

**E.Ə.Məsimov, N.F.Əhmədov**

# **BİOSİSTEMLƏRİN QURULUŞU VƏ XASSƏLƏRİ**

**Dərs vəsaiti**

Azərbaycan Respublikası Təhsil  
Nazirliyinin 22.02.2008-ci il tarixli  
251 sayılı əmri ilə təsdiq edilmişdir

**Bakı – 2008**

Rəy verənlər: fizika-riyaziyyat elmləri doktoru,  
prof. N.M.QOCAYEV

571.1

\* M 54

biologiya elmləri namizədi,  
dos. X.D.ABDULLAYEV

**E.Ə.Məsimov, N.F.Əhmədov** Biosistemlərin quruluşu və xassələri. Magistrlər üçün dərs vəsaiti. Bakı, 2008, 132 səh.

Dərs vəsaitində maddənin polimer halı, amorf və biopolimer zəncirlərinin quruluşu və onların plastifikasiyası, qarşılıqlı təsirlərin növləri və potensial funksiyaları haqqında lazımı məlumatlar verilir. Qısa şəkildə makromolekul zəncirinin statistikasını və çevikliyi şərh edilir. Vəsaitdə həmçinin biopolimerlər olaraq zülallar, nuklein turşuları və polisaxaridlər təsvir edilir.

Biopolimerlərin funksiyaları əzələlər, hüceyrələr və membranlar misalında təhlil edilir və riyazi modellərdən istifadə olunaraq onların mexanikası və kinetikasi aydınlaşdırılır.

Dərs vəsaiti magistrlər üçün nəzərdə tutulmuşdur. O, biosistemləri öyrənənlər üçün də faydalı ola bilər.

M  $\frac{4107000000}{658(07)}$  – 2008

© «Bakı Universiteti» nəşriyyatı, 2008.



## GİRİŞ

Müasir elm iki xarakterik xüsusiyyətə malikdir: birtərəfdən çox dar ixtisas sahələri yaranır, digər tərəfdən bu sahəni öyrənmək üçün çox müxtəlif sahələrdə tətbiq olunan nəzəri, təcrübi üsullardan istifadə olunur. Biosistemlər fizikası belə xüsusiyyətli elm sahələrindən biridir

Biosistemlərin fizikası keçən əsrin 50-ci illərindən sərbəst elm sahəsi kimi formalaşmağa başlamışdır. Onun formalaşmasında fizika və riyaziyyatın rolu böyük olmuşdur. Riyazi üsullar bioloji obyektlərin və proseslərin modelləşdirilməsini, fiziki üsullar isə onların kəmiyyət xarakteristikalarının tapılmasını təmin etmişdir. Biosistemlərin tədqiqində elektroforez, sentrifüq, kolori- və kalorimetriya, işığın kiçik bucaqlar altında səpilməsi, rentgenquruluş təhlili, neytronoskopiya, spektrofotometriya, nüvə maqnit və elektron paramaqnit rezonansı, elektron mikroskopiyası kimi yüksək həssas üsullardan istifadə olunur. Müasir fizikanın köməyi ilə biosistemlərdə gedən proseslərin mexanizmi öyrənilir, onların quruluş təşkilinin və xassələrinin fiziki əsasları müəyyən edilir.

Biosistemlərin başqa makromolekulyar sistemlərlə ümumi xassələri olması ilə yanaşı kəsgin fərqli cəhətləri də vardır. Onların fərqli cəhətləri, əsasən bioloji təbiətli makromolekulların funksional xassələrində özlərini göstərir. Ona görə də biosistemləri fiziki və riyazi baxımdan öyrənərkən onların bioloji funksiyalarını nəzərə almaq lazımdır. Molekulyar biofizika canlı orqanizmin quruluşunu öyrənməklə kifayətlənmir, o, bu proqramlaşdırılmış quruluşun fiziki əsaslarını aydınlaşdırır. Polipeptid zəncirində amin turşularının yerləşmə ardıcılığı ikinci, üçüncü mərtəbə, hətta dördüncü mərtəbə quruluşları müəyyən edir. Hər mərtəbə quruluşun özünə məxsus funksiyaları vardır. Bu funksiyalar enerjinin bir növdən digərinə çevrilməsində, qarşılıqlı təsirin xarakterində, elektrik potensialının hasil edilməsində, me-

xaniki enerjinin yaranmasında, idarəetmə və bərpa proseslərində özünü göstərir. Mürəkkəb fiziki, kimyəvi, bioloji hadisələr bir-birilə əlaqəli şəkildə araşdırıldıqda canlı orqanizmin fəaliyyətinin dərk edilməsinə doğru daha bir addım atılmış olur.

Kitab dərs vəsaiti olub, biosistemlərin quruluşunu və xassələrini öyrənən magistrlər üçün nəzərdə tutulmuşdur. Dərs vəsaiti makromolekul fizikası və biofizika ilə maraqlananlar üçün də faydalı ola bilər.

# I FƏSİL

## POLİMERLƏR HAQQINDA ÜMUMİ MƏLUMAT

### § 1. Maddənin polimer halı

Polimer zəncirvari quruluşa malik olan molekulardan təşkil olunmuş maddədir. Belə molekulalar çox sayda monomerlərdən ibarətdir. Hər monomer özünü zəncir həlqəsi kimi aparır. Ona görə də zəncir ixtiyari yerindən burula bilər, dönmə bilər, yığıla bilər və s. hərəkətlərdə ola bilər. Molekulyar zəncirin bu xassəsi çəviklik (mütəhərrik yox) adlanır. Polimeri başqa maddələrdən fərqləndirən də onun molekullarının çox sayda həlqədən ibarət olması və çəvikliyə malik olmasıdır.

Polimeri başqa maddələrdən fərqləndirən aşağıdakı cəhətləri göstərmək olar.

1. Yüksək elastiklik. Polimer mexaniki gərginliyə məruz qaldıqda yüksək deformasiyaya uğraya bilər. Mexaniki təsir kəsildikdən sonra polimer əvvəlki formasını və ölçülərini bərpa edir.

2. Kifayət qədər möhkəm elastik sapların və nazik lövhələrin alınması.

3. Həlledicilərdə polimerin şişməsi.

4. Aşağımolekulla birləşmələrin və kolloidlərin məhlullarından fərqli olaraq polimer məhlulların yüksək özlüliyə malik olması.

5. Az miqdarda reaqentlərin təsiri ilə polimerin xassələrinin kəskin dəyişməsi (plastifikasiya).

Bu cəhətlər ixtiyari formalı makromolekulyar polimerlərə aiddir. Makromolekul xətti budaqlanmış və tor şəkilli zəncir formasında ola bilər. Çəviklik zəncirin bütün uzunluğunu, budaqlanmış zəncirdə hər bir budağa, tor şəkilli zəncirdə düyünlər arasında qalan hissəyə aid edilir.

Beləliklə görünür ki, polimerlərin özəlliyi onun molekullarının üç əlaməti – böyük ölçülərə, zəncir quruluşuna və

çevikliyə malik olması ilə təyin olunur.

Makromolekulun ölçüləri dedikdə onun uzunluğu, eni və qalınlığı nəzərdə tutulur. Bu kəmiyyətlər onun formasını müəyyən edir və statistik üsulla təyin olunur.

Makromolekulyar zəncirin uzunluğu polimerləşmə dərəcəsinə, yəni zənciri təşkil edən monomerlərin sayından asılıdır. Molekulyar kütlə də bu kəmiyyətlə mütənasibdir.

Polimerin yuxarıda göstərilən əlamətləri polimerləşmə dərəcəsinin (monomerlərin sayının müəyyən qiymətindən sonra meydana çıxır. Müxtəlif kimyəvi birləşmələr üçün bu qiymət müxtəlif olur. Polimer halının əsas göstəricisi onun yüksəkəlastikliyə malik olmasıdır. Aşağımolekullu birləşmələrdə dönən nisbi deformasiya bir neçə faizdən böyük olmur. Polimerlərdə isə deformasiya bəzən min faizdən də yuxarı olur. Dönən deformasiyanın yüksək qiyməti bilavasitə polimer zəncirin çevikliyi ilə əlaqədardır. Zəncirin bu xassəsi təbii polimerlərin bioloji aktivliyini təyin edir. Əlbəttə, istər təbii və istərsə də sintetik polimerlərin xassələrinin molekulun quruluşundan asılılığı birqiymətli olmayıb mürəkkəb xarakter daşıyır.

## § 2. Polimerlərin molekul kütləsi və onun təyini üsulları

İstər təbii və istərsə də sintetik polimerlər müxtəlif polimerləşmə dərəcəsinə malik olan molekulardan təşkil olunurlar. Bu hal polimerin özəlliklərindən biridir və onun fərdi xüsusiyyətini təyin edir. Belə polimer polidispers və ya poli-molekulyar adlanır və onları xarakterizə etmək üçün orta molekul kütləsi anlayışından istifadə edilir. Orta molekul kütləsi molekulaların orta sayına və orta molekul kütləsinə görə tapılır.

Ortasay molekulyar kütlə  $\bar{M}_n$  eyni molekul kütləsinə malik olan molekulaların kütlələri cəminin orta qiyməti kimi hesablanır və aşağıdakı düsturla tapılır:

$$\bar{M}_n = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + \dots + n_k M_k}{\sum_{i=1}^k n_i} = \frac{\sum_{i=1}^k n_i M_i}{\sum_{i=1}^k n_i} \quad (1.2.1)$$

Burada  $n_1, n_2, \dots, n_k$  kütlələri uyğun olaraq  $M_1, M_2, \dots, M_k$  olan molekulların sayıdır. Başqa sözlə  $n_1, n_2, \dots, n_k$  eyni sayda monomerlərdən təşkil olunmuş molekulların statistik çəkisi olub onların molyar payını göstərir.

Ortakütlə molekulyar kütlə baxılan molekulyar kütlənin polimerin molekulyar kütləsinin hansı hissəsini təşkil etdiyini bilməklə tapılır. Tutaq ki, polimerin ümumi molekulyar kütləsi  $\sum n_i M_i$ , baxılan qrupun molekulyar kütləsi isə  $n_i M_i$ -dir. Onda bu qrupun payı (hissəsi)

$$x_i = \frac{n_i M_i}{\sum_{i=1}^k n_i M_i} \quad (1.2.2)$$

olur və ortakütlə molekulyar kütlə

$$\bar{M}_m = x_1 M_1 + x_2 M_2 + \dots + x_k M_k$$

kimi hesablanır. Burada  $x_i$  -nin ifadəsini yerinə yazsaq

$$\bar{M}_m = \frac{n_1 M_1^2}{\sum_{i=1}^k n_i M_i} + \frac{n_2 M_2^2}{\sum_{i=1}^k n_i M_i} + \dots + \frac{n_k M_k^2}{\sum_{i=1}^k n_i M_i} = \frac{\sum_{i=1}^k n_i M_i^2}{\sum_{i=1}^k n_i M_i} \quad (1.2.3)$$

alarıq. Ortasay və ortakütlə molekulyar kütlələrin nisbəti polimerin polimolekulyarlığını göstərir. Monomolekulyar polimer üçün bu nisbət vahidə bərabərdir, qalan hallarda isə vahiddən kiçikdir. Bu nisbətin vahiddən çox kiçik qiyməti budaqlanmış zəncirə uyğun gəlir.

Molekulyar kütləni təyin etmək üçün müxtəlif üsullar

mövcuddür.

1. Termodinamik üsullar. Bu üsullar statik tarazlıqda olan polimer - həlledici sistemdə məlum konsentrasiyanın molyar payının təyininə əsaslanmışdır.

a) Kruoskopik üsul – məhlulun donma temperaturunun aşağı düşməsi üsulu. Bu üsul Vant-Hoft qanununa əsaslanmışdır. Bu qanuna görə 11 həcmdə olan həlledicidə  $\nu$  mol maddə həll olunduqda temperaturun dəyişməsi

$$\frac{dT}{d\nu} = \frac{RT^2}{\bar{H}_1 - \bar{H}_2} \quad (1.2.4)$$

düsturu ilə təyin olunur.  $\bar{H}_1 - \bar{H}_2$  - gizli ərimə istiliyidir. Verilmiş temperaturda verilmiş həlledici üçün düsturun sağ tərəfi təqribən sabit olur. Ona krioskopik sabit deyilir. Onu

$K$  -ilə işarə etsək və  $d\nu = \frac{dm}{M}$  yazsaq ( $dm$  -həlledicidə poli-

merin kütləsidir)  $dT = \frac{Kdm}{M}$  alarıq.  $dT$  çox kiçik olduğundan onu termorezistor vasitəsilə təyin edirlər və axırncı

düsturdan ortasay molekulyar kütlə hesablanır.

b) Osmometrik üsul sərbəst enerjinin dəyişməsinə əsaslanmışdır. Məlumdur ki, həll olan polimerin vahid parsial həcminə  $V_1$  düşən sərbəst enerjinin dəyişməsi osmotik təzyi-qə bərabərdir.

$$\frac{dF}{V_1} = \pi$$

Burada  $dF$  -i konsentrasiyaya görə sıraya ayırıb birinci həddlə kifayətlənsək konsentrasiyanın sıfıra yaxınlaşmasında bu ifadədən

$$\pi = \frac{RT}{M_\xi} \quad (1.2.6)$$

alarıq. Bu düsturdan polimerin ortasay molekulyar kütləsi hesablanır.



c) Ebulioskopik üsul məhlulun qaynama temperaturun artmasına əsaslanmışdır. Sərbəst enerjinin dəyişməsi məhlulun və həlledicinin səthindəki təzyiqlərin nisbətindən asılıdır

$$\Delta F = -RT \ln \frac{P_1}{P_0}.$$

Burada  $P_1$  - məhlulun,  $P_0$  - həlledicinin səthindəki buxarın təzyiqləridir. Yenə də  $\frac{dF}{V_1} = \pi$  və  $P_0 - P_1$  -in çox kiçik olduğunu nəzərə alsaq Raul qanunundan

$$\frac{P_0 - P}{P} = \nu \equiv \frac{m}{n} \quad (1.2.7)$$

alarıq. Həlledicinin və məhlulun səthindəki buxarın təzyiqini ölçməklə axırncı düsturdan molekulyar kütlə tapılır.

Praktikada termodinamik üsullardan yalnız osmometrik üsul tətbiq olunur. Bu üsulda polimer aşağımolekullu birləşmələrdən təmizlənməlidir. Təmizlənmiş polimer əldə etmək çətindir Buna baxmayaraq osmometrik üsulla yüksəkmolekullu polimerlərin molekul kütləsini təyin etmək daha doğru nəticə verir.

## 2. Molekulyar- kinetik üsullar.

a) Molekulyar kütlənin diffuziya sürətinə görə təyini. Bu üsul polimer və həlledici arasındakı sürtünmə qüvvəsinin təyininə əsaslanmışdır. Eynşteyn düsturuna görə ixtiyarî formalı zərrəcik üçün diffuziya əmsali

$$D = \frac{RT}{N_A \eta} \quad (1.2.8)$$

düsturu ilə hesablanır. Əgər zərrəcik kürə formasında olarsa

onda Stoks qanununa görə  $\eta = G\bar{u} \zeta r = G\bar{u} \xi \sqrt{\frac{3\pi}{4\rho} M}$  olar. Bu

iki düstur diffuziya əmsalını molekulyar kütlə ilə əlaqələndirir. Diffuziya əmsali müəyyən istiqamətdə sonlu müddət və məsafədə konsentrasiyanın dəyişməsinə görə

$$D = \frac{X_2^2 - X_1^2}{4t \ln \frac{c_1}{c_2}} \quad (1.2.9)$$

düsturuna görə tapılır. Bu düsturlardan istifadə etməklə

$$M = \frac{32R^3 T^3 \rho t^3 \ln^3 \frac{c_1}{c_2}}{81\pi^4 M_A^3 \varepsilon^3 (X_2^2 - X_1^2)^3}$$

düsturu ilə hesablanır. Bu düstur kürə formalı və yarımoxları bir –birindən az fərqlənən ellipsoid formalı makromolekullar üçün doğrudur.

b) Sedimentasiya üsulu. Bu üsul sonlu məsafələrdə müxtəlif qüvvələrin təsirilə konsentrasiya fərqi yaranmasına əsaslanmışdır.

