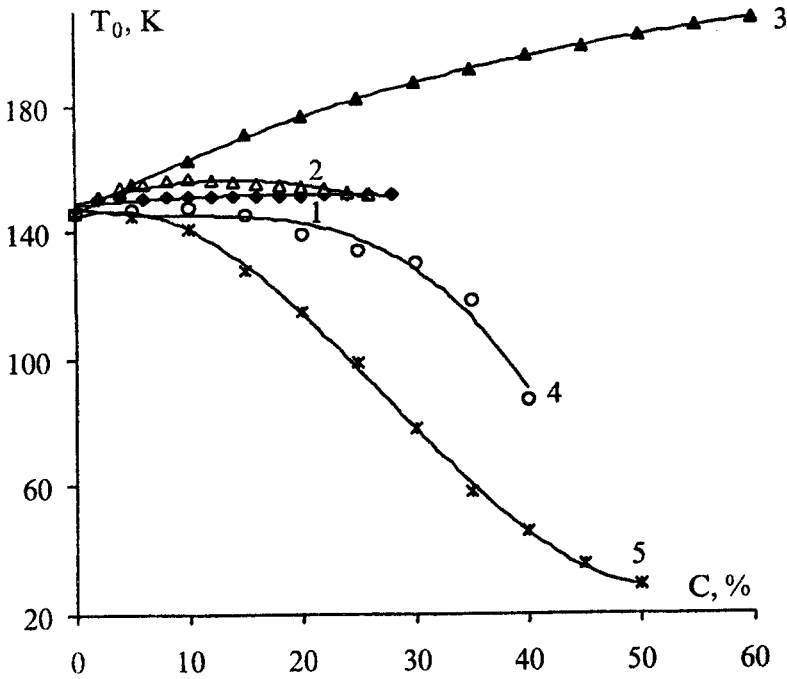
Li⁺ və Na⁺ ionlarının hidratlaşma enerjiləri (uyğun olaraq $\Delta E = -509,4 \text{ kC/mol}$, $\Delta E = -404,1 \text{ kC/mol}$) [181] Cs⁺ ionunun hidratlaşma enerjisi ilə müqayisədə nisbətən çox olduğundan onlar, bir tərəfdən «sərbəst» su molekullarını öz ətrafında toplamaqla məhlulun strukturlaşmış hissəsini artırırlarsa da, digər tərəfdən tora daxil olan molekullarla da hidrat təbəqəsi əmələ gətirərək suyun strukturunun dağılmasında iştirak edirlər. Ehtimal etmək olar ki, LiCl və

NaCl-i əmələ gətirən ionların suya strukturlaşdırıcı və dağıdıcı təsirləri bir-birini kompensasiya etdiyindən suyun strukturu yekunda bir o qədər də dəyişmir. Ədəbiyyat mənbələrinə |181| istinad edərək qeyd etmək olar ki, Na^+ və Cl^- ionlarının təsirlə suyun strukturunun dəyişməsinə xarakterizə edən entropiya dəyişməsi demək olar ki, sıfıra bərabərdir. Yəni bu ionların ətrafında su molekullarının hərəkəti təmiz suda olana yaxındır. Həmçinin məhlulların İQ-spektrinin tədqiqinə əsasən də göstərilmişdir ki, NaCl suyun strukturunu dəyişdirmir. Göründüyü kimi bu bizim aldığımız nəticələrlə üst-üstə düşür.

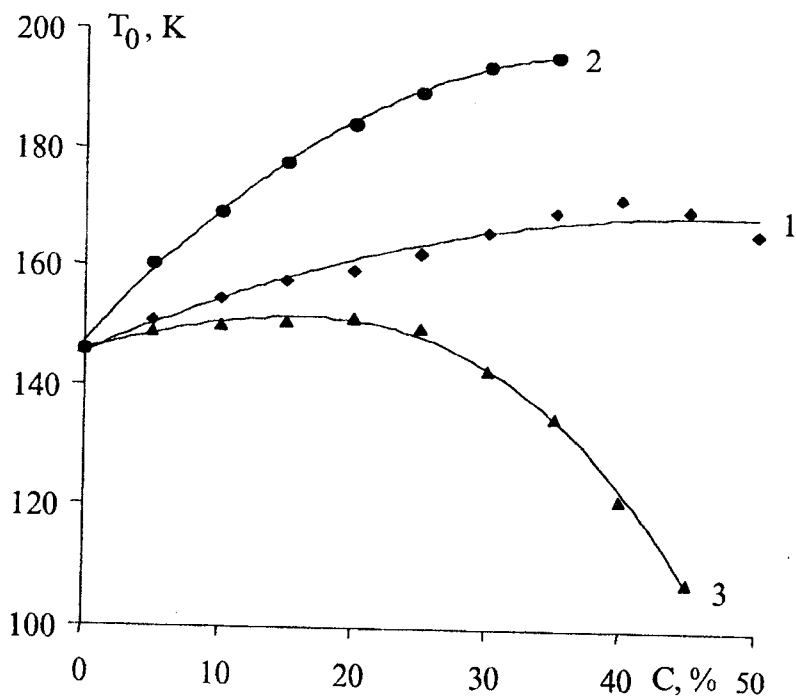
MnCl_2 -in 15 % konsentrasiyaya qədər suyun strukturuna təsir etməməsinə LiCl və NaCl-in təsirinə uyğun olaraq izah etmək olar. Belə ki, görünür kiçik konsentrasiyalarda bu ionların suya strukturlaşdırıcı və dağıdıcı təsirləri bir-birini kompensasiya edir. Mn^{2+} ionu böyük hidratlaşma enerjisində ($\Delta E = -1821 \text{ kC/mol}$) |181| malik olduğundan onun miqdarının sonrakı artımı suyun strukturunun tədricən dağılmasına səbəb olur.

Göründüyü kimi FeCl_3 suyun strukturunu dağıdır. Bu nəticəni Fe^{3+} ionunun hidratlaşma enerjisinin ($\Delta E = -4351,8 \text{ kC/mol}$) |181| böyük olması ilə izah etmək olar. Belə ki, Fe^{3+} ionunun hidratlaşma enerjisi çox böyük olduğundan o, elə ilk konsentrasiyalardan su molekulları arasındakı hidrogen rabitələrini qıraraq onun strukturunu dağıdır.

Bromidlərin (LiBr, KBr, MgBr_2) sulu məhlullarının struktur temperaturunun konsentrasiyadan asılılığı şəkil IX.12-də göstərilmişdir. Şəkillərdən göründüyü kimi, LiBr və KBr suyu strukturlaşdırır, MgBr_2 isə 25 % konsentrasiyaya qədər demək olar ki, suyun strukturuna təsir etmir, bu konsentrasiyadan sonra isə tədricən suyun strukturunu dağıdır.



Şəkil IX.11. Xloridlərin sulu məhlullarının struktur temperaturunun konsentrasiyadan asılılığı
 1-LiCl; 2-NaCl; 3-CsCl; 4-MnCl₂; 5-FeCl₃



Şəkil IX.12. Bromidlərin sulu məhlullarının struktur temperaturunun konsentrasiyadan asılılığı
 1-LiBr; 2-KBr; 3-MgBr₂

Bu nəticələri də yuxarıdakı mülahizələrə uyğun olaraq izah etmək olar. Belə ki, Br^- ionu kiçik hidratlaşma enerjisinə ($\Delta E = -314,5 \text{ kC/mol}$) |181| malik olduğundan «sərbəst» su molekulları ilə hidrat təbəqəsi yaradaraq məhlulun strukturlaşmış hissəsini artırır. K^+ ionu Li^+ ionuna nisbətən kiçik hidratlaşma enerjisinə (uyğun olaraq $\Delta E = -330,4 \text{ kC/mol}$, $\Delta E = -509,4 \text{ kC/mol}$) |181| malik olduğundan müvafiq olaraq suyu daha çox strukturlaşdırır.

MgBr_2 -in suyun strukturuna təsirini MnCl_2 -ə uyğun izah etmək olar. Belə ki, Mg^{2+} ionu böyük hidratlaşma enerjisinə ($\Delta E = -1882,7 \text{ kC/mol}$) |181| malikdir. Görünür 25 % konsentrasiyaya qədər ionların «dağıdıcı» və «strukturlaşdırıcı» təsirləri bir-birini kompensasiya edir və onların miqdarının artması ilə suyun strukturu tədricən dağılmağa başlayır.

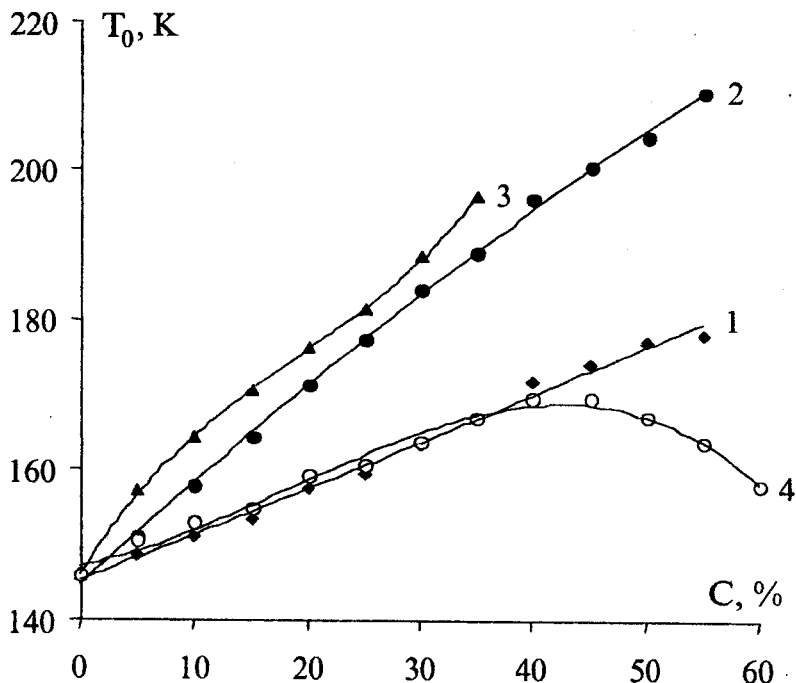
Yodidlərin (LiI , KI , CsI , BaI_2) sulu məhlullarının struktur temperaturunun konsentrasiyadan asılılığı şəkil IX.14-də göstərilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi LiI , KI və CsI baxılan konsentrasiya intervalında suyu strukturlaşdırır. Bu duzları strukturlaşdırıcı təsirinə görə aşağıdakı ardıcılıqla düzmək olar:



Bu isə hidratlaşma dərəcəsinin artması ardıcılığına |181| və həmçinin Qofmeyster sırasına |181| uyğundur. Bu nəticələri də yuxarıdakı mülahizələrə analogi izah etmək olar. Belə ki, Γ ionunun hidratlaşma enerjisi ($\Delta E = -279,1 \text{ kC/mol}$) |181| kiçik olduğundan o, suya «strukturlaşdırıcı» təsir göstərir və bu təsir kationların hidratlaşma enerjilərinin artmasına uyğun olaraq nisbətən zəifləyir.

Şəkil IX.13-dən görüldüyü kimi BaI_2 40 % konsentrasiyaya qədər strukturlaşdırıcı, sonra isə struktur dağıdıcı təsir göstərir. Ba^{2+} ionunun hidratlaşma enerjisi $\Delta E = -1288,6 \text{ kC/mol}$ -dur |181|. Görünür 40 %

konsentrasiyaya qədər ionların «strukturlaşdırıcı» təsiri «dağıdıcı» təsirinə nisbətən üstünlük təşkil edir. Məhlulda onların miqdarının sonrakı artması isə suyun mövcud strukturunun tədricən dağılmasına səbəb olur.



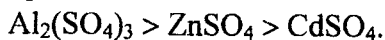
Şəkil IX.13. Yodidlərin sulu məhlullarının struktur temperaturunun konsentrasiyadan asılılığı
1-LiI; 2-KI; 3-CsI; 4-BaI₂

v) Sulfatların suyun strukturuna təsiri

Yuxarıda göstərildi ki, LiI, KI və CsI-in sulu məhlullarının struktur temperaturuna görə düzülüşü Qofmeyster sırasına uyğun gəlir. Həmçinin qeyd edək ki, bir çox tədqiqatlarda |181| ionların suyun strukturuna təsir ardıcılığının Qofmeyster sırası ilə üst-üstə düşməsi göstərilmişdir |197|.

İonların struktur temperaturuna görə düzülüşü ilə Qofmeyster sırasına uyğun düzülüşünü bir daha müqayisə etmək məqsədi ilə bəzi sulfatların ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, ZnSO_4 , CdSO_4) suyun strukturuna təsiri öyrənilmişdir |197|.

Nəticələr göstərir ki, tədqiq olunan sulfatların hamısı suyun strukturunu dağıdırlar, lakin onların dağıdıcı təsirləri müxtəlifdir. Sulfatları suyun strukturuna dağıdıcı təsirinə görə aşağıdakı ardıcılıqla düzmək olar:



Göründüyü kimi bu düzülüş Qofmeyster |181| sırasına uyğun gəlir.

Əvvəlki paragraflarda qeyd etdiyimiz kimi güclü hidratlaşan ionlar su molekulları arasındakı hidrogen rabitələrini qıraraq onun strukturunu dağıdırlar. Tədqiq olunan sulfatların anionu və kationları böyük hidratlaşma enerjisinə |181| malik olduğundan su molekullarını öz ətrafında toplayaraq onun strukturuna dağıdıcı təsir göstərirlər. Kationların (Al^{3+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}) hidratlaşma enerjilərinin (uyğun olaraq $\Delta E = -4603,7 \text{ kC/mol}$, $\Delta E = -2007,4 \text{ kC/mol}$, $\Delta E = -1779,6 \text{ kC/mol}$) |181| azalmasına müvafiq olaraq suyun strukturuna dağıdıcı təsir də qanunauyğun surətdə azalır.

q) Asetat turşusunun suyun strukturuna təsiri

Asetat turşusunun sulu məhlullarının struktur temperaturunun konsentrasiyadan asılılığı şəkil IX.14-də göstərilmişdir [198]. Şəkildən görüldüyü kimi asetat turşusunun konsentrasiyasının artması ilə T_0 parametrinin qiyməti azalır. Struktur göstəricisi kimi T_0 parametrinin azalması onu göstərir ki, turşu və su molekulları arasında qarşılıqlı təsir nəticəsində suda qismən hidrogen rabitələrinin sayı azalır, sərbəst su molekulları əmələ gəlir, yəni asetat turşusu suyun ilkin mövcud strukturunu dağdır.

Struktur temperaturuna əsasən alınmış nəticələri İQ-spektroskopiya metoduna əsasən alınmış nəticələr ilə müqayisə etmək üçün asetat turşusunun 20 %, 40 %, 60 %, 80 %-li sulu məhlullarının İQ-spektrləri tədqiq edilmişdir (şəkil IX.15).

Valent rəqsinin sürüşməsi ilə hidrogen rabitəsinin enerjisi arasında İoqansen tərəfindən [181] aşağıdakı ifadə təklif olunmuşdur:

$$-E_H = \frac{18 \Delta \nu}{720 + \Delta \nu} \quad (\text{IX.28})$$

Burada, $\Delta \nu = \nu_0 - \nu$ olub, ν - bağlı OH valent rabitəsinin rəqs tezliyi, ν_0 - isə izolə edilmiş OH valent rabitəsinin rəqs tezliyidir. Ədəbiyyat mənbələrinə [140, 163] istinad edərək göstərmək olar ki, su üçün $\nu_0 = 7062 \text{ sm}^{-1}$.

İoqansen həmçinin hidrogen rabitəsinin uzunluğunu (R_H) hesablamaq üçün də ifadə vermişdir:

$$R_H = 2,44 \cdot (-E_H)^{-0.2} \quad (\text{IX.29})$$

Qeyd edək ki, (IX.28) və (IX.29) İoqansen ifadələri ilə təyin olunan hidrogen rabitəsinin enerjisinin və uzunluğunun

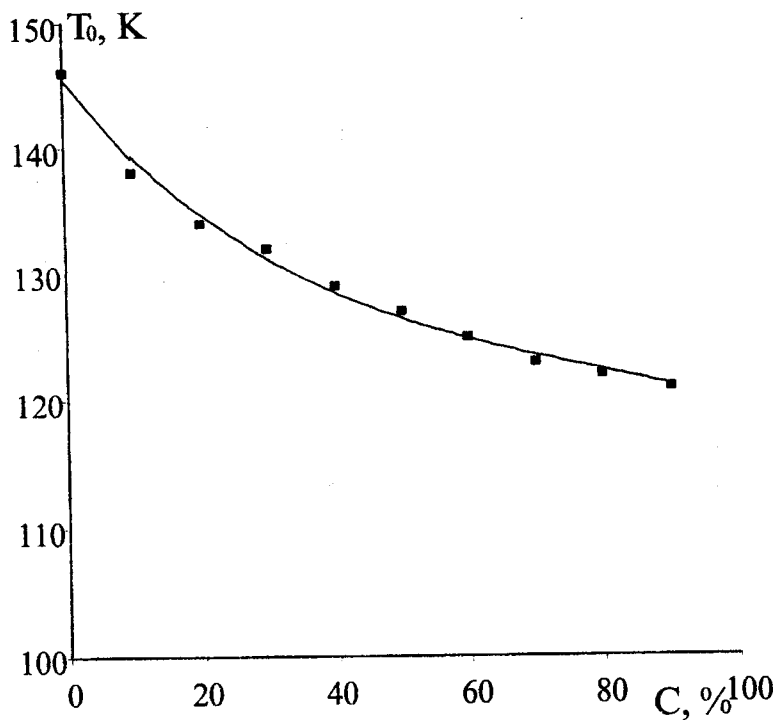
vahidi müvafiq olaraq kkal/mol-a və E-ə uyğundur. Sulu məhlullarda OH qruplarının valent rəqslərinin tezliyininin əsas tezliklər oblastında tədqiqi, maye suda İQ-şüaların güclü udulması üzündən çətinləşir. Buna görə də sulu məhlulların İQ-spektrləri əsasən oberton oblastında ($7300-5000\text{cm}^{-1}$) təyin edilir $|181|$. Buna görə də asetat turşusunun sulu məhlulunun İQ-spektrləri oberton oblastında çəkilmişdir. Asetat turşusunun İQ-spektrinin suyun İQ-spektrindən kifayət qədər fərqlənməsi təbii ki, turşunun suyun strukturunu dəyişdirməsinin nəticəsidir. Məhlulların İQ-spektrinin tədqiqinə əsasən baxılmış konsentrasiyalarda su molekulları arasındakı hidrogen rabitəsinin enerjisi və uzunluğu hesablanmışdır (cədvəl IX.8).