Əgər kürə formasında olan makromolekulu şaquli qabdakı mayeyə atsaq (Stoks üsulu) bir müddətdən sonra o qabın dibinə çökəcəkdir. Makromolekul yüngül, ona təsir edən sürünmə qüvvəsi böyük olduğundan bu proses uzun müddət tələb edir. Prosesi sürətləndirmək üçün mərkəzdənqaçma maşınından (ultrasentrifüqdan) istifadə edilir. Bu maşın onun fırlanma mərkəzindən  $X$  məsafədə yerləşmiş makromolekula  $M\omega^2 X$  qüvvəsi ilə təsir edir və onu mərkəzdən uzaqlaşdırır. Bu makromolekula həm də Arximed və Stoks qüvvəsi təsir edir. Onda makromolekulun stasionar hərəkətini

$$\frac{M}{N_A} \omega^2 x - \frac{M}{N_A} \omega^2 x \frac{\rho_0}{\rho} = 6\pi \xi r \frac{dx}{dt}$$

tənliyi ilə ifadə etmək olar. Burada  $\frac{dx}{dt}$  makromolekulun  $X$  koordinatında malik olduğu sürətidir. Eynşteyn düsturuna görə

$$6\pi \xi r N_A = \frac{RT}{D}$$

olduğundan stasionarlıq şərtindən

$$M = \frac{RTs}{D(1 - \frac{\rho_0}{\rho})}$$

alınar. Burada  $S = \frac{1}{D^2 X} \frac{dx}{dt}$  olub sedimentasiya əmsalı adlanır,  $\rho_0$  və  $\rho$  isə uyğun olaraq həlledicinin və polimerin sıxlığıdır. Konsentrasiyanın məsafəyə görə azalması düstüründə

$$X_2^2 - X_1^2 = 2X\Delta X \quad \text{və} \quad \frac{\Delta X}{t} \cong \frac{dx}{dt} \quad \text{yazsaq}$$

$$M = \frac{2RT}{(1 - \frac{\rho_0}{\rho})} \frac{\ln \frac{c_1}{c_2}}{\omega^2 X^2}$$

$$\text{və ya} \quad M = \frac{2RT}{(1 - \frac{\rho_0}{\rho})} \frac{\ln \frac{c_1}{c_2}}{\omega^2 (X_2^2 - X_1^2)} \quad (1.2.10)$$

olar. Beləliklə təcrübədə  $X_1$  və  $X_2$  koordinatlarında  $c_1$  və  $c_2$  konsentrasiyalarını bilməklə molekulyar kütləni hesablamaq olar.

c) Viskozimetrik üsul. Bu üsul Ştaudinger tərəfindən müəyyən edilmiş və xüsusi özlülük əmsalının konsentrasiyadan xətti asılılığına əsaslanmışdır.

$$\eta_{xüs} = K_M M^c$$

Bu ifadə sərt subuq formalı zəncirlər üçün verilmişdir. Bu düsturun konsentrasiyanın sıfır qiymətinə ekstrapolyasiyası

$$[\eta] = K_M M \quad (1.2.11)$$

verir. İxtiyari formalı zərrəcik üçün

$$[\eta] = K_M M^\alpha \quad (1.2.12)$$

yazırlar. Polimerlərin əksər homoloji sıraları üçün  $K$  və  $\alpha$  -nın qiymətləri hesablanmışdır. Bu ifadədən tapılmış molekulyar kütlə ortaözlü kütlə adlanır və ortasay, ortakütlə molekulyar kütlələrin aralığında olur. Əksər polimerlər üçün  $\alpha$  ədədi  $\frac{1}{2}$  -lə 1 arasındadır.

### § 3. Amorf polimerlərin quruluşu

Maddənin quruluşu dedikdə onu təşkil edən elementlərin qarşılıqlı yerləşməsi nəzərdə tutulur.

Polimerin quruluşu aşağıdakı mərhələlərdən təşkil olunur:

a) birinci mərhələdəki quruluş polimer zəncirini təşkil edən atom və ya atom qruplarının monomerdə yerləşməsi və monomerlərin zəncir boyunca ardıcılığı;

b) ikinci mərhələdəki quruluş zəncirin forması və onların polimer maddəsində qarşılıqlı vəziyyəti (mikroquruluş);

c) üçüncü mərhələdəki quruluş molekul üstü quruluş olub ikinci mərhələdəki quruluş elementlərindən təşkil olunur (makroquruluş).

Polimerlərin kimyəvi tərkibinə və həndəsi formasına görə təsnifatı – xətti, budaqlanmış, torşəkilli polimerlər, homo və heterozəncirlər, sopolimerlər və s. – birinci mərhələdəki quruluşa görə aparılır.

İkinci mərhələdəki quruluş zəncirin çevikliyindən asılı olaraq formalaşır. Çeviklik dərəcəsiindən asılı olaraq zəncir tam bükülmüş və ya tam dartılmış formada ola bilər. Zəif məhlullarda həlledicini sorbsiya etmiş makromolekul tam bükülmüş forma (yüksək sıxlıqlı yumaq- qlobul) alır. Zəif məhlullarda makromolekullar arasında qarşılıqlı təsir olmur və daxili molekulyar qarşılıqlı təsir həlledici tərəfindən neytrallaşdırılır. Ona görə də zəncir mümkün qədər yığılaraq sıx yumaq forması yaradır.

Makromolekul zəncirləri arasında qarşılıqlı təsir oldu-

qda onlar bir-birinə paralel yerləşərək dəstə əmələ gətirirlər. Belə dəstələr onlarla zəncirdən ibarət ola bilərlər. Dəstələr bir istiqamətdə düzülərək lifşəkili quruluş (fibrill) əmələ gətirirlər.

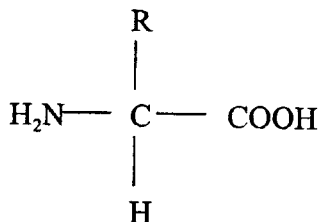
Elektron mikroskopiyası ilə təsdiq olunmuşdur ki, ilkin molekulyarüst quruluş sıx yumaq (qlobul) və dəstə quruluşlarından ibarətdir. Bu quruluşlardan daha mürəkkəb quruluşlar yaranır. Dəstələr bir-birinə nəzərən  $180^{\circ}$  bucaq altında dönərək lent quruluşu, fibrillər müəyyən bucaq altında yerləşərək sferolit quruluş əmələ gətirirlər. Monomolekulyar zərrəciklərdən təşkil olunmuş polimerlərdə qlobullar kristal quruluş yarada bilərlər.

Molekulyarüstü quruluş polimerin bütün fiziki hallarında yarana bilər.

Yuxarıda qeyd olunan quruluşlardan başqa bir molekul zəncirində də seqmentlərin bir-birinə yaxınlaşması nəticəsində mikrodəstə əmələ gələ bilər. Müxtəlif zəncirlərə məxsus mikrodəstələr xaosik istilik hərəkəti nəticəsində bir-birilə birləşərək mikrobloklar yarada bilər. Onlar tor şəkilli quruluşun əmələ gəlməsində düyünlər rolunu oynayrlar. Bu düyünlər ikinci halda mikroqlobul, bağlı tellər və dəstə formasında olur. Belə mikrobloklara bir neçə makromolekulun seqmentləri daxil ola bilər. Amorf polimerlərdə mikroblokların həcmi polimerin ümumi həcmnin 20% təşkil edir. Onlar özlərini ayrıca kinetik vahid (quruluş elementi) kimi aparırlar. Belə yaranmış tor quruluşu flüktuasiya xarakterli olur. Onların yaşama müddəti seqmentlərin oturaq müddətindən böyük olur. Bu düyünlərin qırılması və bərpası dinamik tarazlıq şəraitində baş verir. Polimerin deformasiyası zamanı bu dinamik tarazlıq pozulur və özlüelastik proseslərin sürətini azaldır. Çevik zəncirlər arasında yaranan düyünlər seqmentlərin qarşılıqlı təsiri hesabına olduğundan bu mikroblokları seqmentüstlü quruluş adlandırmaq olar. Çevikzəncirli polimerlərin əksər xassələri mikroblokların sayı və ölçüsü ilə müəyyən olunur.

#### § 4. Biopolimer zəncirinin quruluşu

Biopolimerlərin makromolekulları digər makromolekullar kimi birqat rabitələrdən təşkil olunur. Zülal makromolekulları amin turşusu qalıqlarından ibarətdir. Amin turşuları aşağıdakı quruluşa malikdir:



Burada  $R$  -lə müxtəlif atom qrupları göstərilmişdir. İki amin turşusunun monomeri birləşərək  $-\text{CO}-\text{NH}-$  peptid rabitəsi yaradırlar. Bu rabitələr çoxluğu biozəncirin çevikliyini artırır; müxtəlif konformasiyaların alınmasına şərait yaradır. Zülalların və nuklein turşularının funksiyaları onların konformasiya xassələri ilə əlaqədardır.

Sintetik polimer zəncirləri əsasən yumaq forması alırlar. Biopolimerlərdə isə nativ (funksiyalarını yerinə yetirə bilən) halda zəncir yalnız müəyyən konformasiyalarda ola bilər. Konformasiyaların məhdudluğunu təyin edən əsas səbəb biozəncirlərdə hidrogen rabitələrinin olmasıdır. Bu rabitələrə uyğun cəzətmə enerjisinin böyük olması biozəncirlərin əsasən qlobul (sıx yumaq) formasında olmasına səbəb olur.

Biozəncirdə amin turşusu qalıqlarının ardıcılığı onun birinci mərhələdəki quruluşudur. Eyni tipli zülallar birinci mərhələdəki quruluşları ilə bir-birindən fərqlənirlər. Zəncir hissəciklərinin və ya zəncirin bütövlükdə fəza quruluşu onun ikinci mərhələli quruluşu adlanır. Belə quruluşlardan biri  $\alpha$  - spiral quruluşdur. Bu quruluş zülal məhlulunun hissələrinin  $C-C$  və  $C-N$  birqat rabitələri ətrafında fırlanmasından yaranır. Bir peptid rabitəsinin  $N-H$  qrupu ilə digər

peptid rabitəsinin  $C=0$  qrupu arasında hidrogen rabitəsinin əmələ gəlməsi hesabına yaranan quruluş dayanıqlı olur. Hidrogen rabitələri  $\alpha$  - spiralin oxu boyunca yönəlir. Bu quruluş aperiodik xətti kristal quruluşa oxşardır. Zülali qızdırdıqda, kristallarda olduğu kimi, temperatur müəyyən qiymətə çatdıqda onun quruluşu dağılır və spiral yumağa çevrilir. Spiral-yumaq keçidi kooperativ xarakter daşıyır, yəni spiralin bütün həcmində hidrogen rabitələr eyni temperaturda qırılırlar.  $\alpha$  - spirallardan təşkil olunmuş quruluş – qlobul üçüncü mərhələ quruluş olur. Bu quruluş stabildir. Onu stabil saxlayan Van-der-vaals qarşılıqlı təsir, hidrogen rabitəsi, yüklü qruplar arasındakı elektrostatik qarşılıqlı təsirlərdir. Buraya az da olsa sistein qalıqları arasındakı disulfid rabitələrini daxil etmək lazımdır.

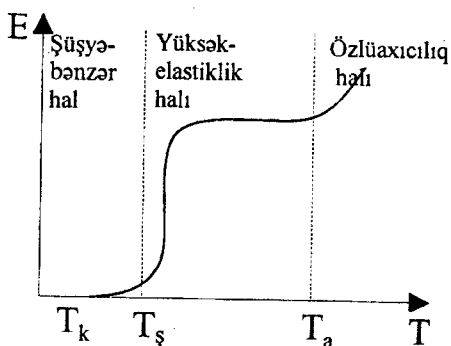
Su mühitində hidrofob qarşılıqlı təsir mühüm rol oynayır.

Qlobullardan təşkil olunmuş quruluş dördüncü mərhələ quruluş adlanır. Hər bir qlobul aktiv mərkəzə malik olur və ona görə də onlar bir-birilə qarşılıqlı təsirdə olaraq dördüncü mərhələ quruluşu yaradırlar. Məsələn, gemoqlobin belə quruluşa malikdir.

## § 5. Amorf polimerlərin üç fiziki halı

Amorf polimerlər üç fiziki halda - şüşəyəbənzər, yüksəkəlastik və özlüaxıcılıq hallarında ola bilər. Bu hallara uşğun temperatur intervalları polimerin kimyəvi tərkibindən, daxilimalekulyar və molekullararası qarşılıqlı təsirin qiymətlərindən asılıdır. Göstərilən hallara uyğun temperatur intervallarını və bir haldan digərinə keçid temperaturunu təyin etmək üçün termomexaniki üsuldan istifadə edilir. Bu üsulda temperaturu sabit sürətlə dəyişməklə sabit gərginlikdə və ya sabit gərginlik impulslarında polimerdə yaranan deformasiyanın tem-peraturdan asılılığı öyrənilir. Bu asılılıqı ifadə edən əyri termomexaniki əyri adlanır. Şəkil 1.1.-də

yüksəkmolekullu polimer üçün xarakterik olan termomekaniği ayrı göstərilmişdir. Şüşəyəbənzər və özlüaxıcılıq haları aşağımolekullu maddələrə də xas olan hallardır. Bu hallarda deformasiya temperaturdan xətti asılı olaraq artır. Yüksək-elasticlik halı yalnız polimerlərdə müşahidə edilir və onun temperatur intervalı  $T_a - T_s$  ilə təyin olunur. Polimer zəncirinin uzunluğu böyük olduqca bu interval daha geniş olur. Bu hala uyğun deformasiya böyük qiymət almasına baxmayaraq dönən xarakterli deformasiyadır. Yüksək-elastic deformasiya polimerləri aşağımolekullu maddələrdən fərqlənən əsas əlamətdir. Bu deformasiya bilavasitə polimer zəncirinin çəvikliyi ilə əlaqədardır.



Şəkil 1.1

**Polimerin şüşəyəbənzər halı.** Polimerin yüksək özlülüyə malik olması aşağı temperaturda ( $T < T_s$ ) onun şüşəyəbənzər bərk cisim xassəsinə malik olmasına səbəb olur. Lakin, polimerin bu halı aşağımolekullu maddələrin şüşə halından fərqlənir. Başqa maddələrdə kövrəklik ( $T_k$ ) və şüşələşmə ( $T_s$ ) temperaturları demək olar ki, üst-üstə düşür və ya bir-birinə çox yaxın, nisbi deformasiya nəzərə alınmayacaq dərəcədə kiçik olur. Polimerlərdə isə  $T_s - T_k$  intervalı kifayət qədər genişdir, nisbi deformasiya isə 1%-ə qədər ola bilər. Bu deformasiya da dönən deformasiyadır. Temperaturun aşağı olmasına baxmayaraq zəncir hissələri (segmentlərdən kiçik hissələr) böyük gərginlik altında müəyyən mütəhərrikiyə malik olur və dönən elastik deformasiya yaranmasında iştirak edirlər. Şüşə halında yaranan belə elastiklik məcburi elastiklik adlanır.