Cədvəl IX.8

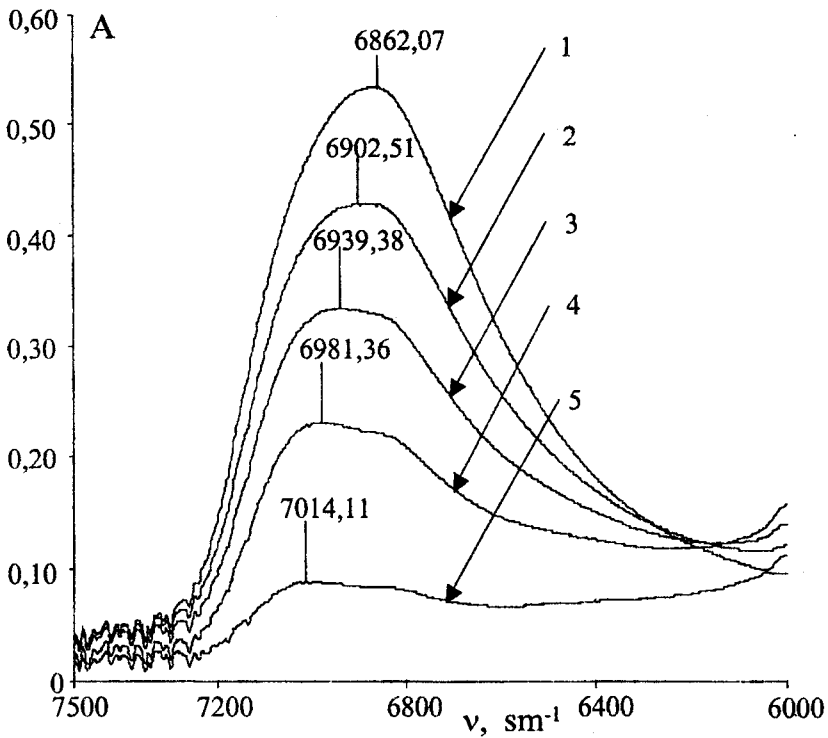
Asetat turşusunun sulu məhlulunun müxtəlif konsentrasiyalarda struktur temperaturu, məhlulda su molekullarıarasındakı hidrogen rabitəsinin enerjisi və uzunluğu

Adı	C, %	T ₀ , K	E _H , kC/mol	R _H ·10 ¹⁰ , m
Asetat turşusu	20	134	13,8	1,93
	40	131	10,9	2,01
	60	126	7,5	2,17
	80	122	4,6	2,38

Cədvəl IX.8-dən görüldüyü kimi, asetat turşusunun konsentrasiyası artdıqca məhlulda su molekulları arasındakı hidrogen rabitəsinin enerjisi azalır, uzunluğu isə artır. Deməli, suda asetat turşusunun miqdarı artdıqca suyun strukturunu müvafiq olaraq dağılır.



Şəkil IX.14. Asetat turşusunun sulu məhlulunun struktur temperaturunun konsentrasiyadan asılılığı.



Şəkil IX.15. Asetat turşusunun sulu məhlulunun müxtəlif konsentrasiyalarda İQ-spektri.
1-su; 2-20%; 3-40%; 4-60%; 5-80%.

d) Su, etanol-su və NaCl-su sistemlərinə karbamid və tiokarbamidin təsiri

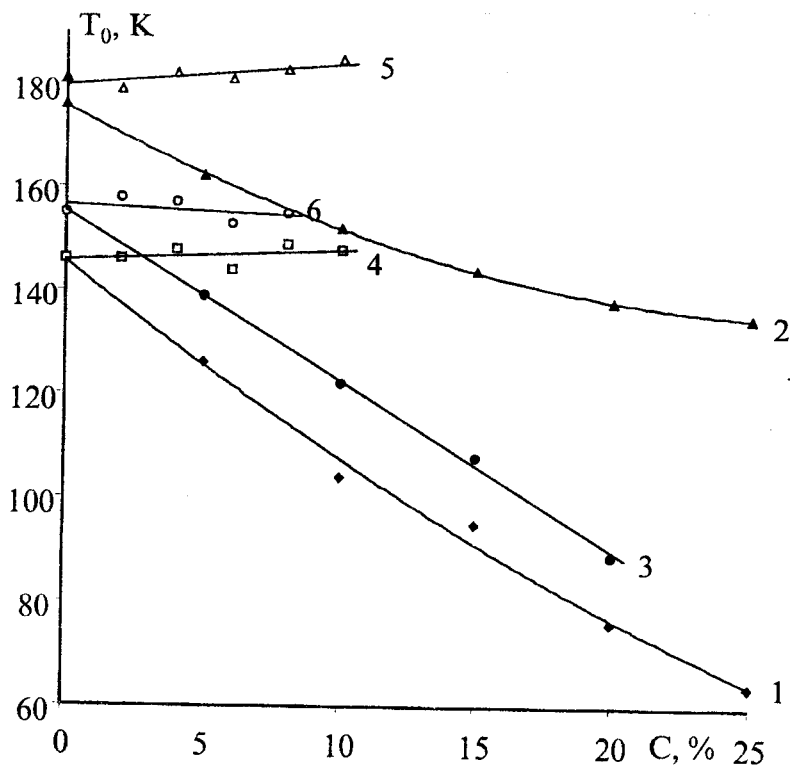
Suyun strukturuna güclü təsir edən üzvi maddələrin tipik nümayəndəsi olaraq karbamidi göstərmək olar. Qeyd edək ki, karbamid bir çox birləşmələrin suda həll olmasını artırır və hidrofob təsirləri zəiflədir [181]. Həmçinin o, güclü zülal denaturasiya etdirici xassəyə də malikdir. Ultrasəs və termik ölçülərin nəticələrinin analizi göstərir ki, karbamid suyun strukturunu dağıdır. Digər tədqiqatlarda da karbamidin suyun strukturuna dağıdıcı təsir göstərməsi təsdiq olunmuşdur.

Lakin karbamid uzun illərdir ki, bir çox tədqiqatların obyektinə olmuşdursa da onun suyun strukturunu dağıtma mexanizmi öyrənilməmişdir. Bunu öyrənmək üçün karbamid tiokarbamidlə paralel olaraq tədqiq edilmişdir [199].

Karbamidin və tiokarbamidin sulu məhlullarının struktur temperaturunun konsentrasiyadan asılılığı şəkil IX.16-də göstərilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi karbamidin konsentrasiyasının artması ilə T_0 parametrlərinin qiyməti azalır. Bu isə ədəbiyyada olan nəticələrə uyğun olaraq suyun strukturunun dağılmasını, yəni hidrogen rabitələrinin qırılmasını göstərir. Karbamiddən fərqli olaraq, tiokarbamidin hətta müxtəlif konsentrasiyalarında belə sulu məhlulun struktur temperaturunun qiyməti dəyişmir. Bu isə onu göstərir ki, tiokarbamid suyun strukturuna təsir etmir.

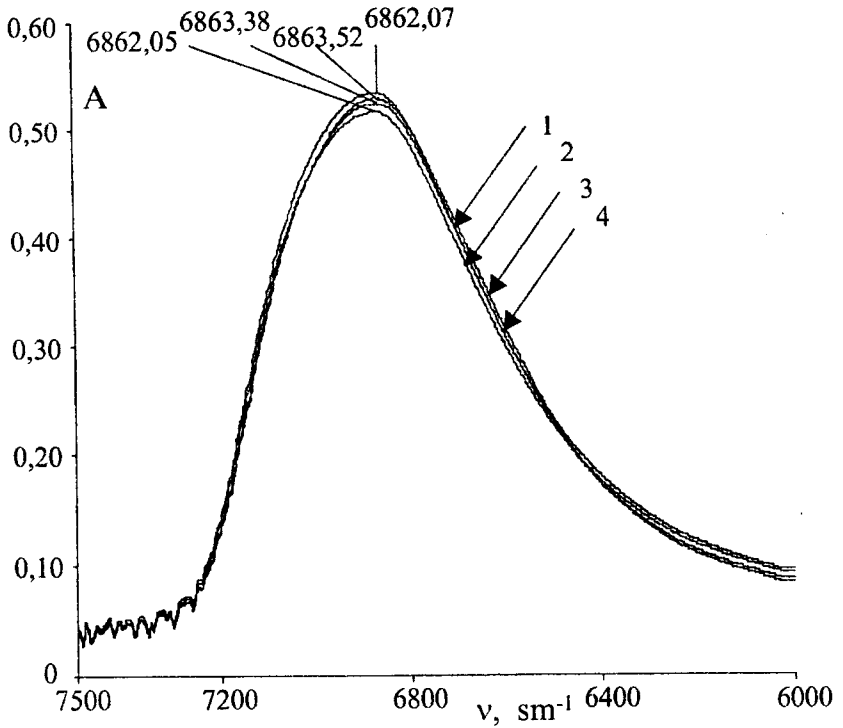
Alınmış nəticələr [199] İQ-spektroskopiya metodu ilə də təsdiq olunur. Belə ki, tiokarbamidin sulu məhlulunun müxtəlif konsentrasiyalarda İQ-spektrləri şəkil IX.17-də göstərilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi tiokarbamidin sulu məhlulunun İQ-spektrinin konsentrasiyadan asılı olaraq nə forması nə də tezliyi dəyişmir. Sözsüz ki, tiokarbamidin sulu məhlulunun konsentrasiyadan asılı olaraq İQ-spektrinin formasının və tezliyinin dəyişməməsi onun suyun strukturunu dəyişdirməməsi ilə əlaqədardır. Tiokarbamid-su sistemlərinin baxılmış konsentrasiyalarda İQ-spektrlərinin tədqiqinə əsasən