Məcburi elastiklik yüksək çevikliyə malik olan zəncirdən təşkil olunmuş polimerlərdə daha az müşahidə olunur. Belə zəncirli polimerlər şüşə halına keçmə prosesində daha sıx quruluş yaradır, qarşılıqlı təsir böyük olur və ona görə də zəncir hissələrinin mütəhərrikliliyi aşağı düşür. Sərtliyi böyük olan zəncirli polimerlər şüşələşmə prosesində sıxlaşa bilmirlər, onların sərbəst həcmi böyük olur və böyük mexaniki gərginliyin təsiri ilə kifayət qədər məcburi elastiklik yaradırlar. Belə polimerlər şüşələşmə prosesində molekulüstlü quruluş da yarada bilirlər. Onların sıxlığı kiçik olur və müəyyən yerdəyişmə edə bilirlər. Belə yerdəyişmələr nəticəsində yaranan elastiklik məcburi elastiklikdən fərqli olaraq Huq qanununa tabe olan elastiklik olur. Bu elastiklik quruluş elastikliyi, məcburi elastiklik isə molekulyar elastiklik adlanır.

**Polimerin yüksəkəlastik halı.** Polimerin bu halı kiçik mexaniki gərginliyin təsiri ilə yüksək elastiklik yaranması ilə xarakterikdir. Daxili molekulyar və molekullarası ilişmə qüvvələri zəifləyir, özlülük azalır, seqmentlərin mütəhərrikliliyi və ona uyğun zəncirin çevikliyi artır. Bu səbəbdən polimer dönən yüksəkəlastik deformasiya yaradır. Yüksəkəlastikliyin təbiəti və böyük deformasiyanın yaranma mexanizmi kinetik, statistik və termodinamik baxımdan kifayət dərəcədə araşdırılmışdır.

Üç əsas əlamət yüksəkəlastik halı qaz halı ilə oxşar qəbul etməyə imkan verir: 1) kiçik gərginlikdə yüksək deformasiya yaranması, 2) kiçik elastiklik modulu, 3) adiabatik uzanmada kauçukun qızması, deformasiyadan qayıtdıqda isə soyuması.

Qazların deformasiyası onun molekullarının, kauçukun deformasiyası isə onun kinetik vahidlərinin istilik hərəkəti ilə müəyyən olunur. Deməli yüksəkəlastiklik kinetik təbiətə malikdir. Elastik modulunun temperaturdan asılılığı da onu təsdiq edir. Temperatur artdıqda kristalların elastiklik modulu azalır, kauçuk və qazların modulu isə artır. Kristal qızdırdıqda onların həcmi genişlənir, onu təşkil edən zər-

rəciklər arasındakı məsafə artır və uyğun olaraq qarşılıqlı təsir qüvvəsi müəyyən qədər azalır. Kauçuk və qazlarda temperatur artdıqda seqmentlərin və molekulların kinetik enerjisi, təzyiği artır və ona görə də elastiklik modulu yüksəlir.

Yüksəkəlastikliyin kinetik təbiətə malik olmasının termodinamik əsası vardır. Termodinamikanın birinci və ikinci qanununa görə

$$dQ = dU + dA' \text{ və } dQ \leq TdS$$

olduğundan

$$dU + dA' \leq TdS \quad (1.5.1)$$

olmalıdır. Məlumdur ki, xarici deformasiya etdirici qüvvənin işi əks işarə ilə qazın gördüyü işə bərabərdir, yəni  $dA' = -fdl$  -dir. Onda

$$du - fdl - TdS \leq 0 \quad (1.5.2)$$

yazmaq olar. Termodinamik tarazlıq halında

$$dU - TdS - fdl = 0 \quad (1.5.3)$$

yazmaq olar. Buradan

$$f = \left( \frac{\partial U}{\partial l} \right)_T - T \left( \frac{\partial S}{\partial l} \right)_T \quad (1.5.4)$$

alınar. Bu ifadə göstərir ki, deformasiya etdirici qüvvə cismin daxili enerjisini və entropiyasını dəyişdirir. Bu isə o deməkdir ki, elastik deformasiya zamanı cisimdə iki elastik qüvvə meydana çıxır: 1) daxili enerjinin dəyişməsi hesabına və 2) entropiyanın dəyişməsi hesabına yaranan elastik qüvvələr özünü göstərir. Əgər deformasiya zamanı entropiyanın dəyişməsini nəzərə almasaq, onda

$$f = \left( \frac{\partial U}{\partial l} \right)_T \quad (1.5.5)$$

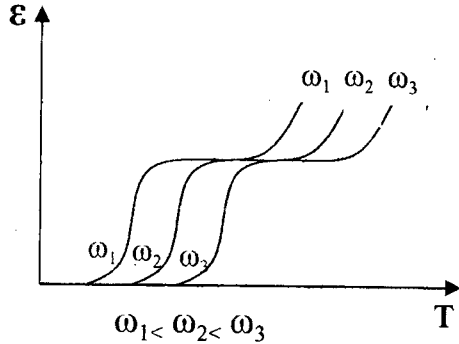
olur, yəni deformasiya etdirici qüvvənin gördüyü iş tamamilə daxili enerjinin artmasına sərf olunur. Bu hal bərk cisimlərin elastik deformasiyasına uyğundur. Qazlarda isə daxili enerji demək olar ki, dəyişmir və

$$f = -T \left( \frac{\partial S}{\partial l} \right)_T \quad (1.5.6)$$

olur, yəni deformasiya zamanı kauçukun və qazın entropiyası azalır.

Yüksəkəlastik hal kauçukabənzər hal olduğundan yuxarıda deyilənlər  $T_T - T_g$  temperatur intervalında bütün polimerlərə aiddir. Çəvik zəncirlərin ən ehtimallı halı onların mümkün qədər bükülmüş konformasiyalarına uyğun gəlir. Deformasiya zamanı bu konformasiyalar daha açıq konformasiyalara keçir və entropiya azalır. Təbiidir ki, deformasiya etdirici qüvvə götürüldükdə zəncir entropiyanın artma istiqamətində öz əvvəlki vəziyyətinə qaydır, ən ehtimallı konformasiyanı bərpa edir. Beləliklə aydın olur ki, yüksək elastiklik entropik xarakter daşıyır.

Deyilənlər tarazlıq halında olan deformasiyaya aiddir. Real polimerlərin deformasiyası zamanı tarazlığın yaranması üçün vaxt tələb olunur, yəni deformasiya relaksasiya prosesi ilə müəyyən olunur. Relaksasiya prosesləri, əsasən polimerin bir fiziki haldan digərinə keçidi zamanı özünü daha kəskin göstərir. Fiziki hallar arasında keçid temperaturları ( $T_g$  və  $T_a$ ) xarici qüvvənin dəyişmə tezliyindən kəskin asılı olur.



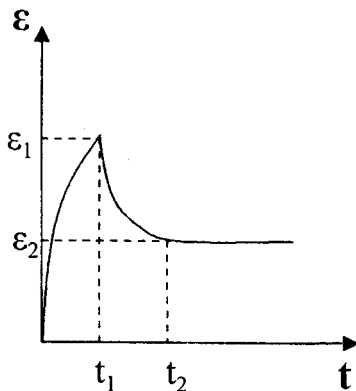
Şəkil 1.2

Şəkil 1.2-dən görünür ki, təsiredici qüvvə nə qədər yavaş dəyişərsə göstərilən temperaturlar bir o qədər aşağı olur. Bu asılılıqlar bir daha polimerdə gedən proseslərin relaksasiya xarakterli olduğunu göstərir.

Şəkil 1.2-dən görünür ki, təsiredici qüvvə nə qədər yavaş dəyişərsə göstərilən temperaturlar bir o qədər aşağı olur. Bu asılılıqlar bir daha polimerdə gedən proseslərin relaksasiya xarakterli olduğunu göstərir.

**Polimerin özlüaxıcılıq halı.** Polimerin özlüaxıcılıq halı onun özlülüyünün azalması ilə mayeyə çevrilməsinə uyğundur. Bu halda olan polimerdə dönməyən deformasiya yaranır: polimer zəncirləri bir-birinə nəzərən sürüşərək yerlərini dəyişirlər. Aşağımolekullu mayələrin axması zamanı molekül bütünlükdə bir vəziyyətdən digərinə sıçrayır. Polimerlərdə isə seqmentlər ardıcıl olaraq diffuziya mexanizmi ilə bir vəziyyətdən digər vəziyyətə nüfuz edirlər. Seqmentlərin yüksək mütəhərrikliyi zəncirin çevikliyinə artmasına səbəb olur. Zəncir seqment addımları ilə hərəkət edərək kütlə mərkəzinin yerini dəyişir, yəni polimer dönməyən deformasiyaya uğrayır. Özlü axıcılığın aktivləşmə enerjisi zəncirin uzunluğu ilə artır. Homoloji sırada kinetik (mexaniki) seqmentlərin mütəhərrikliyi müəyyən qiymətə çatdıqdan sonra zəncirin uzunluğunun sonrakı artması aktivləşmə enerjisini dəyişdirmir, yəni aktivləşmə enerjisi artıq zəncirin uzunluğundan asılı olmur. Bu isə o deməkdir ki, polimerin özlüaxıcılıq halının aktivləşmə enerjisi seqmentlərin aktivləşmə enerjisi ilə təyin olunur. Deməli seqmentlərin ölçüsünü özlüaxıcılıq zamanı aktivləşmə enerjisinin zəncirin uzunluğundan asılı olmayan hüduduna görə təyin etmək olar.

Özlüaxıcılıq zamanı zəncirin kütlə mərkəzi yerini dəyişməklə yanaşı onun axın istiqamətində dartılması da baş verir, yəni polimer zənciri bükülmüş konformasiyadan açılmış yüksək asimmetrik konformasiyaya keçir: əlavə yüksəkəlastik deformasiya yaranır. Dönən yüksəkəlastik deformasiyanı dönməyən özlüaxıcılıq deformasiyasından ayırmaq üçün axma prosesinin müəyyən anında ( $t_1$ ) deformasiya etdirici qüvvəni götürürlər. Bu andan başlayaraq yüksəkəlastik defor-



Şəkil 1.3

masiya  $t_2$  anına qədər relaksasiya edir və  $t_2$  anından sonra təkcə dönməyən özlüaxıcılığa uyğun deformasiya ( $\varepsilon_2$ ) qalır. Ümumi deformasiya  $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$  qədər azalır. Deməli ümumi deformasiyanın (şəkil 1.3)  $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$  hissəsi yüksəkəlastik deformasiyası,  $\varepsilon_2$  hissəsi isə özlüaxıcılıq deformasiyasıdır.

## § 6. Polimerin plastifikasiyası

Plastifikasiya geniş mənada polimerə xüsusi seçilmiş maddələrin plastifikatorların əlavə edilməsi ilə onların quruluş elementlərinin mütəhərrikliyini artırmaqdan ibarətdir. Plastifikasiya müəyyən mənada polimerin ona əlavə edilmiş maddədə həll olması deməkdir.

Plastifikasiya nəticəsində ixtiyari fiziki halda olan polimerin deformasiya qabiliyyəti artır, bir fiziki haldan digər hala keçid temperaturu aşağı düşür, şaxtaya davamlılığı artır. Plastifikatorun xarakterindən asılı olaraq keçid temperaturlarının dəyişməsi müxtəlif ola bilər. Ola bilər ki, şüşələşmə temperaturu aşağı düşsün, lakin özlüaxıcılıq temperaturu dəyişməsin. Belə olduqda polimerin yüksəkəlastik halının temperatur intervalı genişlənir. Bəzən belə plastifikasiya elastifikasiya adlanır.

Plastifikasiya molekulyar və molekulüstlü səviyyədə ola bilər. Molekulyar səviyyədə olan plastifikasiya zamanı plastifikatorun molekulları polimer zəncirləri arasında paylanır, molekulüstlü plastifikasiyada isə – molekulüstlü quruluşlar arasına daxil olur. Belə plastifikasiyalar dəstədaxili (molekulyar) və dəstələrarası (quruluş) plastifikasiyalar adlanır. Hər iki növ plastifikasiya kinetik elementlər arasında «yağlayıcı» rolu oynayır.

Molekulyar plastifikasiya zamanı polyar polimerə polyar plastifikator vurduqda şüşələşmə temperaturunun aşağı

ğiya doğru dəyişməsi ( $\Delta T_g$ ) qarışdırılan maddənin molekullarının formasından və ölçüsündən asılı olmayıb, onların sayı ( $n$ ) ilə mütənasib olur:

$$\Delta T_g = k \left( \frac{c}{M} \right) = kn \quad (1.6.1)$$

Burada  $c$  -vurulan maddənin konsentrasiyası,  $M$  -isə onun molyar kütləsidir.

Plastifikatorun molekulları zəncirin bir-birilə dipol qarşılıqlı təsirində olan aktiv qruplarının arasına daxil olur və onları ekriyanlaşdırır. Şüşələşmə temperaturunun plastifikator molekullarının sayından asılılığı qeyri-polyar polimerlərin qeyri-polyar maddələrlə plastifikasiyasında özünü doğrultmur. Daha ümumi qanun plastifikatorun həcm payından asılılıq qanunudur:

$$\Delta T_g = kc \quad (1.6.2)$$

Burada  $c$  -plastifikatorun həcm payıdır. Bu qanun plastifikasiya olunmuş polimerin şüşələşmə temperaturunun plastifikatorun şüşələşmə temperaturuna bərabər olana qədər doğru olur. Göstərilən qanunlar molekulyar plastifikasiyaya aiddir.

Çevik zəncirli polimerə plastifikator vurduqda həm şüşələşmə və həm də özlüaxıcılıq temperatur keçidləri dəyişir, yüksəkəlastik halın temperatur intervalı ( $T_a - T_g$ ) azalır, keçid temperaturları bir-birinə yaxınlaşır. Plastifikatorun miqdarının müəyyən qiymətində bu temperaturlar bərabərləşir və polimer özlüaxıcılıq halına keçir.

Sərt zəncirli polimerlərdə plastifikasiya müəyyən qədər fərqlənir. Temperatur keçidləri kimyəvi parçalanma temperaturundan yuxarıda olan sərt zəncirli polimerləri plastifikasiya etdikdə onlarda hər iki temperatur keçidi aşağı düşür. Onların aşağıya doğru sürüşmə sürətləri eyni olduqda sərt zəncirli polimer birdəfəlik özlüaxıcılıq halına keçir, sürətlər müxtəlif olduqda yüksəkəlastik hal müşahidə olunur. Plasti-

fikatorun miqdarı artdıqca əvvəlcə yüksəkəlastik halın temperatur intervalı genişlənir, sonra isə çevik zəncirli polimerlərdə olduğu kimi azalır və nəhayət temperaturlar bərabərləşir və özlüaxıcılıq halı yaranır.

Qeyd etmək lazımdır ki, molekulyar plastifikasiya effekti polimerə temperatur və mexaniki sahənin təsir effektinə uyğun gəlir. Bu uyğunluq çevik zəncirli polimerlər üçün daha yüksək dərəcədə özünü göstərir. Məlumdur ki, relaksasiya müddəti temperaturdan asılı olaraq

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U}{kT}} \quad (1.6.3)$$

qanunu ilə azalır, yəni temperatur artdıqca kinetik vahidlərin mütəhərrikliyi artır. Həm də məlumdur ki, mexaniki gərginlik kinetik vahidlərin yenidən qruplaşması üçün lazım olan aktivləşmə enerjisini azaldır, yəni aktivləşmə enerjisi  $U - \alpha\sigma$  qədər olur və bununla da relaksasiya müddəti azalır, quruluş vahidlərini mütəhərrikliyi artır. Eynilə plastifikasiya zamanı aktivləşmə enerjisi azalır,  $U - \beta\epsilon$  olur, relaksasiya müddəti qısalır, yəni kinetik vahidlərin mütəhərrikliyi yüksəlir. Beləliklə görünür ki, plastifikasiya temperatur və mexaniki sahələrin təsirinə analogi təsir yaradır.