məhlulda su molekulları arasındakı hidrogen rabitəsinin enerjisi və uzunluğu hesablanmış və cədvəl IX.9-da göstərilmişdir.



Şəkil IX.16. Amidlərin və onların müxtəlif qarışıqlarının sulu məhlullarının struktur temperaturunun konsentrasiyadan asılılığı.

1-karbamid; 2-10% etanol+karbamid; 3-5%NaCl +karbamid; 4-tiokarbamid; 5-20%etanol+tiokarbamid; 6-5%NaCl+tiokarbamid.



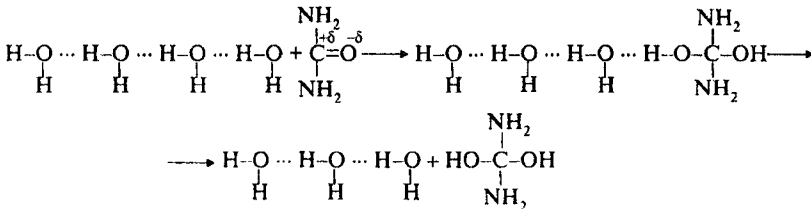
Şəkil IX.17. Tiokarbamidin sulu məhlulunun müxtəlif konsentrasiyalarda İQ-spektri.
1-su; 2-2%; 3-6 %; 4-10 %.

Müxtəlif konsentrasiyalı tiokarbamid-su sistemlərinin struktur temperaturu, məhlulda su molekulları arasındakı hidrogen rabitəsinin enerjisi və uzunluğu

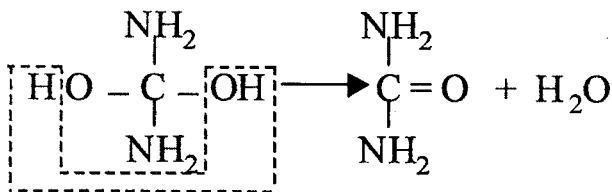
Adları	C, %	T ₀ , K	E _H , kC/mol	R _H ·10 ¹⁰ , m
Tiokarba mid	2	146	16,3	1,86
	6	144	16,3	1,86
	10	147	16,3	1,86

Cədvəl IX.9-dan görüldüyü kimi, suda tiokarbamidin miqdarının artması su molekulları arasındakı hidrogen rabitəsinin enerjisinə və uzunluğuna təsir etmir. Bu isə həm struktur temperaturu ilə alınmış nəticələrə uyğun gəlir.

İndi də karbamidin suyun strukturuna təsir mexanizmini aydınlaşdıraraq. Beləliklə aldığımız nəticələr bizə karbamidin suyun strukturuna təsirini aşağıdakı mexanizm üzrə təsəvvür etməyə imkan verir:



Alınmış karbamidin aralıq məhsulu diol, adi şəraitdə yaşaya bilmədiyi üçün o, yenidən ilkin məhsul karbamidə və su molekuluna parçalanır:

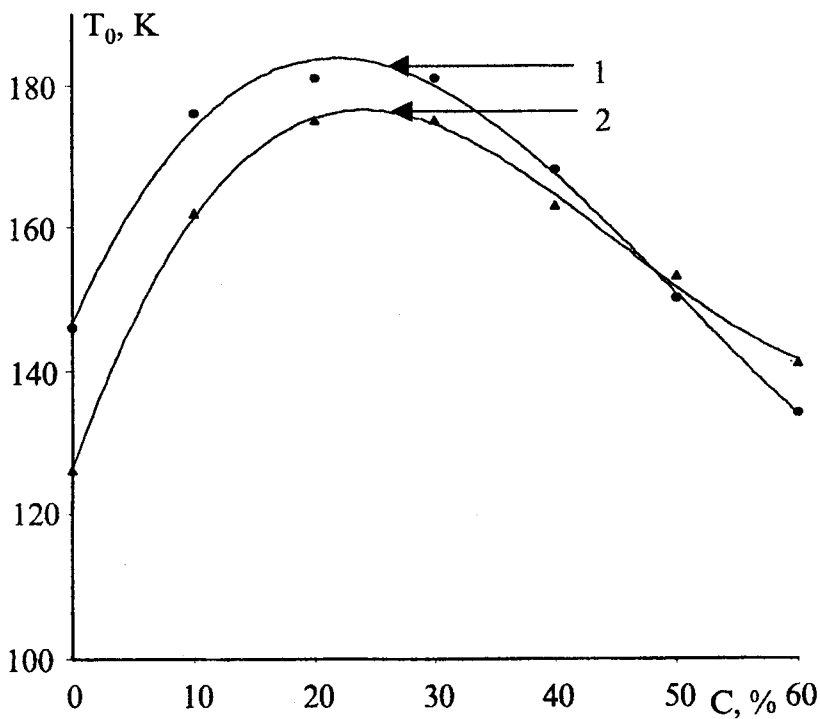


Göstərilən proses zəncirvari qaydada təkrarlanaraq suyun strukturunun dağılmasına səbəb olur.

Karbamiddən fərqli olaraq, tiokarbamidə polyar karbonil qrupu olmadığından, o, su molekulları ilə hidrogen rabitəsi əmələ gətirmək qabiliyyətinə malik deyil. Belə ki, karbon və kükürd atomlarının elektromənfililiyi praktiki olaraq eyni olduğundan C-S rabitəsi qeyri polyardır və S atomu O atomundan fərqli olaraq hidrogen rabitəsində iştirak edə bilmir. Buna görə də o, suyun strukturuna təsir etmir.

Karbamid və tiokarbamidin təsirini bir daha müqayisə etmək üçün onların su-spirit və su-duz sistemlərinə təsirinə də baxılmışdır. Bu məqsədlə, 10 % etanol + karbamid, 20 % etanol + tiokarbamid, 5 % karbamid + etanol, 5% NaCl + karbamid, 5% NaCl + tiokarbamid sistemlərinin sulu məhlullarının struktur temperaturunun konsentrasiyadan asılılığına baxılmışdır (şəkil IX.16, IX.18).

Şəkillərdən görünür ki, karbamid və tiokarbamidin baxılan sistemlərə təsiri, onların təmiz suyun strukturuna göstərdikləri təsire tam anolojiyədir.



Şəkil IX.18 Etanol və etanol-karbamid qarışıqlarının sulu məhlullarının struktur temperaturunun konsentrasiyadan asılılığı.
1-etanol; 2-5%karbamid+etanol.

ƏDƏBİYYAT

1. Franks F. and Mathias S.F., eds. Biophysics of Water. – Wiley. Chichester, 1982, -400p.
2. Drost – Hansen W. and Clegg J., eds, Cell – Associated Water, - Academic, New York, 1979, -223p.
3. Bell P.T. States of Water in Biological Systems. Czyobology, 1983, v.20, №3, p.324-334.
4. Габуда С.П. Связанная вода. Факты и гипотезы – Новосибирск: Наука, 1982. -157с.
5. Состояние и роль воды в биологических объектах. Сб.статей. –М.: Наука, 1967, -155 с.
6. Давид Р. Введения в биофизику. – М.: Мир, 1982, с.7-32.
7. Грин Д., Голдсберг Р. Молекулярные аспекты жизни. М.: Мир, 1968, с.18-37.
8. Сент-Дерди А. Введение в субмолекулярную биологию. –М.: Наука, 1964, с.90-102.
9. Сехлену В. Химия, физика и математика жизни. – Бухарест: Научное издательство, 1967, с.93-100.
10. Stillinger F.H. Water revisited. – Science, 1980, v.209, № 4455, p.451-457.
11. Синюков В.В. Структура одноатомных жидкостей. –М.: Наук, 1976, с.116-248.
12. Frank H.S. Wen Wen Yang III. Ion-Solvent interaction. Structural aspects of Ion-Solvent Interaction in aqueous solutions. Dis. Farad. Soc. 1957-1958, № 24-25, pr 133-140.
13. Бернал Дж., Фаулер Р. Структура воды и водных растворов. – Усп.физ.наук, 1934, т.14 с.586-644.
14. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. – М.: Из-во АН СССР, 1957, с.285.

15. Hall L. The origin of ultrasonic absorption in Water, Phys.ReV., 1948, v.73, № 4, p.775-781.
16. Гуриков Ю.В. О механизме самодиффузии в воде. – Журн. Структурной химии 1964, т.5, № 1, стр. 188-192.
17. Михайлов И.Г., Сырников Ю.П. О влиянии ионов на структуру воды. – Журн. структурной химии, 1960, т.1, с.12-27.
18. Давид Р. Введение в биофизику. – М: Мир, 1982, с.33-46.
19. П.Эткинс. Физическая химия, т.2, издательство «Мир», Москва, 1980, стр.302-306.
20. Nemethy G. The structure of water and the thermodynamic properties of aqueous solutions Annali dell Instituto Superiore di Sanita, Itali, Rome, 1970, p.492-497.
21. Ben-Naim A. Hydrophobic interaction. – New-York; Plenum Press, 1980, p.1-6.
22. Tanford ch. The Hydrophobic Effect: Formation of micelles and biological membranes. – New-York: Wiley – Interscience, 1973, p.4-11.
23. Измайлова В.Н., Ребиндер П.А. Структурообразования в белковых системах. – М.: Наука, 1974, с.7-19.
24. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов спектролитов. – М.: Химия, 1968, с.50-116.
25. Эрден-Груз Т. Явление переноса в водных растворах. – М.: Мир, 1976, с.149-163.
26. Шербаков В.А. ЯМР исследования гидратации ионов в водных растворах. – Ж. Структ. химии, 1961, т.2, № 4, с.484-517.

27. Hindman J.C. Nuclear Magnetic resonance effects in Aqueous electrolytes, - *Y.Chem. Phys.*, 1962, v.36, № 4, p.1000-1015.
28. Хиппел П., Шлейх Т. Влияние нейтральных солей на структуру и конформационную стабильность макромолекул в растворе – в кн.: структура и стабильность биологических макромолекул. М.: Мир, 1973, с.320-480.
29. Самойлов О.Я. Общие вопросы теории гидратации ионов в водных растворах. – В сб. «Состояние воды в биологических объектах. М.: Наука, 1967, с.31-41.
30. Zaslavsky B.Yu., Miheeva L.M., Rogozhin S.V. Parametrization of hydrophobic properties of aqueous polymeric biphasic systems. – *Chromatogr.*, 1981. v.212, № 1, p. 13-22.
31. Wang P.H., Lien E.J. Effects of different buffer species on partition coefficients of drugs in Quantitative structure – activity relationships. – *J Pharm. Sci.*, 1980, v.69, № 5, p.662-668.
32. Melander W., Horvath C. Salt effects on hydrophobic interaction in precipitation and chromatography of proteins: an interpretation of the lyotropic series, - *Arch. Biochem. Biophys.*, 1977, v.183, № 1, p.200-215.
33. Bull H.B., Breese K. Protein solubility and the lyotropic series of ions. – *Arch Biochem. Biophys.*, 1980, v.202, № 1, p.116-120.
34. Uhlig H.H. The Solubility of Gases Surface Tension. *J. Phys. Chem.*, 1937, vol. 41, № 9, p.1215-1225.
35. Абрамзон А.А. О факторах, определяющих распределения между несмешивающимися фазами ЖПХ, 1965, т.38, № 11, с.2597-2599.

36. Wetlaufer D.B., Malik S.K., Stoller L., Coffin R.L. Croup participation salts. Model Studies. – J.Am.chem.soc., 1964, v.86, p.508-514.
37. Nozaki Y., Tanford C. The solubility of amino acids and related compounds in aqueous urea solutions. – J.Biol.chem., 1963, v.238, Nr. 12, p.4074-4081.
38. Ueberreiter K. Change of water structure by, solvents and polymers. Part 3: Acetone, pyridine, dioxane, dimethylformamide, dimetilsulfoxide, urea, glucose, ribose-dextran, polyvinilpyrrolidone, polyaerylamide, polyaerylic acil, polyethylenl glycol and gelatine. – Colloid polym. Sci, 1982, 260, Nr.1, p.37-45.
39. Бернал Дж., Фаулер Р. Структура воды и ионных растворов. – УФН, 1934, т.14, с. 586-644.
40. Блюменфельд Л.А. Проблемы биологической физики. – М.: Наука, 1974, с.71-127.
41. Шульц Г., Ширмер Р. Принципы структурной организации белков. – М.: Мир, 1962, с.38-58.
42. Zaslavsky B.Yu., Mestechkina N.M., Miheeva L.M., Rogozhin S.V. Measurment of relative hydrophobicity of amino acid side-chains by partition in aqueous two-phase polymeric system: hydrophobicity scale for houpolar and ionogenic side-chaius. – Y.Chromatogr., 1982, 240, Nr.1, p.21-28.
43. Low P.S., Somero G.N. Activation volumes in enzymic catalysis thies sources and modification by low – molecular – weight solutes. – Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1975, v.72, Nr.8, p.3014-3018.
44. Low P.S., Somero G.N. Protein hydration changes during catalysis: a new mechanism of enzymic rete-haucement and ion activation inhibition of catalysis, - pros. Nat. Acad. Sci. USA, 1975, v.72, Nr 9, p.3305-3309.

45. Chothis C., Janin J. Principles of protein-protein recognition. – *Nature*, 1975, v. 256, Nr. 3, p.705-710.
46. Aksyonov S.J. Water as a regulator in biological systems, - *studis biophys.*, 1981, v.84, Nr.1, p.37-38.
47. Zaslavsky B.Yu., Mestechkina N.M., Rogozhin S.V. Characteristics of protein-aqueous medium interactions measured by partition in aqueous ficoll-dextran biphasic system. – *J.Chromatog.*, 1983, v.260, Nr.2, p.329-336.
48. Zaslavsky B.Yu., Mestechkina N.M., Rogozhin S.V. Relative hydrophobicity of human serum proteins as measured by partition in aqueous two-polymer phase systems. – *Biochem. Biophys., Acts*, 1979, v/579, p. 463-465.
49. Hladky S.B. The effect of stizzing on the flux of carriers into black lipid membranes. – *Biochem. Biophys. Acta*, 1973, v.230, Nr. 2, p.261-269.
50. Левин С.В. Структурные изменения клеточных мембран. – Л.: Наука, 1976, с.9-12.
51. Gerson D.F. Interfacial free energies and the control of the positioning and aggregation on membrane proteins. – *Buophy. J.*, 1982, v.37, Nr.1, p.145-147.
52. Zaslavsky B.Yu., Ossipov N.N., Lisichkin A.Yu., Davidovich Yu.A., Rogozhin S.V., Action of surface-active substances on biological membranes *Colloid polymer Sci.*, 1979, v.257, Nr.4, p.953-958.
53. Helenius A., Simond K., Solubilization of membranes by detergents *Buochim. Biophys. Akta*, 1975, v.415, № 1, p.27-79.
54. Zaslavsky B.Yu., Borovskaya A.A., Rogozhin S.V. Effekt of lipid composition on hydrophobic propeties of liposomes. – *Mol. Cell. Bichem.*, 1984, v.60, Nr.2, p.131-136.
55. Davis B.D., Tai P.S. The mechanism of protein across membranes. – *Nature*, 1980, v.283, Nr. 5, p.433-438.

56. Van Heijne G. On the hydrophobic nature of signal sequences. – *Eur. J. Biochem.*, 1981, v.116, Nr.2, p. 419-422.
57. Engelman D.M., Steitz T.A. The spontaneous insertion of proteins into and across membranes: the helical hairpin hypothesis. – *Cell*, 1981, v.23, Nr.2, p.411-422.
58. Segrest J.P., Feldman R.J. Membrane proteins: amino acid sequence and membrane penetration. – *J. Mol. Biol.*, 1974, v.87, Nr. 4, p.853-858.
59. Segrest J.P., Feldman R.J. Amphipathic helices and plasma lipoproteins: A computer study. – *Biopolymers*, 1977, v.6, Nr.9, p.2053-2056.
60. Волькенштейн М.В. Молекулярная биофизика. – М.: Наука, 1975, с. 589-595.
61. Rekker R.F. The hydrophobic fragmental constant: Its pervivation and Application. A means characterizing membrane systems. – Amsterdam: Elstvier, 1977.
62. Ребиндер П.А. Гидрофильность и гидрофобность. – В кн.: Краткая химическая энциклопедия, 1961, т.1, с.937-938.
63. Хенч К. Об использования количественных состояний структура – активность при конструирования лекарств. – *Хим. Фарм.журн.*, 1980 т.14, № 10, с.15-30.
64. Martin Y.C. Advances in the methodolgy of Quantitative drug Design in drug Design, vol. 8/ed. E.J. Ariens, - New-York: Acad. Press, 1979, p.1-72.
65. Hansch C., Dunn W.J. III linear relationships between lipophilic character and biological activity of drugs, - *J. Pharm. Sci.*, 1972, v.61, Nr.1, p.1-18.
66. Hansch C. Quantitative structure-activiti relationships in drug desigh, v. 1/ed. E.J.Arens, - New-York: Acad. Press. 1971, p.271-342.