**Quruluş plastifikasiyası.** Bu növ plastifikasiya zamanı polimerə vurudan maddə molekulüstü quruluş elementlərinin arasına daxil olur, onların bir-birilə qarşılıqlı təsirini zəiflədir və nəhayət onu dağıdır. Polimerlə uyuşmayan plastifikator az miqdarda olduqda molekulyarüstlü quruluş dağılır, onların mütəhərrikliyi artır, şüşələnmə temperaturu kəskin azalır. Bu azalma yuxarıda göstərilən xətti qanuna tabe olmur. Plastifikatorun miqdarının kiçik qiymətlərində şüşələnmə temperaturu kəskin aşağı düşür, plastifikatorun miqdarının sonrakı artımı onu dəyişdirmir. Bu o deməkdir ki, bu halda quruluş plastifikasiyası yaranır. Polimerlə uyuşan plastifikator olduqda yenə də onun az miqdarında şüşələnmə temperaturunun aşağıya doğru dəyişməsi kəskin olur, sonra plastifikatorun miqdarı artdıqca bir müddət dəyişmir,

daha sonra plastifikator molekulüstlü quruluşu dağıdır, quruluş plastifikasiyası molekulyar plastifikasiyaya keçir.

Quruluş plastifikasiyası zamanı polimerin bütün fiziki-mexaniki xassələri dəyişir. Molekulüstlü quruluşda dəyişiklik olmasa da polimerin elastiklik modulu kəskin azalır, dielektrik nüfuzluğu, dielektrik itgisi, mexaniki itgi əhəmiyyətli dərəcədə dəyişir. Molekulüstlü quruluş bütövlükdə relaksasiya prosesində iştirak edir. Relaksasiya prosesinin sürəti artır.

Plastifikator olaraq adətən aşağımolekullu birləşmələrdən istifadə olunur. Bəzi hallarda bir polimer digəri üçün plastifikator ola bilər.



## II FƏSİL

### ATOMLAR ARASINDA RABİTƏLƏR VƏ QARŞILIQLI TƏSİRLƏR

Atomlar arasında qarşılıqlı təsir kovalent, ion, donor-akseptor, metallik, hidrogen rabitəsi və Van-der-Vaals qarşılıqlı təsirləri hesabına yaranır. Kimyəvi rabitələr və Van-der-Vaals qarşılıqlı təsirləri çox müxtəlif olur. İxtiyari kimyəvi rabitə göstərilən rabitələrin bu və ya digər dərəcədə qarışığından yaranır. Bu rabitələr və qarşılıqlı təsirlər yaranma mexanizmlərinə görə bir-birindən fərqlənirlər. Onların ümumi cəhəti ondan ibarətdir ki, rabitə yaradan atomların elektronları hər iki atoma aid olur. Bütün elektronlar hər iki atoma məxsus olurlar. Atomların nüvələri arasında elektron buludunun sıxlığı artır. Sistemin tam enerjisi azalır, molekul dayanıqlı olur. Kimyəvi rabitəni yaradan qüvvə elektrik təbiətlidir. Kimyəvi rabitələr birqat, ikiqat və  $s$  ola bilər. Eyni atomlar tərəfindən yaranan rabitələrin uzunluğu birqat rabitələrdə ən böyük olur. Məsələn  $C-C$  rabitəsinin uzunluğu 0,154 nm olduğu halda,  $C=C$  rabitəsinin uzunluğu 0,134 nm,  $C\equiv C$  rabitəsinin uzunluğu isə 0,12 nm-dir. Atom orbitlərinin hibridləşməsi halından asılı olaraq rabitələr müəyyən bucaq əmələ gətirirlər. Məsələn,  $C-C$  rabitəsində karbon atomlarına birləşən  $C-H$  rabitələri tetraedrik quruluş yaradırlar,  $C=C$ -də həmin rabitələr müstəvidə,  $C\equiv C$ -də isə bir xətt boyunca yerləşirlər.

Hidrogen rabitəsi, əsasən biopolimerlərdə yaranır və molekulu sərtləşdirir, onun çevikliyi azaldır.

Van-der-Vaals qarşılıqlı təsiri atom və molekullar arasındakı məsafədən asılı olub itələmə və cəzbetmə xarakterində ola bilər.

Bütün qarşılıqlı təsirlər atomlarda (atom qruplarında, molekullarda) elektron buludunun paylanma xüsusiyyətinə asılıdır.

## §1. Kovalent rabitə

Kovalent rabitə elektromənfilikləri bir-birinə bərabər və ya yaxın olan atomlar arasında yaranır.  $H_2$  molekulu üçün Şredinger tənliyini həll edərək Qaytler və London göstərmişlər ki, kovalent rabitəni əsasən mübadilə qüvvələri yaradır. Bu qüvvələr elektron buludları bir-birini örtükdə meydana çıxır. Kovalent rabitəni əmələ gətirən elektronların spinləri antiparalel olmalıdır. Kovalent rabitə ikielektronlu rabitədir və bu rabitənin əmələ gəlməsində iştirak edən atomların hər biri bir elektron təqdim edir. Müəyyən edilmişdir ki, kovalent rabitənin xassələri onun iki eyni və ya iki müxtəlif atomlar arasında əmələ gəlməsindən prinsiplial şəkildə asılıdır. Məhz buna görə də kovalent rabitə iki yerə bölünür.

1. Homopolyar rabitə – eyni atomlar arasında yaranan kovalent rabitə;

2. Heteropolyar rabitə- müxtəlif atomlar arasında yaranan kovalent rabitə.

Kvant mexanikası təsəvvürlərinə əsasən A və B atomları arasında yaranan  $A - B$  rabitəsinin dalğa funksiyasını

$$\psi_{A-B} = a\psi_A + b\psi_B \quad (2.1.1)$$

kimi yazmaq olar. Burada  $\psi_A$  və  $\psi_B$  - A və B atomlarının rabitədə iştirak edən elektronlarının dalğa funksiyası,  $a$  və  $b$  isə  $\psi_{A-B}$  funksiyasında uyğun olaraq,  $\psi_a$  və  $\psi_b$  funksiyalarının payını müəyyən edən əmsallardır.

(2.1.1) ifadəsində  $a = b$  olduqda homopolyar,  $a \neq b$  olduqda isə heteropolyar rabitə alınır.

Homopolyar rabitədə elektron buludu hər iki nüvəyə nəzərən simmetrik paylanmış olduğundan bu rabitənin dipol momenti sıfıra bərabərdir. Başqa sözlə, homopolyar rabitə qeyri-polyardır. (məsələn,  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$ ,  $N_2$  və s.)

Heteropolyar rabitədə elektron buludu nüvələrə nəzərən simmetrik paylanmamışdır və nüvələrdən birinə doğru

şürüşmüş olur. Başqa sözlə, heteropolyar rabitə sıfırdan fərqli sabit dipol momentinə malikdir, yəni o, polyar rabitədir. (məsələn,  $LiH$ ,  $CO$ ,  $HCl$  və s.)

Qeyd edək ki, kovalent rabitənin polyar və ya qeyri-polyar hesab edilməsi şərtidir. Belə ki, elektronların dalğa xassəsinə malik olması nəticəsində, hətta iki eyni atom arasında yaranan kovalent rabitədə hər iki elektronun eyni bir nüvənin yaxınlığında yerləşməsi ehtimalı vardır. Bunun da nəticəsində həmin rabitə ani polyarlığa malik olur. Məsələn,  $H_2$  molekulunda müəyyən anda elektron buludunun paylanması  $H^-H^+$  ion cütünün yaranmasına uyğun ola bilər. Lakin eyni ehtimalla  $H^+H^-$  ion cütü yaranır ki, bu da orta hesabla elektron buludunun simmetrik paylanmasına və dipol momentinin sıfıra bərabər olmasına gətirir.

Müxtəlif atomlar arasındakı kovalent rabitədə isə elektronların nüvələrdən birinin yaxınlığında olması ehtimalı həmişə böyükdür və bunun da sayəsində rabitənin dipol momenti sıfırdan fərqli olur.

## § 2. İon rabitəsi

Əgər (2.1.1) ifadəsində  $b \gg a$  olarsa, onda  $A-B$  rabitəsi ion rabitəsi adlanır. Deməli, ion rabitəsi heteropolyar rabitənin limit halıdır. Belə ki, əgər atomların elektromənfiliyi bir-birindən kəskin fərqlənirsə, onda bu atomlar arasında rabitə əmələ gələrkən elektron buludu elektromənfiliyi böyük olan atoma doğru sürüşür və atomlar əks işarəli elektrik yükünə malik olan hissəciklərə, yəni ionlara çevrilirlər. Bu ionlar arasında Kulon cazibəsi nəticəsində yaranan kimyəvi rabitə ion rabitəsi olur. Məsələn, metalların atomları öz valent elektronlarını asanlıqla verir, qeyri-metal atomlar isə bu elektronları hərisliklə qəbul edir.

Elektromənfiliyi bir-birindən kəskin fərqlənən atomla-

rın qarşılıqlı təsiri zamanı bu atomlar, qeyd etdiyimiz kimi, əks işarəli ionlara çevrilir:

$$A = A^+ + e + J_A \quad (2.2.2)$$

$$B + e = B^- - E_B \quad (2.2.3)$$

Burada  $J_A - A$  atomunun ionlaşma enerjisi,  $E_B - B$  atomunun elektrona hərisliyidir.  $A^+$  və  $B^-$  ionları arasında yaranan Kulon cazibə qüvvəsi molekulun yaranmasına səbəb olur və bu zaman müəyyən  $E$  enerjisi ayrılır və ya udu-  
lur:

$$A^+ + B^- = A^+B^- + E \quad (2.2.4)$$

Nəticədə alınan molekulda ionlar bir-birindən elə məsafədə yerləşir ki, onlar arasında təsir edən itələmə və cazibə qüvvələri bir-birini tarazlaşdırır. Beləliklə, ion rabitəsinin əmələ gəlməsini

$$A + B = A^+B^- + J_A - E_B + E \quad (2.2.5)$$

tənliyi ilə ifadə etmək olar.

Yuxarıda deyilənlərdən aydın olur ki, ion rabitəsinin əmələ gəlməsində əsas rolu mübadilə qüvvələri deyil, elektrostatik qüvvələr oynayır. Ona görə də ion rabitəsinin əmələ gəlməsini izah etmək üçün kvant mexanikası metodlarını tətbiq etməyə ehtiyac yoxdur. Məhz buna görədir ki, kvant mexanikası yaranmamışdan qabaq, 1916 -cı ildə, Kossel ion rabitəsinin yaranmasını izah edərək göstərmişdir ki, ion rabitəsi ona görə yaranır ki, Mendeleyev cədvəlində hər bir atom öz elektron təbəqəsini uyğun təsirsiz qaz atomunun elektron təbəqəsinə tamamlamağa çalışır. Məsələn, KF birləşməsi yaranarkən  $K^+$  ionu  $Ar$  atomunun,  $F^-$  isə  $Ne$  atomunun elektron konfigurasiyasına malik olur.

Elektronların dalğa xassəsinə malik olması sayəsində, ion rabitəsi əmələ gələrkən, elektronun bir atomdan digərinə tamamilə keçməsi baş verə bilməz, yəni sırf ion rabitəsi mümkün deyildir. Doğrudan da, belə ion rabitəsinin əmələ gəlməsi (2.1.1.) ifadəsində  $a = 0$ ,  $b = 1$  olması deməkdir.

Lakin, elektron dalğa xassəsinə malik olduğuna görə, onun  $A$  nüvəsi yaxınlığında olması ehtimalı çox kiçik olsa da hər halda sıfırdan fərqlidir ( $a^2 \neq 0$ ). Doğrudan da hesablamalarla göstərilmiş və təcrübədə təsdiq olunmuşdur ki, ən tipik  $NaCl$  ion rabitəsi əmələ gələrkən  $Na$  atomundan elektron buludunun yalnız 0,8 hissəsi  $Cl$  atomuna keçir, 0,2 hissəsi isə  $Na$  atomunun ətrafında qalır, yəni  $Na^{+0,8}Cl^{-0,8}$ .

Atomlar arasındakı qarşılıqlı təsirin potensial enerjisi-ni hesablamaq üçün hələ 1907 –ci ildə Q.Mi aşağıdakı ifadə-ni təklif etmişdir:

$$U(r) = -\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n}, n > m \quad (2.2.6)$$

Burada  $A$  və  $B$  müsbət sabit ədədlərdir,  $n > m$  şərti onu göstərir ki, müsbət hədd daha çox üstünlük təşkil edir. Belə ki,  $r \rightarrow 0$  olduqda ikinci hədd daha sürətlə sonsuzluğa,  $r \rightarrow \infty$  olduqda isə sıfıra yaxınlaşır. Bu isə o deməkdir ki, böyük məsafələrdə atomlar arasında cazibə, Kiçik məsafələrdə isə itələmə qüvvələri əhəmiyyət kəsb edir. Sonralar təklif olunan ifadələr nəzəri cəhətdən daha yaxşı əsaslandırılmış olsa da Mi potensialına nisbətən daha yaxşı olan nəticələr vermədiyi üçün və onların tətbiqi riyazi cəhətdən çox mürəkkəb olduğu üçün əsasən (2.2.6) ifadəsindən istifadə olunur. Bir valentli ionlar arasındakı qarşılıqlı təsire baxdıqda SQSE sistemində  $A = e^2$ ,  $m = 1$ , BS sistemində isə

$$A = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}, m = 1 \text{ götürülür.}$$

Qeyd etdiyimiz kimi, ion rabitəsi heteropolyar rabitənin limit halıdır. Ona görə də heteropolyar rabitəni nəzərdən keçirərkən bu rabitənin kovalent və ya ion xarakterli olmasından danışmaq olar. Əgər baxılan rabitədə elektron buludunun paylanması ion və ya kovalent rabitə üçün xarakterik olan paylanmaya yaxındırsa, onda deyirlər ki, bu rabitə ion və ya kovalent xarakterli rabitədir.

İon rabitəsini və kovalent rabitəni bir –birindən fərqləndirən bir sıra xüsusiyyətlər vardır:

1. İon rabitəsinin dipol momenti kovalent rabitənin dipol momentindən xeyli böyükdür və 9 -12 D olur. Kovalent rabitənin dipol momenti isə ya sıfıra bərabərdir (eyni atomlar), ya da çox kiçikdir (elektromənfiliyi bir–birinə yaxın olan atomlar).

2. Kovalent rabitələr doyma və fəzada dəyişməz istiqamətə malikdir. Doğrudan da ionları yüklü kürəcik kimi təsəvvür etsək, bu kürəciyin yaratdığı elektrik sahəsinin qüvvə xətləri fəzada bütün istiqamətlərdə bərabər yönəlmişdir. Ona görə də hər bir ion əks işarəli yükə malik olan ionu istənilən istiqamətdə özünə cəzb edə bilər, yəni ion rabitəsi istiqamətlənmə xassəsinə malik deyil. Digər tərəfdən, aydındır ki, əks işarəli ionun bir –birilə qarşılıqlı təsiri ionların yaratdığı elektrostatik sahələrin tam qarşılıqlı kompensasiyasına səbəb ola bilməz. Məhz buna görə də həmin ionlar əks işarəli başqa ionları da digər istiqamətlərdə özünə cəzb etməyə qadirdir. Deməli, ion rabitəsi kovalent rabitədən fərqli olaraq, doyma xassəsinə də malik deyildir.

Məsələn,  $NaCl$  kristalında hər bir ion altı yaxın qonşu ionla rabitə əmələ gətirir, yəni hər bir ionun koordinasiya ədədi 6–dır. Lakin bu, ion rabitəsinin doyması ilə deyil,  $Na$  və  $Cl$  atomlarının ölçüsü ilə əlaqədardır.