67. Нижний С.В., Эйпштейн Н.А. Количественная соотношения «химическая структура – биологическая активность». – Усп. Химии, 1978, т.47, № 4, с.739-772.
68. Hansch C. Recent Advances in Biochemucal QSAR in correlation Analysis in Cheistry/ eds. N.B.Charman, I. Chorter. – New-York: plenom press, 1978, p.397-438.
69. Penniston I.T., Beckett L., Bentey D.L., Hanch C. Passive permeation of organuc components through biological tissue: a non steady-state theory. – Mol.Pharmacol., 1959, v/5, Nr. 2, p. 333-341.
70. Flynn G.L., Yalkowsky S.H., Weiner N.D. General influence of physico-chemical properties of drug-receptor combination. – I.Pharm. Sci., 1974, v.63, Nr.2, p. 300-304.
71. Farland I.W. Mc. On the parabolic relationships between drug potenen and hydrofobicity. – Med. Chem., 1970, v.13, Nr.6, p. 2292-1196.
72. France R. General equations for the binding of homologous series of hydrofohobic substances to proteins and their importance for the analysis of the mechanism of bindind and bilogical activites. – Stud Biophys., 1970, v.24/25, Nr.1, p.195-198.
73. Hyde R.M. Relationships between the biological and physiochemical properties of series of coupouhds. – I. Med. Chem., 1975, v.18, Nr.3, p.231-233.
74. Higuchi T., Davis S.S. Thermodynamic analysis of structure – activity relationships of drugs: prediction of optimal stucture. – I.Pharm. Sci., 1970, v.59, Nr.10, p.1376-1384.
75. Tanford C. The hydrofobic effect and the organization of living matter. – Science, 1978, v.200, Nr.4345, p.1012-1018.

76. Berendsen H.J.C., Migchelsen C. Hydration structure of collagen and influence of salts. – Fed. Pruc., 1966, v.25, Nr.8, p.998-1002.
77. Hoeve C.A.Y., Karivaya S.R. on the structure of Water absorbed in collagen. – J.Phys. Chem., 1976, v.80, Nr. 7, p.745-749.
78. Westover C.J., Dresden M.H. Collagen hydration pulsed nuclear magnetic resonance studies of structural transition. – Biochim. Biophys. Acta, 1978, v.365, Nr.2, p.389-399.
79. Shaw M., Sohy A. diffusion colfficient measument by the stop-flow methodin a 5% collagen g. - Biophys, J., 1981, v.34, Nr.3, p.375-381.
80. Beal P.T. The water of life. – The science, 1981, Nr.1, p.6-29.
81. Civan M.M. Shporer M. Pulsed magnetic resonance study of $^{17}O_8$, 2D_1 , 1H_1 of water in frog striated muscle. –Biophys. J., 1975, v.15, Nr.3, p. 229-306.
82. Hezlewood C.F., Chang D.C., Nichols B.L., Woessner D.E. Nuclear magnetic resonance transverse relaxation times of water protons in skeletal muscle. Biophys. J., 1974, v.14, Nr.5, p. 584-606.
83. Belagy J. Water structure in striated muscle by spin labelling technique. – Acta Biochem. Biophys. Acad. Sci. Hunda, 1975, v.10, Nr.1-2, p.63-70.
84. Knight V.A., Wiggins P.M. A possible rolefor water in performance of cellular work. II Measurments of scattering of light by actomyosin. – Bioenerg., 1979, v.6, Nr.1, 135-146.
85. Wiggins P.A, Knijht V.A. A possible role for water in the ptrformance of cellular work. III. ATP-ase induced increases in the microviscosity of water in suspensions

- of sarcoplasmic reticulum vesicles and actomyosin. – Bioelectrochem. Bioenerg., 1979, v.6, Nr.3, p.323-335.
86. Rustgi S.N., Peemoeller H., Thompson R.T., Kydon D.W., Pintar M.M. A study of molecular dynamics and freezing phase transition in tissues by proton spin – relaxation. – Biophys. J., 1978, v.22, Nr.5, p. 449-452.
 87. Bratton C.B., Hopkins A.Z., Weinberg I.W. Nuclear magnetic resonance studies of living muscle. – Science, 1965, v.147, Nr. 9662, p.738-741.
 88. Chang D.C., Harlewood C.F., Niocols B.L., Rorschach H.D. Implications of diffusion coefficient for the structure of cellular water. – Anu. N.Y. Acad. Sci., 1973, v.204, Nr.2, p.434-443.
 89. Finch E.D., Harmon J.F., Muller B.H. Pulsed NMR measurement of the diffusion constant of water in muscle. – Arch. Biochem. Biophys., 1971, v.147, Nr.2, p. 299-310.
 90. Аксенов С.И. Характеристика состояния воды в биологических системах с помощью различных физических методов. – Биофизика, 1977, т.22, № 3, с.923.
 91. Андроникашвили Е.Л., Мревлишвили Г.М. Исследования состояния воды во нулевых тканях калориметрическим методом. – ДАН СССР, 1968, т.183, № 2, с.463-465.
 92. Аксенов С.И., Харчук О.А. О состоянии воды в растворах белков и вирусов. - В сб. Связанная вода а дисперсных системах. М.: Издательство МГУ, 1977, вып.4, с.110-137.
 93. Пименов Г.Г., Ибрагимов Ч.И., Масимов Э.А. Изучение различных состояний воды в системе агароид-вода методом ЯМР. – ДАН Азерб.ССР, 1979, т. XXXV, № 11, с.37-42.

94. Пименов Г.Г., Ибрагимов Ч.И., Масимов Э.А. – Подвижность молекул связанной воды в системе агароид-вода при низких температурах. – ДАН Азерб.ССР, 1980, т.ХХХVI, № 1, с.36-40.
95. Пименов Г.Г., Ибрагимов Ч.И., Масимов Э.А., Скирда В.Д. – Изучение поступательной подвижности в растворах и гелях полисахаридов. – III Всесоюзная конференция по растворам ВМС, Свердловск, 1982, с.68.
96. Масимов Э.А. Исследование ширины линии протонов воды в системе агароза-вода методом ЯМР. – Изв. АН Азерб.ССР, 1977, № 4, с.93-95.
97. Zimmerman I.R. Brittin W.E. Nuclear magnetic resonanse studies in multiple phase systems: Lifetime of a water molecule in an absorbency phase of silicagel. – Y.Phys.Chem., 1957, v.61, Nr. 10, p.1328-1333.
98. Cooper R.L., Chang D.B., Young A.C., Martin C.J., Jonson B.A. Restricted diffusion in biological systems: Experiment. – Biophys. J., 1974, v.14, Nr.2, p.161-177.
99. Beal P.T., Asch B.B., Chang D.C., Medina D., Harlewood C.F. Distiuction of normal, preneoplastic and neoplastic mouse mamary primary cell cultured by water NMR relaxation times. – J. Nat cancer Inst., 1980, v.64, Nr.2, p.335-338.
100. Damadion R. Tumer detection by nuclear magnetic rezonance. – Science, 1971, v.171, Nr.3976, p.1151-1153.
101. Damadian R., Goldsmith M. Mikoffl. NMR in cancer. XVI Fonar image of the live human body. – Physiol. Chem. Phys, 1977, v.9, Nr.1, p.97-100.
102. Андрокашвили Э.Л., Мревлишвили Г.М., Привалов П.Л. Калориметрические исследования состояния тканевой воды. – В сб. Состояния и роль

- воды в биологических системах. М.: Наука, 1967, с.92-95.
103. Сидорова А.И., Корнев И.Н., Моисеева П.Л., Халоумов А.Н. Исследование состояния тканевой воды методом ИК спектроскопии. – В сб. Состояния и роль воды в биологических системах. М.: Наука, 1967, с 75-87.
 104. Edsall J.T., Jr: Neurath H., Balley K. The proteins, v.1, part B, Academic press Inc. New York (1953).
 105. Einstein A. Investigation of the theory of the Brownian Movements Dover Publication, Inc. New York, 1956.
 106. Taggart A.F., Elements of ore Dressing, p.246, Y. Wiely and Sons, Ins., New York, 1951.
 107. Gaudin A.M., Flotation, Mcbraw – Hill Book Co., Inc. New York, 1957.
 108. Donnan F.G., Z. Elektrochem, 17, 572, 1911.
 109. Tiselius A., Kolloid Z., 59, 306, 1932.
 110. Албертсон П.О. Разделение клеточных частиц и макромолекул. – М.: Мир, 1974.
 111. Albertson P.A. Partion between polymer phases. – I. Chromatogr., 1978, v.159, Nr.1, p.111-112.
 112. Fisher D. The separation of cells and organelles by partitioning in two polymer aqueous phases. – Bioshem. J., 1981, v.196, Nr.1, p.1-10.
 113. Zaslavsky B.Yu. Miheeva L.M., Mestechkina N.M., Roqozhin S.V. Physico-chemical factors govering partition behaviour of solutes and particles in aqueous polymeric biphasic systems. II Effect of ionic composition on the hydration properties of the phases. I. Chromatogr., 1982, v.253, Nr.2, p.149-158.
 114. Zaslavsky B.Yu., Mischeeva L.M., Rogorhin S.V. Relative hydrophobicity of surface of erythrocytes