3. İon rabitəsi nəticəsində yaranan birləşmələr bərk halda ion kristalları, kovalent rabitə nəticəsində yaranan birləşmələr isə molekulyar kristallar adlanır. Kulon qüvvələri doyma xassəsinə malik olmadığına görə ion kristalında hər bir ion istənilən sayda ionla (əgər bu ionların ölçüləri imkan verərsə) qarşılıqlı təsirdə ola bilər. Bu baxımdan ion kristalı nəhəng bir molekuldur. Molekulyar kristallarda isə qonşu molekulalar bir–biri ilə örtmə qüvvələri vasitəsilə qarşılıqlı təsirdə ola bilmir. Çünki həmin qüvvələr doyma xassəsinə malikdir. Molekulda hər bir atom bu molekulun digər atomu ilə kovalent rabitədə olduğu üçün qonşu molekulun

atomu ilə kovalent rabitədə iştirak edə bilməz. Molekulyar kristallarda molekullar arasındakı qarşılıqlı təsir Van-der-Vaals qüvvələri vasitəsilə baş verir.

Yuxarıda deyilənlərdən aydın olur ki, nə üçün ion kristalların ərimə temperaturu molekulyar kristalların ərimə temperaturundan xeyli yüksəkdir. Elə buna görədir ki, çox da yüksək olmayan otaq temperaturunda bəzi kovalent birləşmələr ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$ ,  $CH_4$  və s.) qaz halında olur.

İon birləşmələri isə adi şəraitdə kristal maddələrdir. Ona görə də ion birləşmələr üçün  $NaCl$ ,  $CsCl$  və s. kimi iki ionlu molekul anlayışı öz mənasını itirir. Hər bir kristal külli miqdarda ionlardan ibarətdir:  $Na_nCl_n$ ,  $Cs_nCl_n$ .

4. İon birləşmələrin suda məhlulu elektrik cərəyanını yaxşı keçirdiyi halda kovalent birləşmələrin suda məhlulu elektrik keçirmir.

5. Rabitənin enerjisinə görə də onun ion və ya kovalent xarakterli olduğunu müəyyən etmək olar. Belə ki,  $A-B$  kovalent rabitəsinin enerjisi  $A-A$  və  $B-B$  rabitələrinin enerjisinin cəminin yarısına bərabərdir:

$$E_{AB} = \frac{1}{2}(E_{AA} + E_{BB}) \quad (2.2.7)$$

İon rabitəsi üçün isə (2.2.7) şərti ödənmir.

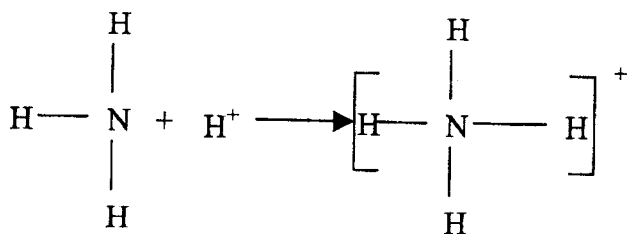
### § 3. Donor – akseptor rabitəsi

Məlum olduğu kimi, Qaytler və Londona görə, kovalent rabitə spinləri antiparalel olan elektron cütü tərəfindən yaradılır. Belə ki,  $H_2$ ,  $Li_2$ ,  $O_2$  və s. molekullar yaranarkən hər bir atom bir elektron təqdim edir və bu elektronların spinləri antiparalel olmalıdır. Lakin bir sıra hallarda kovalent rabitə bir atom tərəfindən iki elektron, digər atom tərəfindən isə boş atom orbitalı təqdim edilməklə yaranır. Bu qayda ilə yaranmış kovalent rabitə donor–akseptor rabitəsi adlanır. Elektron cütünü təqdim edən atom donor, boş orbi-

talı təqdim edən atom isə akseptor adlanır.

Donor-akseptor rabitəsi kataliz proseslərinin əsasını təşkil edir, məhlullarda molekul və ionların solvatasiyasını təmin edir və bir çox yeni birləşmələrin əmələ gəlməsinə səbəb olur.

Misal olaraq, protonun ammiakla birləşməsi nəticəsində ammoniumun müsbət ionunun yaranmasına baxaq:



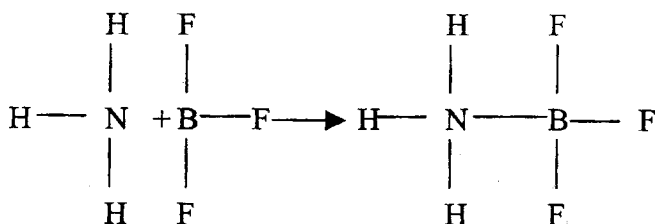
Azot atomunun elektron konfigurasiyası  $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2$  kimidir.  $\text{NH}_3$  molekulunda kimyəvi rabitələrin əmələ gəlməsində  $2s$  elektronlar tam iştirak etmir. Ona görə də azotun  $2s$  elektronları sərbəst və ya bölünməz elektron cütü adlanır.  $\text{NH}_4^+$  ionu yaranarkən azot atomunun bölünməz elektron cütü proton tərəfindən cəzb olunur və nəticədə kovalent rabitə yaranır.

Donor-akseptor rabitəsi iki molekul arasında da əmələ gələ bilər.

Burada  $\text{BF}_3$  molekulunda müsbət yükə malik olan  $B$  atomu boş orbitala malikdir və akseptor rolunu oynayır.  $\text{NH}_3$  molekulunda mənfi yükə malik olan  $N$  atomu bölünməz elektron cütünə malikdir və donör rolunu oynayır. Göründüyü kimi, donör-akseptor rabitəsi, elə bil ki, kovalent və ion rabitələrinin kombinasiyasıdır.

Molekullar arası donör-akseptor rabitəsinin enerjisi  $6-12\text{KC/mol}$  ilə  $200-250\text{KC/mol}$  intervalında dəyişir.





Biz II dövr elementlərinin atomlarının bölünməz  $2s$  - elektron cütünün iştirakı ilə yaranan donor-akseptor rabitə-sini nəzərdən keçirdik. Bu zaman rabitə qeyri-metal atomu-nun təqdim etdiyi elektron cütü və metal atomunun təqdim etdiyi boş orbitalın iştirakı ilə yaranır. Yəni qeyri-metal ato-mu donor, metal atomu isə akseptor rolunu oynayır. Lakin metal atomu donor, qeyri-metal atomu akseptor rolunu oynayan rabitələr də mümkündür. Belə rabitələr tərs donor-akseptor rabitəsi adlanır. Tərs donor-akseptor rabitəsi ke-çid qrupu elementlərinin iştirak etdiyi birləşmələrdə özünü büruzə verir.

#### § 4. Metallik rabitə

Məlumdur ki, metallar kovalent və ion birləşmələr-dən bir sıra xüsusiyyətləri ilə fərqlənirlər. Belə ki, 1) metallar yüksək elektrik və istilik keçiriciliyinə malikdirlər; 2) adi şə-raiddə, civə istisna olmaqla, bütün metallar kristal maddədirlər və özü də bu kristallarda hər bir atomun koordinasiya ədədi böyükdür. Bu fərqlər göstərir ki, metallarda özünəməxsus kimyəvi rabitə mövcuddur və məhz ona görə də metallik rabitə anlayışından istifadə olunur.

Kovalent və ion birləşmələrindən fərqli olaraq, metal-larda az sayda elektronlar, bütün həcm boyu hərəkət edərək, çoxlu sayda atom nüvələri arasında rabitə yaradır. Başqa sözlə, metallarda lokallaşmamış kimyəvi rabitə mövcuddur. Buna görə də bəzən metallara sıx yerləşmiş və bir-biri ilə

elektron qazı ilə rabitələnən müsbət yüklü ionlardan ibarət kristal kimi baxırlar.

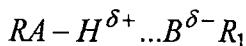
Qeyd edək ki, metallik rabitə özünü həm də növbələşən birqat və ikiqat rabitələri olan bəzi molekularda da göstərir. Məsələn, polimer zəncirlərində atomların  $\pi$ -elektronları bir-birini örtərək rabitə əmələ gətirir və bu rabitələr lokallaşmamışlar. Yəni, həmin rabitələri əmələ gətirən elektronlar, metallarda olduğu kimi, bütün zəncir boyu yerlərini dəyişirlər. Belə mənzərə eyni ilə benzol həlqəsində də müşahidə olunur.

Metallik rabitə qeyri-lokallıq xassəsinə malik olduğu üçün onu molekulyar orbitallar nəzəriyyəsinə görə təsvir etmək daha məqsədəuyğundur.

## § 5. Hidrogen rabitəsi

Çoxlu sayda təcrübi faktlar göstərir ki, hidrogen atomu heç olmasa bir bölünməz elektron cütünə malik olan iki müxtəlif elektromənfə atom arasında rabitə əmələ gətirmək qabiliyyətinə malikdir. Belə rabitə hidrogen rabitəsi adlanır. Bu atomlar müxtəlif molekulların və ya eyni molekulun tərkibinə daxil ola bilər. Buna uyğun olaraq, molekullararası və ya molekul daxili hidrogen rabitəsi anlayışlarından istifadə edilir. Hidrogen rabitəsini adətən nöqtələrlə göstərirlər.

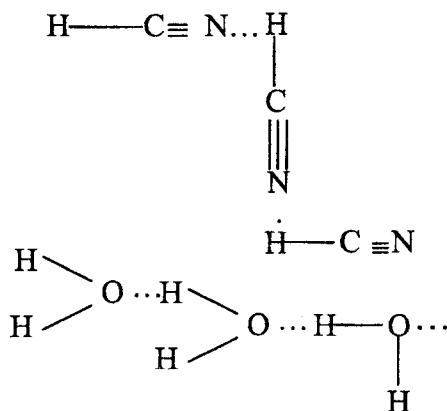
Molekullararası hidrogen rabitəsini ümumi şəkildə aşağıdakı kimi göstərmək olar.



Burada hidrogen atomu  $A$  atomu ilə kovalent rabitədə olduğu üçün onun elektron buludu  $A$  atomuna doğru sürüşmüşdür və o, proton olmuşdur. Bu protonlaşmış hidrogen ilə qonşu molekulun  $B$  atomunun bölünməz elektron cütü arasındakı elektrostatik qarşılıqlı təsir nəticəsində hidrogen rabitəsi yaranır. Bu rabitənin yaranmasının əsas səbəbi müsbət polyarlaşmış hidrogen atomunun çox kiçik ölçüyə

malik olması və onunla kovalent rabitədə olmayan mənfi polyarlaşmış qonşu atomun elektron təbəqəsinə daxil ola bilməsidir.

Hidrogen rabitəsinə misal olaraq sinil turşusu molekulları və su molekulları arasındakı rabitəni göstərmək olar: Qeyd edək ki, su molekulunda oksigen atomunun iki dənə bölünməz elektron cütü və iki dənə hidrogen atomu olduğu-



na görə hər bir su molekulu dörd dənə hidrogen rabitəsi yarada bilər. Buzun kristallik quruluşu məhz bununla izah olunur.

Hidrogen rabitəsində hidrogen atomu heç də əlaqələndirdiyi atomlar arasındakı məsafənin ortasında yerləşmir; o, kovalent rabitədə olduğu atoma daha yaxın yerləşir. Məsələn, suda  $O-H$  kovalent rabitəsinin uzunluğu  $0,9 \text{ \AA}$  ol-

duğu halda,  $O \cdots H$  hidrogen rabitəsinin uzunluğu  $1,76 \text{ \AA}$ -dir. Buradan da aydın olur ki, hidrogen rabitəsinin enerjisi kovalent rabitəsinin enerjisindən çox kiçik olmalıdır. Məhz buna görədir ki, buz əriyərkən hidrogen rabitələrinin 15% -ə qədəri, suyu  $40^\circ \text{C}$  qızdırdıqda isə bu rabitələrin 50% -i qırılır. Su buxarında isə hidrogen rabitələri, praktik olaraq,

yoxdur. Müəyyən edilmişdir ki, hidrogen rabitəsinin enerjisi kovalent rabitənin enerjisindən bir tərtib kiçik olduğu halda Van-der-Vaals qarşılıqlı təsirin enerjisindən böyükdür və  $8-40\text{KC/mol}$  intervalındadır.

Hidrogen rabitəsi kristallaşma, həllolma, kristalhidratların yaranması, elektrolitik dissosiasiya proseslərində molekulların birləşməsində, üzvi birləşmələr, polimerlər və zülallar kimyasında mühüm rol oynayır.

Qeyd edək ki, hidrogen rabitəsinin təbiəti hələ axıra qədər məlum deyildir. Aydınır ki, burada həm dipollar arasındakı qarşılıqlı təsir, həm polyarlaşma effekti və həm də donor-akseptor qarşılıqlı təsiri rol oynayır. Hidrogen rabitəsinin kvant mexaniki öyrənilməsində çətinlik ondan ibarətdir ki, hesablamalardakı xəta rabitənin enerjisindən xeyli böyükdür.

## § 6. Van-der-Vaals qarşılıqlı təsiri

Molekullar arasında donor-akseptor qarşılıqlı təsirdən başqa elektrostatik qarşılıqlı təsir də baş verir. Bu qarşılıqlı təsir hər iki molekulun polyarlaşması nəticəsində yaranır. Belə qarşılıqlı təsir qüvvələri qazlar və mayelər üçün məlum olan Van-der-Vaals tənliyinə də daxil olduğundan çox vaxt həmin qüvvələri Van-der-Vaals qüvvələri adlandırırlar.

Ümumiyyətlə isə, atomların elektron verməsi olmadan molekullar arasında baş verən qarşılıqlı təsir Van-der-Vaals qarşılıqlı təsiri adlandırılır.

Molekullar arasında elektrostatik qarşılıqlı təsirin orientasiya, induksiya və dispersiya qarşılıqlı təsiri kimi növləri vardır. Bunlardan ən universal olanı, yəni bütün hallarda təzahür edən dispersiya qarşılıqlı təsirdir. Molekullar arasında bu qarşılıqlı təsir onlarda yaranan ani dipol momentlərinin bir-birini cəzb etməsi nəticəsində baş verir. Belə ki, molekullar bir-birinə yaxınlaşarkən mikrodipolların orientasiyası bir-birindən asılı olur və onların müxtəlif mole-

kullarda yaranması və yox olması eyni ahəngdə baş verir. Müxtəlif molekularda mikrodipolların sinxron yaranması və yox olması onların cəzb olunması ilə müşahidə olunur. Mikrodipolların yaranması və yox olması sinxron olmazsa, molekular arasında itələmə baş verir.

Dispersiya qüvvələri hesabına alçaq temperaturlarda  $Ne_2$ ,  $Ar_2$ ,  $Xe_2$ ,  $Ca_2$ ,  $Hg_2$  və s. molekulalarının mövcud olduğu məlumdur. Belə molekulaların mövcud olması üçün onların istilik hərəkətinin enerjisi Van-der-Vaals qarşılıqlı təsirin enerjisindən kiçik olmalıdır.

Müəyyən edilmişdir ki, dispersiya qarşılıqlı təsirinin enerjisi molekulaların  $J_1$  və  $J_2$  ionlaşma potensiallarından,  $\alpha_1$  və  $\alpha_2$  polyarlığından asılıdır.

$$E_{dis} = -\frac{3}{2} \frac{J_1 J_2}{J_1 + J_2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6} \quad (2.6.1)$$

Burada  $r$  -molekular arasındakı məsafədir.

Oriyentasiya qarşılıqlı təsiri polyar molekulalar arasında baş verir. Bu qarşılıqlı təsir çox zaman dipol-dipol qarşılıqlı təsiri də adlanır.