- from different species as measured by partition in aqueous two polymer phase systems. – *Biochem. Biophys. Acta*, 1979, v.588, Nr.1, p.89-101.
115. Михеева Л.М. Исследование аналитических возможностей метода распределения в водных полимерных двухфазных системах, канд.дис., М: 1983, ИНЭОС АН СССР.
116. Zaslavsky B.Yu., Mischeeva L.M., Mestechkina N.M., Schyukina L.G., Chlenov M.A., Kudrjashov L.J., Rogozhin S.V. Use of solute partition for comparative characterization of several aqueous biphasic polymeric systems. – *J. Chromatog.*, 1980, v.202, Nr 1, p.63-73.
117. Михеева Л.М., Заславский Б.Ю., Рогожин С.В. Применение метода распределения в двухфазных полимерных системах в аналитических целях. – *Жур. физ. хим.*, 1979, т.53, № 4, с.828-839.
118. Zaslavsky B.Yu., Mischeeva L.M., Mestechkina N.M., Pogorelov V.M., Rogozhin S.V. General rule of partition behaviour of cells and soluble substances in aqueous two-phase polymer systems. *FEBS lett.*, 1978, v.94, Nr.1, p.77-80.
119. Zaslavsky B.Yu., Mestechkina N.M., Mischeeva L.M., Rogozhin S.V., Bakalkin G. Yu., Korobov N.V., Chiehenkov O.M. Correlation of hydrophobic character of opioid peptides with their biological activity measured in various bioassay systems. – *Biochem. Pharmacol.*, 1982, v.31, Nr.23, p.3757-3762.
120. Миргород Ю.А. Ассоциация в водных растворах органических и неорганических электролитов в связи с проблемой гидрофобного взаимодействия. – *Ж. физ. хим.*, 1982, т.56, № 4, с. 863-866.
121. Местечкина Н.М. Исследования относительной гидрофобности пептидно-белковых

соединений методом распределения в водных полимерных двухфазных системах. – канд.дис., М.: 1984, ИНЭОС АН СССР.

122. Davis S.S., Higuchi T., Rytting Y.H. – Determination of thermodynamics of the methylene group in solution of drug molecules. – J.Pharm. pharmacol., 1972, v.24 suppl., p. 30R-46P.
123. Davis S.S., Higuchi T., Rytting Y.H. Determination of thermodynamics of functional groups in solutions of drug molecules. – In Advances in pharmaceutical science, v.4/ed. H.S. Bean. – London, etc.: Press, 1974, p.73-261.
124. Cratin P.D. Partitioning at the liquid-liquid interface. – Ind. Eng. Chem., 1968, v.60, Nr.9, p.14-19.
125. Smith R., Tanford C. Hydrophobicity of long chain N-alkyl carboxylic acids, as measured by – their distribution between heptane and aqueous solution. Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1973, v.70, Nr.2, p.289-293.
126. Leo A., Hansch C. Linear free-energy relationships between partitioning solvent systems. - Org. chem., 1971, v.36, Nr. 11, p.1539-1544.
127. Collander K. The partition of organic compounds between higher alcohols and water. – Acta. Chem. Scand., 1951, v.5, Nr.5, p.774-780.
128. Harris S.M., Higuchi T., Rytting Y.H., Thermodynamic group contribution from ion pair extraction equilibria for use in the prediction of partition coefficients. Correlation of surface area with group Contributions, Phys. Chem., 1973, v.77, Nr.22, p.2694-2703.
129. Lindman B., Wennerstrom H. Micelles – Amphiphile Aggregation in Aqueous Solution, Amsterdam, Vollen sotrano 1979, p.86.

130. Образование мицелл. – В кн.: К.Шипода, Т.Нанигава, Б.Тамамуен, Т.Исемура «Коллоидные поверхностью – активные вещества. М.: Мир, 1966, с.9-117.
131. Miyagishi S. The micelle formation of alkylammoniumcholide in 1 – propanol – water and acetone – water mixtures. – Bull. Chem.Soc. Yapan, 1975, v.48, Nr.8, p.2349-2352.
132. Schick M.Y., Acfas S.M., Eirich F.R. Michellar structure of non-ionic detergents. – Y.Phys. Chem., 1962, v.66, Nr.7, p.1326-1333.
133. Tadros T.F. The interaction of cetytrimethy – ammonium bromide and sodium dodecy ebenzene sulfanate with polyvinyl alcohol. Adsorption of polynor – sur factant complexes silica. – Y. Colloid interface Sci, 1974, v.46, Nr.3, p.528-540.
134. Shirahama K., Ide N. The interaction between sodium alkylfates and polyetylene oxide in 0,1 m NaCl solution – Y.Colloid interface Sci., v.54, Nr.3, p.450-452.
135. Mitterhauszerova L., Kralova K., Sulkova A., Krasnes L. Some association complexces of aromatic hydrocarbons, I Solubilization studies in Serum albumin, polyvinilpyrralidon and tetramethyluves acid solytions. - Actu Facult. Pharmac., 1974, v.25, Nr.1, p.9-25.
136. Топчиева И.Н. Применение полиэтиленгликоля в биохимии. – Усп. Химии, 1980, т.49, № 3, с. 494-517.
137. Middaugh C.R., Tisel W. A., Haire R.N., Rosenberg A. Determination of the aparent thermodynamic activities of saturated protein solutions. – Y.Biol.Chem. 1974, v.254, Nr.2, p.367-370.

138. Schurch S., Gerson D.F., Miciver D. Determination of cell-medium interfacial tensions from contact angles in aqueous polymer systems. – *Biochem. Biophys.*, 1981, v.640, Nr.2, p.557-571.
139. Zaslavsky B.Yu., Mestechkina N.M., Mischeeva L.M., Rogozhin S.V. Physico-chemical factors governing partition behaviour of solutes and particles in aqueous polymeric biphasic systems. III Features of solutes and biological particles detected by the partition technique. – *J. Chromatogr.*, 1983, v.256, Nr.1, p.49-59.
140. Jverus P.H., Laurent T.C. Precipitation of some plasma proteins by the addition of dextran or polyethylene glycol. – *Biochem. Biophys. Acta*, 1967, v.133, Nr.3, p.371-373.
141. Заславский Б.Ю., Масимов Э.А., Рогожин С.В. Влияние биополимеров на свойства воды как фактор организации гисто-гематических барьеров. *ДАН СССР*, 1984, т.277, № 5, с.1142-1146.
142. Заславский Б.Ю., Масимов Э.А., Михеева Л.М., Рогожин С.В., Хасаев Д.П. Способ оценки относительной гидрофобности водных растворов полимеров. – *ДАН СССР*, 1981, т.261, № 3, с. 669-671.
143. Masimov E.A., Zaslavsky B.Yu., Gasanov A.A., Rogozhin S.V. Thermodynamik properties of aqueous solutions of macromolecular compounds. I Solutions of polyethylene glycol and polyacrylamide. – *J. Chromatogr.*, 1984, v.284, p.337-348.
144. Wistler R.Z. Solubility of polysaccharides and their behaviour in solution. – *Jn. Ad. Chem. Ser. № 113 Carbohydrates in solution*, 1973, p.242-255.
145. Поликар А. Поверхность клетки и её микро-среда. – *М.Мир*, 1975, с.24-27.

146. Franks F. Soluter-Water interactions, polyhydroxy compounds alter the properties of water – *Cryobiology*, 1983, v.20, p.335-345.
147. Шербухина Н.К., Заславский Б.Ю., Шербухин В.Л., Хасаев Д.П., Масимов Э.А. Исследования термодинамических характеристик водных растворов полисахаридов, 1982, т.18, № 4, с.548-553.
148. Масимов Э.А., Хасаев Д.П. Влияние полисахаридов на относительную гидрофобность и гидратационную способность воды в водно-солевых растворах. – *Азербайджанский химический журнал*, 1983, № 4, с. 134-140.
149. Poretz R.D., Goldstein Y.Y. The hydrophobic character of phenyl glycosides and its relation to the binding of saccharides to Concanavalin A. – *Arch. Biochem. And Biophys.*, 1968, v.125, № 3, p.1034-1036.
150. Кровезаменители (под редакцией А.Н.Филатова). – Л.: Медицина, 1975, с.7-28.
151. Masimov E.A., Zaslavsky B.Yu., Gasanov A.A., Davidovich Y.A., Rogozhin S.V. Thermodynamic properties of aqueous Solutions of macromolecular compounds. II Effect of degree of acetylation of polyvinilalcohol on the properties of its aqueous solutions – *Y.Choromatgr.*, 1984, v.284, p. 349-355.
152. Martin Y.C. Quantitative Drug Desing; A Gretikal intrediction, - New York: Marsel Dekker, 1978.
153. Shumuel A., Ben-Sassan S.A., Henkapt P.A. Enhancement of week mixed lymphocytetypes reaction by hydrophilic. *Y.Immunal.*, 1977, v.119, № 1, p.206-235.