Sabit dipol momentinə malik molekulalar bir-birinə yaxınlaşarkən xaotik istilik hərəkəti nəticəsində elə yönəllirlər ki, onlar arasında qarşılıqlı təsirin enerjisi minimum olsun. Bunun üçün elektrik dipollarının müxtəlif yüklü ucları bir-birinə qarşı yerləşir. Molekulalar arasında oriyentasiya qarşılıqlı təsirin enerjisi aşağıdakı düsturla təyin olunur:

$$E_{oriyent} = -2 \frac{\mu_1 \mu_2}{r^3} \quad (2.6.2)$$

Burada  $r$  -dipollar arasındakı məsafə,  $\mu_1$  və  $\mu_2$  isə dipol momentləridir.

İnduksiya qarşılıqlı təsiri molekulaların induksiya olmuş dipolları hesabına baş verir. Fərz edək ki, bizi polyar, digəri isə qeyri-polyar olan iki molekul bir-birinə yaxınlaşır. Bu zaman polyar molekulun təsiri nəticəsində qeyri-polyar mo-

lekulun elektron buludu deformasiyaya uğrayır və onda dipol yaranır (induksiyanır). Nəticədə qeyri-polyar molekulda induksiyanmış dipol polyar molekulun sabit dipolu tərəfindən cəzb olunur və həm də induksiyanmış dipol öz növbəsində polyar molekulun dipolunun elektrik momentini gücləndirir. İnduksiya qarşılıqlı təsirinə enerjisi

$$E_{ind} = -\frac{1}{r^6}(\alpha_1\mu_1^2 + \alpha_2\mu_2^2) \quad (2.6.3)$$

düsturu ilə hesablanır.

## § 7. Potensial funksiyalar

Aydındır ki, atom və molekullardan təşkil olunmuş sistemin xassələri onlar arasındakı qarşılıqlı təsirdən asılı olacaqdır. Qarşılıqlı təsirləri öyrənmək üçün müxtəlif yanaşmalardan istifadə olunur. Onlardan biri və ən çox istifadə olunanı empirik model yaxınlaşmasıdır. Bu modelə görə molekul qarşılıqlı təsirdə olan atomlar sistemidir. Onun əsasında Born-Oppenheymer ideyası durur: "molekulun enerjisini nüvələrin koordinatlarının kəsilməz funksiyası ilə göstərmək olar." Bu model molekulların konformasiyasını - enerjisini və həndəsəsini müəyyən etməyə imkan verir.

Mexaniki modelin əsas xüsusiyyətləri aşağıdakılardır:

- molekulu təşkil edən atomlar sərt rabitələrlə birbirinə bağlanmışlar,
- daxilmolekulyar və molekullararası qarşılıqlı təsir mərkəzi xarakter daşıyır (kənara çıxmalar da ola bilər),
- qeyri-valent qarşılıqlı təsir nəzərə alınmadıqda hər bir atom-atom rabitəsinin özünə məxsus «ideal» valent bucağı vardır,
- valent bucaqları dəyişdikdə enerji sərf olunur,
- konformasiyanın dəyişməsinə uyğun enerji valent bucaqlarının deformasiya enerjisi ilə qeyri-valent qarşılıqlı təsir enerjilərinin cəminə bərabər olur (sonrakı yaxınlaşmalarda başqa enerjilər də nəzərə alınır).

Əksər hallarda qeyri-valent qarşılıqlı təsir Lennard-Cons

$$W(r) = \varepsilon(x^{-12} - 2x^{-6}), \quad (2.7.1)$$

( $\varepsilon$  -potensial çuxurun dərinliyi,  $x = \frac{r}{r_0}$ ,  $r_0$  -tarazlıq məsafəsidir) və Bukinhem

$$W(r) = -Ax^{-6} + B \exp(-\alpha x) \quad (2.7.2)$$

( $A > 0$ ,  $B = \frac{6,4}{\rho} \exp(\rho) > 0$ ,  $\rho > 0$  olub, empirik parametrlərdir) potensial funksiyaları ilə verilir.

Mayelərdə qarşılıqlı təsiri xarakterizə etmək üçün Morze potensialından

$$W(r) = \varepsilon \{1 - \exp[-a(r - r_0)]\}^2 \quad (2.7.3)$$

istifadə edilir. Bu potensial sadə molekularda daxili fırlanmanın potensial çəpərini hesablamağa imkan verir.

Böyük məsafələrdə Ridberq potensialı

$$W(r) = -\varepsilon(1 + \alpha x) \exp(-\alpha x) \quad (2.7.4)$$

daha düzgün nəticələrə gətirir ( $x = \frac{r}{r_0} - 1$ ).

Yuxarıda göstərilən 2 və 3 parametrlı potensiallardan əlavə çox sayda potensiallar təklif edilmişdir. Onlardan biri Bukinhem –Korner potensialıdır.

$$f(r) = -(Ar^{-6} + Cr^{-8})D + B \exp(-Cr) \quad (2.7.5)$$

Burada

$$D = \begin{cases} 1 & r \geq r_0 \text{ olduqda} \\ \exp \left\{ 4 \left[ 1 - \frac{r}{r_0} \right]^3 \right\} & r < r_0 \text{ olduqda} \end{cases} \quad (2.7.6)$$

kimi təyin olunur. Bu funksiyaya 4 parametrlin daxil olması onunla işləməyi çətinləşdirir. Lakin bu funksiya real qarşılıqlı təsiri daha düzgün əks etdirir.

Valent bucaqlarının deformasiyasını elastik qəbul edərək

$$W(\varphi) = \frac{1}{2} \sum c_i (\varphi_i - \varphi_i^0)^2 \quad (2.7.7)$$

funksiyası ilə enerjini hesablamaq olar. Burada  $c_i$ -elastiklik əmsallarıdır.

Qeyri-valent və deformasiya qarşılıqlı təsir funksiyalarının cəminin minimumlarını hesablamaqla dayanıqlı konformasiyaları tapmaq olar.

### § 8. Potensial funksiyaların fiziki təbiəti

Məlumdur ki, neytral atomlar (molekullar) arasında həm itələmə və həm də cəzətmə qarşılıqlı təsirləri mövcuddur. Tarazlıq vəziyyətinə uyğun məsafədən kiçik məsafələrdə itələmə, böyük məsafələrdə isə cəzətmə qüvvələri özünü göstərir. Fiziki mahiyyətinə görə itələmə enerjisi müsbət, cəzətmə enerjisi isə mənfi olur.

**Cəzətmə enerjiləri.** Keezom hesablamışdır ki, dipol momentləri  $\mu$  olan və bir-birindən  $r$  məsafədə yerləşən iki neytral atom

$$W(r) = -\frac{2}{3} \frac{\mu^4}{kT} r^{-6} \quad (2.8.1)$$

enerjisi ilə cəzə olunurlar. Burada  $\frac{2}{3}$  Bolsman paylanması-na tabe olan dipolların bütün istiqamətlər üzrə ortalaşdırılmasından irəli gələn əmsaldır.

Debay göstərmişdir ki, induksiyanmış dipollar arasındakı cəzətmə qarşılıqlı təsiri

$$W(r) = -2\alpha\mu^2 r^{-6} \quad (2.8.2)$$

düsturu ilə hesablanabilir. Burada  $\alpha$  dipol momenti  $\mu$  olan bir atomun induksiya etdiyi digər atomun polyarlaşma əmsalıdır.

Dipol momentləri olmayan sferik simmetriyaya malik



atomlar arasında da qarşılıqlı təsir olur. Klassik fizika belə qarşılıqlı təsiri izah edə bilmir. Lakin onu belə təsəvvür etmək olar ki, bir atomun elektronları tərəfindən ani olaraq yaranan dipol digər atomda dipol momenti induksiyalayır, onlar eyni fazada olurlar və bir-birini cəzb edirlər. Belə dipolların yaranması flüktuasiya xarakteri daşıyır. Bütün flüktuasiyalar üzrə ortalaşdırılmış hər atomun dipol momenti sıfıra bərabər olur. Flüktuasiya nəticəsində yaranan dipolların qarşılıqlı təsiri dispersion qarşılıqlı təsir adlanır.

Dispersion qarşılıqlı təsiri aşağıdakı sıra şəklində göstərmək olar:

$$W(r) = -ar^{-6} - br^{-8} - cr^{-10} - \dots \quad (2.8.3)$$

Burada birinci hədd dipol –dipol, ikinci hədd dipol –kvadrupol, üçüncü hədd kvadrupol –kvadrupol və s. qarşılıqlı təsirlərini ifadə edir. Bu həddlərin əmsalları atomda elektronların hallarını xarakterizə edən parametrlərdən asılı olub mürəkkəb ifadələrlə ifadə olunur. Bu ifadə  $a$  əmsalı üçün aşağıdakı kimidir:

$$a = \frac{3e^4 h^4}{2m_e^2} \left[ \sum_{i \neq j=0} \sum \frac{f_{i1} f_{2j}}{(E_{10} - E_{i1})(E_{20} - E_{2j})(E_{10} + E_{20} - E_{i1} - E_{2j})} \right] \quad (2.8.4)$$

Burada  $E_{mn}$  -  $m$ -inci atomun  $n$ -ci elektron halının enerjisi,  $f_{mn}$  -əsas haldan  $n$ -ci həyəcanlanmış hala keçidə uyğun osillyatorun gücüdür. Düstura daxil olan  $E$ -ləri spektroskopik üsulla təyin edirlər,  $f$ -ləri isə dəqiq hesablamaq mümkün olmur. Ona görə də  $a$ -nı hesablamaq üçün daha sadə düsturlardan istifadə edirlər. Bu düsturlara bilavasitə təcrübədən təyin olunan kəmiyyətlər daxil olur. Bu düsturlardan ən çox istifadə olunanlar London düsturu

$$a = \frac{3}{2} \alpha_A \alpha_B \frac{J_A J_B}{J_A + J_B}, \quad (2.8.5)$$

Slater –Kirkvud düsturu

$$a = \frac{3 e^2 h^2}{2 m_e} \frac{\alpha_A \alpha_B}{\left(\frac{\alpha_A}{N_A}\right)^{1/2} + \left(\frac{\alpha_B}{N_B}\right)^{1/2}}, \quad (2.8.6)$$

Kirkvud –Müller düsturu

$$a = \frac{6m_e c^2 \alpha_A \alpha_B}{\frac{\alpha_A}{\chi_A} + \frac{\alpha_B}{\chi_B}} \quad (2.8.7)$$

işlədilir. Burada  $\alpha$ ,  $J$ ,  $N$ ,  $\chi$  qarşılıqlı təsirdə olan  $A$  və  $B$  atomlarının (molekullarının) polyarlaşma əmsali, ionlaşma potensialı, valent elektronlarının sayı və diamaqnit qavrayıcılığıdır.

**İtələmə (dəfətmə) enerjisi.** Atomlar (molekullar) arasında itələmə qüvvələri onlar arasındakı məsafənin tarazlıq halına uyğun məsafədən kiçik qiymətlərində özünü göstərir. Bu məsafələrdə elektron buludları bir-birini qismən örtürlər. İtələmə qüvvələrinin təbiəti aydındır. Elektron təbəqələri bir-birinə yaxın olduqda onlar bir-birindən itələnilirlər, Pauli prinsipinə görə orbitlər deformasiya olunurlar. Atomlar aralığında elektronların sıxlığı azalır, nüvələrin elektronlar tərəfindən ekranlaşması zəifləyir, həmin yerlərdə nüvələr qismən «çılpaqlanır» və onlar bir-birini itələyirlər. Beləliklə itələmə həm elektronlar və həm də nüvələr hesabına yaranır. Born–Oppenheymer yaxınlaşmasında bu itələmə enerjisi hidrogen–hidrogen atomları üçün aşağıdakı şəkildə yazılır:

$$W_{HH} = W_e + \frac{e^2}{r} \quad (2.8.8)$$

Burada  $W_e$  - elektronların nüvələrlə və öz aralarında qarşılıqlı təsir enerjisi, ikinci hədd isə nüvələrin Kulon itələmə enerjisidir. Əgər itələmə yalnız nüvələr arasında olarsa, onda məsafədən asılılıq hiperbola verərdi. Lakin təcrübələr göstərir ki, bu asılılıq eksponensial qanuna tabedir. Deməli

düsturdəki birinci hədd eksponensial funksiya olmalıdır. Onun eksponensial xarakteri spinləri bir-birinə əks istiqamətdə yönəlmiş elektronların itələmə qarşılıqlı təsirini göstərən mübadilə inteqrallarından irəli gəlir.

Birelektronlu  $a$  və  $b$  atomlarını mərkəzləşdirilmiş  $\Psi_a$  və  $\Psi_b$  orbitalları arasında mübadilə inteqralı aşağıdakı kimi yazılır:

$$I_{ab} = \iint \psi_a^*(1)\psi_b^*(2)\frac{1}{r_{12}}\psi_a(2)\psi_b(1)d\tau_1d\tau_2 \quad (2.8.9)$$

Malliken yaxınlaşmasında

$$I_{ab} \sim \frac{S_{ab}^2}{r} \quad (2.8.10)$$

olur. Burada

$$S_{ab} = \int \psi_a\psi_b d\tau \quad (2.8.11)$$

olub örtmə inteqralı adlanır. Onda iki hidrogen atomu arasındakı itələmə enerjisini

$$W_{HH} = \frac{kS_{ab}^2}{r} \quad (2.8.12)$$

şəklində yazmaq olar.

Hidrogen atomunun  $1s$  səviyyəsi üçün Sleter orbitallarını axırıncı düsturda yerinə yazsaq itələmə enerjisinin atomlar arasındakı məsafədən asılılığı tapılır. Bu asılılıq həm eksponensial və həm də hiperbolik xarakter daşıyır.

**Daxili fırlanma enerjisi.** Bu enerji torsion enerji adlanır və molekul hissəsinin birqat rabitə ətrafında fırlanması zamanı meydana çıxan potensial çəpərin hündürlüyünü ifadə edir. Bu enerjinin fırlanma bucağından asılılığını müəyyən etmək üçün potensial enerjinin bucağa görə Fürye sırasından istifadə edilir. Sırada  $W(\varphi) = W(-\varphi)$  şərti qəbul edilərsə, yəni  $W$  -nin cüt funksiya olduğu nəzərə alınarsa, onda

$$W(\varphi) = \frac{W_0}{2} + \sum_{i=1}^{\infty} W_1 \cos i\omega\varphi \quad (2.8.13)$$

olar. Fırlanma zamanı molekulun vəziyyətinin təkrarlanmasına uyğun bucaq  $120^\circ$  olarsa, onda  $\omega=3$  olar və torsion enerji birinci yaxınlaşmada

$$W(\varphi) = \frac{W_0}{2} + W_1 \cos 3\varphi \quad (2.8.14)$$

şəklində yazılar.  $W_0$ -potensial çəpərin hündürlüyü,  $W_1$  -isə birinci Fürye əmsəlidir. Eyler -Fürye düsturundan  $W_1 = \frac{W_0}{2}$  alınır. Beləliklə torsion potensialını

$$W(\varphi) = \frac{W_0}{2}(1 + \cos 3\varphi) \quad (2.8.15)$$

düsturu ilə hesablamaq olar.  $W_0$ - müxtəlif molekullar üçün müxtəlifdir. İnfraqırmızı spektroskopiya  $W_0$ -ın qiymətini hesablamağa imkan verir.