154. Williams R.L., Blume C.D., Lin E.T., Holford N.H., Benet L.Z., Relative Bioavailability of chlorthalidone in Humans; Adverse Influence of Polyethylene Glycol Y.Pharm. Sci., 192, v.71, №5, p.533-535.
155. Зинченко В.Д., Манк В.В., Моисеев В.А., Овчаренко Ф.Д. Исследования межмолекулярных взаимодействий в системе вода-полиэтиленгликоль. – Колл. Журн., 1976, т.38, № 1, стр. 44-49.
156. Bailey F.E., Gallard R.W. Thermodynamic parameters of polyethylenglicol in aqueous solution. – Y. Appl. Polymer sci, 1959, v.1, № 3, p.373-374.
157. Mikes F., Labsky Y., Strop P., Kralicek Y. The microenvironment of soluble and crosslinked polymers. – Amer. Chem. Soc. prepr., 1982, v.23, №1, p.14-15.
158. Stendahe O. Role of cell surface properties of Salmonella typhimurium in the interactions with phagocytic cells. – Thesis medical diss. –Linkoping, Sweden, 1973, -108p.
159. Porets H.D., Coldstein I.Y. The hydrophobic character of phenyl glycosides and its relation to the binding of saccharides to Concanavalin A/ - Arch. Biochem. Biophys., 1968, v.125, №3, p. 1034-1036.
160. Zaslavsky B.Yu., Micheeva L.M., Gasanov A.A., Masimov E.A. Relative hydrophobicity of synthetic macromolecules. II. Polyvinyl alcohols with various acetyl groups. - Y.Chromatogr., 1984, v.291, №1, p.291, № 1, p.203-210.
161. Masimov E.A., Zaslavsky B. Yu., Gasanov A.A., Rogozhin S.V. Relationship between the relative hydrophobicity of macromolecules and the hydrophobic character of their aqueous solution. – Y.Chromatogr., 1984, v.294, Nr.1, p.261-267.

162. Leo A., Hansch C., Elking D. Partition coefficients and their uses. – Chem. Rev., 1971, v.77, Nr.6, p.525-616.
163. Hausch C., Leo A., Substituent constants for correlation analysis in chemistry and biology. – New York, etc: Wiley 1979.
164. Масимов Э.А., Махмудов А.У., Прудько В.В., Юрханов В.В. Определения молекулярных характеристик агара и агароза методом светорассеяния. – ДАН Азерб. ССР, 1982, № 3, с.28-32.
165. Ochoa J.L. Consideration of the Rectiucrbhydrate interation – J. Chromatoyr., 1981, v.215, №1, p.351-360.
- 166.Kraner K.H., Hustedt H., Kula M.R.. Extractive enzyme recovery – economic consideratous. – Proses Biochem, 1984, 19, 170-179/
- 167.Албертсон П.А.. Разделения клеточных частиц и макромолекул. – М.: Мир, 1974.
- 168.Eisenberg H., Casassa E.F.. Aqueous soputions of salts of polyvinylsulfonic acid. – J. Polym. Sci, 1960,47, № 149, pp.29-44/
- 169.Adamcova Z., Dang D.T.. Phase equilubtium of the ternary condensed system waterinorganic salt-PEQ – sb. VSCHT Praze, B 17, 217-224, 1973.
- 170.Аноnthapadmanabhan K.P., Gaddard E.D.. Aqueous bephase formtion in polyethyleneoxide – inorganic solt systems. – jangmuer, 3, № 1, 25-35 (1987).
- 171.Вағиров Т.О. Ёкифазали qeyri-elektrolit-polimer sistemləri və onların əsas xarakteristikaları. BDU nəşriyyatı, 2005, 55s.
- 172.Масимов Э.А., Заславский Б.Ю., Махмудов А.У.. О гидрофобности растворов полимеров. Издательство Бакинского Университета, Баку, 1991.

173. Масимов Э.А.. Вода и живой организм. Издательство БГУ, Баку, 1994.
174. Джафаров С., кандидатская диссертация, Баку, 1991
175. Middaun C.R., Tisel W.A., Hare R.N., A.Rosenberg R.N. Determination of the apparent thermodynamic activities of saturated protein solutions. *J.Biol.Chem.*, 1979, v.254, № 2, pp.367-370.
176. Duckes R.M. – “Fractionation of proteins and viruses polyethlen glycol” *Biochem. Biophys. Acta*, v.229, №4, pp. 535-546 (1971).
177. Заславский Б.Ю., Левин Б.Ю., Махмудов А.У., Местечкина Н.М., Михеева Л.М., Рогожин С.В., Родникова М.Н.. Образования водных полимерных двухфазных систем. *ДАН СССР*, т.293, № 3, с. 649-653, 1987.
178. Багиров Т.. Кандидатская диссертация. Баку, 1988.
179. Məsimov E.Ə., Bağırov T.O., Həsənova X.T. *Bakı universitetinin xəbərləri*, 2004, səh.97.
180. Məsimov E.Ə., Paşayev B.G., Həsənov H.Ş., A.Ə.Həsənov. «*Bakı Universitetinin xəbərləri*», 2001, № 1, s.64.
181. Paşayev B.G.. *Dissertasiya. Bakı*, 2003.
182. Hammes C.G. Roberts P.B. *Y.Am chem. Soc.* 1967, v.89, № 2, p.442.
183. Gargello D. Radi C.P. 1983, v.24, № 1, p.91-94.
184. Basedov A.M. Bert P. – *Y.Polynus sci., polymer Symp*, 1979, v.66, №1, p.101-115.
185. Масимов Э.А., Багиров Т.О., Гасанова Х.Т. Определение параметра взаимодействия между фазаобразующими компонентами двухфазных водно-полимерных систем.
186. Масимов Э.А., Исмаилова Р.Н. ЯМР исследования влияния химических соединений на структуру

- воды. Вестник Бакинского Университета № 2, 2004, с.148-153.
187. Datterson D. *Polymer Jny.Gci.* 1982, v.22, №2, p.64-73.
188. Заславский Б., Лемин В., Махмудов А., Местечкина Н., Михеева Л., Рогожин С., Родионова М. – ДАН СССР, 1987, т.293, № 3, с.649-653.
189. Lee C.P., Kurber E.D. – *J.Am. Chem. Sec.*, 1961, v.83, № 22, p. 4593-4596.
190. Крестов Г.Д. Термодинамика ионных процессов в растворах. – Ленинград, Химия, 1984, 272 с.
191. Məsimov E.Ə., Vağırov S.V., Hüseynova S.V. «Biokimya bu gün və sabah» elmi konfransının materialları. 24-25 aprel 2003, səh.77-78.
192. Məsimov E.Ə. Doktorluq dissertasiyası, Moskva, 1984.
193. Vogel H.Z. *Phys.*, 22, 645.
194. Френкель Я.И., М.Л. Изд. АН СССР, 1945, с.180.
195. Məsimov E.Ə., Həsənov H.Ş., Həsənov A.Ə., Paşayev B.G. «Bakı Universitetinin xəbərləri», 2000, № 2, s.19-20.
196. Məsimov E.Ə., Paşayev B.G. Həsənov H.Ş., Həsənov A.Ə., «Bakı Universitetinin xəbərləri», 2000, № 4, s.48-51.
197. Məsimov E.Ə., Paşayev B.G. Həsənov H.Ş. «Bakı Universitetinin xəbərləri», 2001, № 1, s.64-69.
198. Məsimov E.Ə., Məmmədov M.Ş., Paşayev B.G. Həsənov H.Ş. «Bakı Universitetinin xəbərləri», 2001, № 3, s.5-11.
199. Məsimov E.Ə., Paşayev B.G., Həsənov H.Ş., İbrahimov Ç.İ. «Bakı Universitetinin xəbərləri», 2001, № 3, s.54-60.

200. Flory P.J. J.Chem. phys., 1941, 9, N 3, p.66-664;
1942, 10, N1, p.51-53.
201. Flory P.J. New-York; Cornell univ. press, 1953,
p.594.
202. Haggins M.L. Physical chemistry of polymers. – New-
York: Interscience, 1958, 175p.
203. Flory P.J. J.Chem. phys., 1945, 13, N2, p.453-457.
204. B.Y.Zaslavsky, T.O.Bagirov, A.A.Borovskaya,
G.Z.Gasanova, N.D.Culyaeva, U.J.Levin,
E.A.Masimov, A.U.Mahmudov, N.M.Mestechkina,
Y.M.Miheeva, N.N.Osipov, C.V.Roqozhin. Colloid
Polymer Sci, 1986, v.264, N 13, p.1066-1079.
205. B.Y.Zaslavsky, A.U.Mahmudov, T.O.Bagirov,
A.A.Borovskaya, G.Z.Gasanova, N.D.Culyaeva,
U.J.Levin, N.M.Mestechkina, Y.M.Miheeva,
M.N.Radnikova. Colloid Polymer Sci, 1987, v.265, N
6, p.548-552.

Çapa imzalanmışdır: 28.06.2008.

Formatı 60x84 1/8.

Həcmi 20,5 ç.v. Sayı 350.

«Bakı Universiteti» nəşriyyatı,
Bakı ş., AZ 1148, Z.Xəlilov küçəsi, 23.