### III FƏSİL

## POLİMER ZƏNCİRLƏRİNİN STATİSTİKASI

### §1. Polimer molekullarının çevikliyi

Spektroskopik üsullarla müəyyən edilmişdir ki, molekulların spektrində irəliləmə, fırlanma və rəqsi hərəkətə uyğun xəttlərlə yanaşı əlavə xəttlər alınır. Bu xəttlərin öyrənilməsi göstərdi ki, onlar molekulun bir hissəsinin digəri ətrafında fırlanmasına uyğundur. Deməli molekulun hissələri də ayrılıqda istilik hərəkətində olurlar. Temperatur artdıqda bu hərəkətin intensivliyi artır, atomların bir vəziyyətdən digər vəziyyətə keçməsi asanlaşır. Molekulda atom və ya atom qruplarının yerini dəyişməsi enerjinin dəyişməsi ilə baş verir. Deməli molekulda atomların fəzada müəyyən vəziyyətdə yerləşməsi həmin vəziyyətə uyğun enerji ilə xarakterizə olunur. Buradan belə çıxır ki, atomlar fəzada elə vəziyyət almağa çalışırlar ki, verilmiş temperaturda həmin vəziyyətə uyğun potensial enerji minimum olsun. Lakin atom və ya atom qruplarının molekul daxili fırlanması sərbəst olmur. Bu hərəkəti məhdudlaşdıran valent rabitələrinin və valent bucaqlarının kifayət qədər sərt, dəyişməz olması və keçidlər arasında potensial səpərin varlığıdır. Potensial çəpərin mövcudluğu atom və ya atom qruplarının burulma rəqsləri etməsinə səbəb olur. Məsələn, etan molekulunda  $CH_3$  qrupu birqat  $C-C$  rabitəsi ətrafında  $120^\circ$  bucaq altında dönmə bilər. Bu dönmədə o,  $2,75 \frac{kcal}{mol}$  hündürlükdə potensial çəpəri aşır və hər belə dönmədə etan molekulunun enerji halı təkrar olunur. Deməli etan molekulunun birindən  $2,75 \frac{kcal}{mol}$  qədər fərqlənən iki enerji halı – iki konformasiya stereozomeri vardır (kimyəvi rabitənin qırılıb yenidən başqa yerdə yaranması ilə əmələ gələn stereozomer

konfigurasiya izomeri, kimyəvi rabitə qırılmadan yaranan izomer isə konformasiya stereoizomeri adlanır).

Molekulun tərkibi mürəkkəbləşdikcə konformasiya stereoizomerlərinin sayı artır. etan molekulunun iki konformasiya stereoizomeri olduğu halda dixloretanın dörd izomeri mövcuddur, yəni bir-birindən fərqli dörd konformasiyası vardır. Müxtəlif molekulların müxtəlif sayda konformasiya halları ola bilər. Hesablanmışdır ki, fırlanma sərbəst olarsa 6 karbon atomundan ibarət oliqomerin  $16 \cdot 10^3$  karbon atomu olan zəncirin  $10^{300}$  konformasiyası ola bilər. Lakin atomlar arasındakı qarşılıqlı təsir konformasiyaların sayını kəskin surətdə məhdudlaşdırır.

Atom, atom qrupları və bütövlükdə molekul arasında oriyentasiya, induksiya və dispersiya qarşılıqlı təsir yana bilər. Neytral kinetik vahidlər arasında yalnız dispersiya qarşılıqlı təsir mövcud olur. Ancaq  $O-H$ ,  $N-H$ ,  $F-H$ ,  $Cl-H$  qrupları olan molekul hissələri arasında göstərilən qarşılıqlı təsirlərdən daha böyük enerjili hidrogen rabitəsi yaranır. Təbii polimerlərin, məsələn, sellüloza və zülalların xassələrinin mühüm cəhətləri onlarda hidrogen rabitəsinin olması ilə izah olunur. Belə molekulaların konformasiya keçidləri çox məhduddur və onların çevikliyi aşağıdır.

Qarşılıqlı təsir potensialının qiymətindən asılı olaraq makromolekulların çevikliyi müxtəlif olur. Potensialın böyük qiymətlərində makromolekul zənciri çubuq, kiçik qiymətlərində pardaxlanmış yumaq, lap kiçik qiymətlərində isə sıx yumaq (qlobul) formasında ola bilər. Ümumiyyətlə, makromolekulun zəncir formasında olması və zəncir hissələrinin istilik hərəkəti zəncirin müxtəlif forma almasına, yəni çox sayda konformasiya hallarına malik olmasına səbəb olur. Doğrudan da əksər polimer zəncirləri geniş konformasiya çoxluğuna malik olur. Konformasiya keçidləri entropiya xarakteri daşıyır. Deməli çeviklik polimer zəncirinin konformasiya keçidlərinin entropik təbiətini xarakterizə

edən xassədir.

Beləliklə, məlum olur ki, çeviklik makromolekulun bir tərəfdən böyük ölçülü zəncir formasında olması və onun hissələrinin daxili istilik hərəkəti etməsilə, digər tərəfdən isə qarşılıqlı təsir enerjisinin qiymətilə təyin olunur. Zəncir hissələrinin bir-biri ətrafında sərbəst fırlanmasına uyğun entropik qüvvənin bu hərəkəti məhdudlaşdıran qarşılıqlı təsir qüvvəsinə nisbəti zəncirin çevikliyi müəyyən edir. Bu nisbət vahiddən çox olduqda zənciri təşkil edən kinetik vahidlər arasında əlaqə (korrelyasiya) olmur və kinetik vahidlər fəzada ixtiyari vəziyyətdə yerləşə bilirlər.

Polimer zəncirinin çeviklik ölçüsü olaraq konformasiya çoxluğunu da qəbul etmək olar. Konformasiya çoxluğu isə yalnız statistik fizika üsulu ilə təyin oluna bilər. Statistik üsulu tətbiq etmək üçün asılı olmayan hadisələri müəyyənləşdirmək və onları xarakterizə edən kəmiyyət vahidini qəbul etmək lazımdır. Belə vahid olaraq zəncirin elə bərabər hissələri götürülür ki, bu hissələrin fəzada vəziyyəti bir-birindən asılı olmasın. Bu zəncir hissəsi seqment, zəncirin özü isə sərbəst-hədlənmiş zəncir adlanır. Aydınır ki, seqmentin ölçüsü nə qədər kiçik olarsa zəncirin çevikliyi bir o qədər böyük olar.

Qeyd etmək lazımdır ki, seqmentin ölçüsü onun təyini üsulundan asılıdır. Duru məhlulların termodinamik xassələrinə görə seqmentin uzunluğunu təyin etdikdə daxilimolekulyar qarşılıqlı təsiri nəzərə almaqla sərbəst istilik hərəkəti edən zəncir uzunluğu götürülür. Bu halda zəncirin çevikliyi ilk növbədə atom qruplarının birqat rabitə ətrafında fırlanmasını məhdudlaşdıran potensial çəpərin qiymətindən asılı olacaqdır. Seqmentin uzunluğu mexaniki xassələrin öyrənilməsi zamanı təyin olunduqda zəncirin çevikliyi əsasən molekullararası qarşılıqlı təsirin enerjisindən asılı olur. Aydınır ki, termodinamik və kinetik (mexaniki) seqmentlərin ölçüsü bir-birindən fərqlənəcəkdir. Ona görə də seqmentin ölçüsü haqqında danışdıqda onun hansı üsulla təyin olun-

duğunu qeyd etmək lazımdır.

Termodinamik seqmentin ölçüsünü həlledici və polimer məhlulun səthində doymuş buxarın təzyiqinin nisbi azalmasına və ya osmotik təzyiqə görə təyin etmək olar. Hər iki üsulda göstərilən kəmiyyətlər zəncirin sayı ilə deyil, onu təşkil edən sərbəst kinetik vahidlərin – seqmentlərin sayı ilə mütənasib olacaqdır. Ona görə də istər Raul qanununa və istərsə də Vant-Hoff qanununa daxil olan kütlələr seqmentin kütləsini ifadə edəcəkdir. Hər iki termodinamik üsulla təyin olunmuş seqmentlərin ölçüsü eyni olur.

Seqmentin ölçüsünü mexaniki üsulla təyin etdikdə zaman faktorunu nəzərə almaq lazımdır. Yüksək asimmetriyaya malik olan polimer zənciri ani olaraq xarici mexaniki sahəyə uyğun halı ola bilmir. Zəncir hissələrinin ixtiyari yerdəyişməsi müəyyən vaxt tələb edir. Əgər xarici mexaniki sahənin dəyişmə sürəti böyük olarsa, zəncir özünü sərt zəncir kimi aparacaq və heç bir çəviklik göstərə bilməyəcəkdir. Bu halda seqmentin ölçüsü zəncirin ölçüsünə bərabər olur. Hətta elastomerlər yüksək sürətlə dəyişən mexaniki sahədə özünü sərt sistem kimi aparır. Çox kiçik sürətli sahədə sərt zəncirli polimerlər kifayət dərəcədə çəviklik göstərir. Buradan görünür ki, bu və ya digər polimer zəncirinin çəviklik ekvivalenti olan seqment ölçüsünü təyin etdikdə təcrübəni eyni mexaniki sahədə aparmaq lazımdır.

Kinetik seqmentin ölçüsünü polimerin özlü axınını tədqiq etməklə də təyin etmək olar. Müxtəlif temperaturlarda özlülük əmsalını ölçmək üçün aktivləşmə istiliyini hesablamaq olar. Bu məqsədlə eyni polimerin homoloji sırasından istifadə edilməlidir. Təcrübə göstərir ki, polimerin müəyyən molekulyar kütləsindən sonra aktivləşmə istiliyi artıq molekulyar kütlədən (zəncirin uzunluğundan) asılı olmur. Bu isə o deməkdir ki, zəncirin müəyyən uzunluğundan sonra onun hissələri kinetik fəallıq göstərir. Zəncirin bu hissələri çəviklik ekvivalenti olan seqmentin ölçüsünü təyin edir. Polimer zəncirinin və onun seqmentlərinin ölçüsünü bilərək hər bir seq-



mentə daxil olan monomerlərin sayını hesablamaq olar.

Seqmentlərin ölçüsünü başqa üsullarla da, məsələn, elektrik və optik xassələri öyrənməklə də təyin etmək olar.

Polimerin fiziki xassəlinin statistik nəzəri əsaslarını müəyyən etmək üçün seqmentin statistik ölçüsündən istifadə edilir.

## **§ 2. Bioloji sistemlərdə makromolekulların çevikliyi**

Bioloji sistemlərdə makromolekulların çevikliyinə ən parlaq təzahürü əzələlərin sıxılması və açılmasıdır. Burada fiziki, kimyəvi və bioloji proseslər eyni zamanda özlərini göstərilir. Əzələlərin sıxılması və açılmasını izah etmək üçün üç məsələni həll etmək lazımdır: 1) bütün səviyyələrdə əzələ toxumasının quruluş təşkilindəki dəyişiklikləri müəyyən etmək, 2) kimyəvi rabitələrin enerjilərinin mexaniki enerjiyə çevrilməsinin mexanizmini bilmək, 3) göstərilən proseslərin nizamlanma mexanizmlərini aydınlaşdırmaq.

Əzələ əsasən iki zülaldan – aktin və miozindən ibarətdir. Aktin nazik tellər olub yüksək dayanıqlığa malikdir. Miozin isə quruluş baxımından dayanıqsızdır. Onun dayanıqsızlığı əzələ qısalarkən yaranan quruluş dəyişikliyi ilə əlaqədardır.

Məlumdur ki, böyük molekullarda onun hissələri bir-birinə nəzərən vəziyyətlərini dəyişirlər, yəni müxtəlif konformasiyalar alırlar. Zülal molekullarında bu dəyişmə müəyyən funksiyaları yerinə yetirmək üçün baş verir, yəni konformasiya keçidləri məqsədyönlü xarakter daşıyır. Məsələn, substratın (qidalandırıcı mühitin) parçalanması zamanı fermentlərin (qıvcırdıcı maddənin) fəal atom qrupları yerlərini dəyişirlər. Zülallarda daxili molekulyar hərəkət ayrı-ayrı hissələrin yerdəyişməsi onların bir-birinə nəzərən vəziyyətlərinin dəyişməsinə və həmin hissələrdən ibarət olan liflərin hərəkətinə səbəb olur. Bu zaman miozin tellərini təşkil edən çubuqcuqların (protofibrillərin) ölçüləri qısalmır və eyni za-

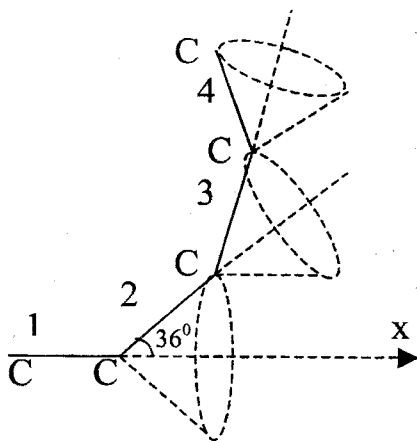
manda onların qalınlığı artır. Protofibrillərə daxil olan kinetik vahidlərin sayı artır, yəni onlar özlərini dəyişən parametrlı sistem kimi aparırlar. Əzələ qısaldıqda həm də mikro-fibrillər bir-birinin üzərnə sarınırlar. Beləliklə əzələnin qısalması mikro-fibrillərin həm sürüşərək yanaşı düzülməsi və burulması ilə baş verir.  $\alpha$  -spirallardan təşkil olunmuş subkinetik vahidlər üçün göstərilən konfigurasiya dəyişiklikləri enerji baxımından da mümkündür. Əzələ toxuması adenzintrifosfatın (ATF) kimyəvi rabitə enerjisinin hesabına iş görür. Ümumiyyətlə toxumada müxtəlif işlər görülür. Enerji biosintezə, toxumaya maddə aparılmasına və oradan çıxarılmasına, toxumanın hissələrinin hərəkətinə və onun bütövlükdə yerdəyişməsinə, toxuma membramlarında potensiallar fərqinin yaranmasına uyğun görülən işlərə sərf olunur. Kimyəvi enerjinin mexaniki enerjiyə çevrilməsinin mexanizmini araşdırmaq üçün aparılan tədqiqatlar göstərir ki, ATF-in hidrolizi zamanı aralıq hal olaraq cütləşməmiş elektronları olan sərbəst radikallar yaranır. Onlar miozin molekullarının səthində paylanırlar, aktin molekullarının səthində isə qruplaşaraq bloklar yaradırlar. Onların qarşılıqlı təsiri mürəkkəb mərhələlərlə əzələnin sıxılmasına və açılmasına səbəb olur.

### **§ 3. Sərbəst həddlənmiş zəncir və onun uzunluğu. Paylanma funksiyası**

Qeyd olundu ki, polimer zəncirini təşkil edən monomerlər arasında qarşılıqlı təsir enerjisinin növündən və qiymətindən asılı olaraq makromolekul müxtəlif konformasiyalar ala bilər. Bu konformasiyalar çoxluğu zəncirin ölçülərini və formasını müəyyən edir. Konformasiyaların sayı o qədər çoxdur ki, onları ayrı-ayrılıqda təsvir etmək mümkün deyildir. Odur ki, çevik zəncirin ölçülərini və formasını statistik üsulla tapırlar. Bu üsulu tətbiq etmək üçün zəncirin quruluş vahidini seçmək lazımdır. Quruluş vahidi olaraq zəncirin elə hissəsi götürülür ki, onun fəzada vəziyyəti qonşu his-

sələrdən asılı olmasın. Zəncirin hansı hissəsinin seqment kimi qəbul edilməsini aşağıdakı misalla aydınlaşdıraraq.

Tutaq ki, karbon zəncirində birinci rabitə  $X$  oxu istiqamətində yerləşir, ikinci rabitə onun ətrafında  $36^\circ$  bucaq altında konus səthi boyunca fırlanır. Üçüncü rabitə də ikinci rabitənin ətrafında həmin



Şəkil 3.1

cür hərəkət edir. Onda üçüncü rabitə birinci rabitənin ətrafında  $72^\circ$ , dördüncü rabitə  $108^\circ$  və nəhayət on birinci rabitə birinci rabitənin ətrafında  $360^\circ$  bucaq altında fırlanacaqdır, başqa sözlə on birinci rabitə birinciyə nəzərən sərbəst hərəkət edəcəkdir. Deməli on rabitədən ibarət zəncir hissəsi özünü sərbəst aparacaqdır. Bu hissə seqment adlanır. Seqmenti təşkil edən monomerlər arasında korrelyasiya vardır, lakin seqmentlər özləri sərbəstdirlər. Statistik fizikada real polimer zəncirinin modeli olaraq eyni uzunluqlu belə seqmentlərdən ibarət olan sərbəst-həddəlməmiş zəncir qəbul edilir.

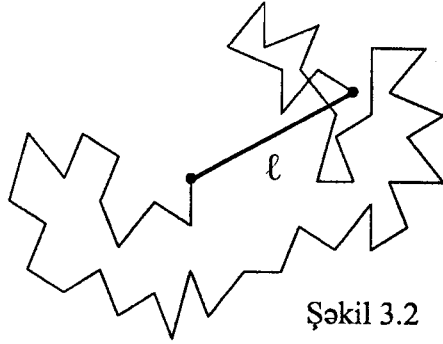
Zəncirin konformasiya xarakteristikası olaraq onun uzunluğu götürülür. Zəncirin başlanğıcı ilə sonunu birləşdirən düz xəttin uzunluğu zəncirin uzunluğu adlanır. Zəncir  $N$  sayda seqmentdən ibarət olarsa və onlar bir düz xətt boyunca yerləşərsə (tam açılmış zəncir) onun uzunluğu

$$L = Na \quad (3.3.1)$$

olar. Bu uzunluq zəncirin kontur uzunluğu adlanır ( $a$ -bir seqmentin uzunluğudur). Yumaq şəklində bükülmüş zəncirin uzunluğu ( $l$ ) isə seqmentlərin fəza-da yerləşməsindən

ası-lıdır(şəkil 3.2).

Seqment  $X$  oxu ilə  $\theta$  bucağı əmələ gətirərsə, onun bu oxa proyeksiyası  $a \cos \theta$  olar. Lakin əmin olmaq olmaz ki, seqment məhz  $\theta$  bucağı altında yerləşir(şəkil 3.3).

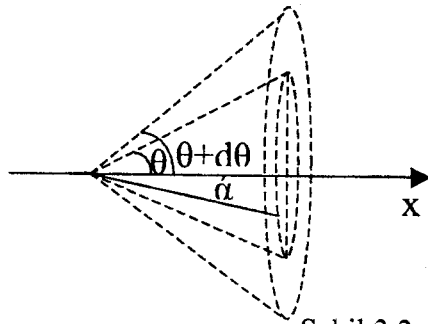


Şəkil 3.2

Seqment fəzada ixtiyari vəziyyətdə yerləşə bildiyi üçün  $\theta$  bucağı  $0^\circ$  -dən  $180^\circ$  -yə qədər qiymət ala bilər. Ona görə də  $\theta$  -nın  $\theta$  ilə  $\theta + d\theta$  bucaq altında yerləşməsi ehtimalından danışmaq olar. Bu ehtimal elementar cisim bucağı  $2\pi \sin \theta d\theta$  ilə mütənasib olacaqdır. Tam cisim bucağı  $4\pi$  olduğundan seqment in  $X$  oxu üzrə proyeksiyasının orta qiyməti

$$\bar{a}_X = \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi 2\pi (a \cos \theta) \sin \theta d\theta$$

inteqralı ilə tapılar. Bu inteqralı hesablasaq  $\bar{a}_X = 0$  alınar. Seqmentin uzunluğunun ixtiyari seçilmiş  $X$  oxu üzrə proyeksiyasının orta qiymətinin sıfıra bərabər olması təbiidir, çünki seqment sərbəstdir və onun  $X$  -in müsbət və mənfi qiymətlərində yönəlməsi eyni ehtimallıdır.



Şəkil 3.3

Bu çətinliklərdən çıxmaq üçün seqmentin proyeksiyasının uzunluğunun kvadratik orta qiymətini hesablamaq

lazımdır, yeni

$$\bar{a}_X^2 = \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi 2\pi(a \cos \theta)^2 \sin \theta d\theta$$

kimi tapmaq lazımdır. Bu ifadəni inteqrallasaq

$$\bar{a}_X^2 = \frac{a^2}{3} \quad (3.3.2)$$

alarıq. Seqmentin kvadratik orta uzunluğunun digər koordinat oxları üzrə də proyeksiyası

$$\bar{a}_Y^2 = \bar{a}_Z^2 = \frac{a^2}{3} \quad (3.3.2a)$$

olar. Seqmentin uzunluğunun verilmiş ox üzrə proyeksiyasını bilərək zəncirin uzunluğunun həmin ox üzrə proyeksiyasını tapmaq olar. Zəncirin uzunluğunun oxlar üzrə proyeksiyalarını  $X, Y, Z$  ilə işarə etsək, onun uzunluğu

$$l = \sqrt{X^2 + Y^2 + Z^2} \quad (3.3.3)$$

kimi tapıla bilər. Əgər  $N$  sayda seqmentlərdən  $N_1$  sayda seqment  $X$  oxunun müsbət,  $N_2$  sayda seqment  $X$  oxunun mənfi istiqamətində yönəlsə, onda zəncirin uzunluğunun  $X$  oxu üzrə proyeksiyası

$$X = (N_1 - N_2)(\bar{a}_X^2)^{1/2} = (N_1 - N_2) \left( \frac{a^2}{3} \right)^{1/2} \quad (3.3.4)$$

olar. Eyni ilə digər proyeksiyalar üçün

$$Y = (N_1 - N_2) \left( \frac{a^2}{3} \right)^{1/2} \quad (3.3.4a)$$

$$Z = (N_1 - N_2) \left( \frac{a^2}{3} \right)^{1/2} \quad (3.3.4b)$$

yaza bilərik. Deməli məsələnin həlli seqmentlərin verilmiş oxların müsbət və mənfi istiqamətlərində yönələn seqmentlə-

rin sayının tapılmasına gətirilir. Hər bir seqmentin verilmiş oxun müsbət və ya mənfi istiqamətində paylanma ehtimalı  $\frac{1}{2}$ -ə,  $N$  sayda seqmentin fəzada yerləşmə variantlarının sayı  $N!$  -a bərabərdir. Verilmiş oxun müsbət və mənfi istiqamətində yaranan variantların sayı  $N_1!N_2!$  olduğundan  $N_1$  sayda seqmentin baxılan oxun müsbət istiqamətində paylanma ehtimalı

$$W(N_1) = \left(\frac{1}{2}\right)^N \frac{N!}{N_1!N_2!} = \left(\frac{1}{2}\right)^N \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!} \quad (3.3.5)$$

olar. Bu ifadədən  $N_1$  və  $N_2$  -ni tapmaq olar. Bu ifadənin maksimumuna uyğun  $N_1$  sayını tapmaq üçün onu loqarifmalayıb  $N_1$ -ə görə törəməsini sıfıra bərabər götürmək lazımdır. Onu loqarifmalasaq

$$\ln W(N_1) = N \ln\left(\frac{1}{2}\right) + \ln N! - \ln N_1! - \ln(N - N_1)!$$

alınar. Stirlinq düsturuna görə

$$\ln N! = N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln 2\pi N \quad (3.3.6)$$

olduğundan

$$\begin{aligned} \ln W(N_1) = & N \ln\left(\frac{1}{2}\right) + N \ln N - N - N_1 \ln N_1 + N_1 - \\ & - (N - N_1) \ln(N - N_1) + (N - N_1) \end{aligned}$$

alarıq. Burada Stirlinq düsturundakı üçüncü hədd digər həddlərə nisbətən çox kiçik olduğundan nəzərə alınmamışdır. Axırncı ifadəni  $N_1$ -ə görə differensiallayaq və sıfıra bərabər edək. Onda

$$\frac{\partial \ln W(N_1)}{\partial N_1} = -\ln N_1 - 1 + 1 + \ln(N - N_1) + 1 - 1 = 0$$

və ya

$$\ln \frac{N - N_1}{N_1} = 0$$

alarıq. Buradan  $N_1 = \frac{N}{2}$ ,  $N_2 = N - N_1 = \frac{N}{2}$  və

$N_2 = N_1 = \frac{N}{2}$  alınar, yəni verilmiş oxun müsbət və mənfi

istiqamətlərində yönəlmiş seqmentlərin sayı eyni olur. Bu nəticəni gözləmək olardı, çünki seqmentlərin paylanmasına heç bir məhdudiyyət qoyulmamışdır. Bu nəticəni (3.3.4) düsturlarında nəzərə alsaq zəncirin uzunluğunun bütün oxlar üzrə proyeksiyalarının sıfıra bərabər olduğunu görürük. Belə nəticənin alınmaması üçün əvvəlcədən qəbul edək ki, bir istiqamətdə seqmentlərin sayı  $\frac{N}{2}$ -dən  $\alpha$  qədər çox, digər istiqamətdə isə  $\alpha$  qədər azdır ( $\alpha << N$ ), yəni

$$N_1 = \frac{N}{2} + \alpha, \quad N_2 = \frac{N}{2} - \alpha,$$

və  $N_1 N_2 = 2\alpha$  -dir. Onu (1.4) düsturunda nəzərə alsaq

$$X = 2\alpha \left( \frac{\alpha^2}{3} \right)^{1/2} \quad (3.3.7)$$

olar. Belə paylanmanın ehtimalı

$$W_\alpha = \left( \frac{1}{2} \right)^N \frac{N!}{\left( \frac{N}{2} + \alpha \right)! \left( \frac{N}{2} - \alpha \right)!} \quad (3.3.8)$$

şəklində olur. Bu ifadəni loqarifmalayıb Stirlinq düsturunu tətbiq etsək və  $\frac{\alpha^2}{N^2}$  vuruğu olan həddləri atsaq

$$\ln W_\alpha = A' - \frac{2\alpha^2}{N} \quad \text{və ya} \quad W_\alpha = A e^{-\frac{2\alpha^2}{N}} \quad (3.3.9)$$

alınar. Bu funksiya  $\alpha$ -ya görə Böyük sürətlə dəyişən funksiya. Burada  $A$  sabiti  $W_\alpha$  funksiyasının vahidə normalaşma şərtindən tapılır

$$\int_{-\infty}^{+\infty} W_\alpha d\alpha = \int_{-\infty}^{+\infty} A e^{-\frac{2\alpha^2}{N}} d\alpha = 1 \text{ və ya } A = \left(\frac{2}{\pi N}\right)^{1/2} \quad (3.3.10)$$

Alınmış ifadəni (1.9) -da nəzərə alsaq

$$W_\alpha d\alpha = \left(\frac{2}{\pi N}\right)^{1/2} e^{-\frac{2\alpha^2}{N}} d\alpha \quad (3.3.11)$$

olar. Bu funksiya zəncirin  $\alpha$  parametri ilə xarakterizə olunan konformasiyanı alma ehtimalını göstərir. (3.3.7) düsturundan istifadə edərək  $\alpha$  dəyişənindən  $X$  dəyişəninə keçək. Bu düstura görə

$$\alpha = \frac{X}{2\left(\frac{a^2}{3}\right)^{1/2}} \text{ və } d\alpha = \frac{dX}{2\left(\frac{a^2}{3}\right)^{1/2}} \text{ -dir.}$$

Axırıncı ifadələri (3.3.11) düsturunda yerinə yazsaq

$$W_X dX = \left(\frac{3}{2\pi N a^2}\right)^{1/2} e^{-\frac{3X^2}{Na^2}} dX \quad (3.3.12)$$

alırıq. Bu funksiya zəncirin uzunluğunun proyeksiyasının  $X$  ilə  $X+dX$  intervalında qiymət alması ehtimalını göstərir. Əgər zəncirin başlanğıcı  $X$  oxunun başlanğıcı ilə üst-üstə düşərsə, onda bu funksiya onun son ucunun  $X$  ilə  $X+dX$  koordinat intervalında olması ehtimalını verir.

$W_X dX$   $X$  proyeksiyasının paylanma funksiyası,  $W_X$  isə onun sıxlığı adlanır.

Zəncirin ( $X$  proyeksiyasına analogi olaraq) son ucunun  $Y$  ilə  $Y+dY$  və  $Z$  ilə  $Z+dZ$  intervalına düşməsi ehtimalının sıxlığını aşağıdakı ifadələrlə göstərmək olar:



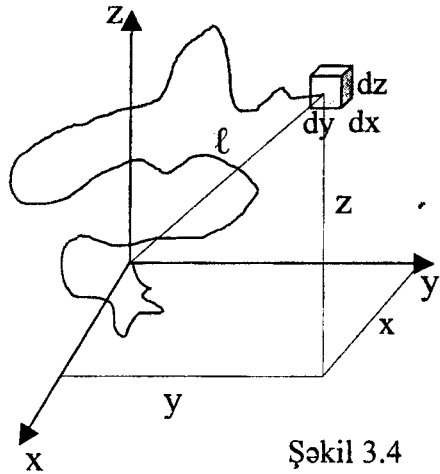
$$W_Y = \left( \frac{3}{2\pi Na^2} \right)^{1/2} e^{-\frac{3Y^2}{Na^2}} \quad (3.3.12b)$$

$$W_Z = \left( \frac{3}{2\pi Na^2} \right)^{1/2} e^{-\frac{3Z^2}{Na^2}} \quad (3.3.12c)$$

Ehtimal nəzəriyyəsinəndən məlumdur ki, bir-birindən asılı olmayan üç hadisənin yaranma ehtimalı onların ayrılıqda yaranma ehtimallarının hasilinə bərabərdir. Onda söyləmək olar ki, başlanğıcı koordinat başlanğıcı ilə üst-üstə düşən zəncirin ucunun  $X, Y, Z$  koordinatları ilə təyin olunan  $dV = dXdYdZ$  elementar həcmdə olması (şəkil 3.4) ehtimalı (3.3.3) düsturunu nəzərə almaqla

$$W_V dV = \left( \frac{3}{2\pi Na^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{3l^2}{Na^2}} dV \quad (3.3.13)$$

olar. Bu ifadədən görünür ki, zəncirin uzunluğu  $l=0$  olduqda ehtimal sıxlığı ən böyük qiymət alır, yəni zəncirin başlanğıcı ilə sonunun üst-üstə düşməsi ən ehtimallı konformasiyaya uyğun gəlir. Bu isə ola bilməz, çünki bir zərrəciyin eyni zamanda eyni koordinatda yerləşməsi mümkün deyildir. Belə nəticə məsələnin qoyuluşundan irəli gəlir. Məsələni belə qoyaq ki,



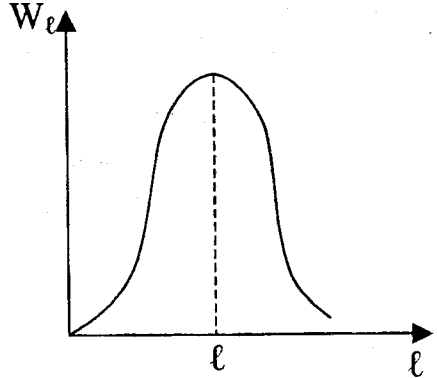
Şəkil 3.4

zəncirin son ucu koordinat başlanğıcından hesablanmaqla  $l$  və  $l + dl$  radiuslu sferalar aralığına düşür. Belə paylanma-

nın ehtimalı  $d\left(\frac{4}{3}\pi l^3\right)$  elementar kürə təbəqəsi ilə mütənəsb olacaqdır. Bu halda ehtimal sıxlığı

$$W_l = \left(\frac{3}{2\pi Na^2}\right)^{3/2} e^{-\frac{3l^2}{Na^2}} \cdot 4\pi l^2 = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{3}{2Na^2}\right)^{3/2} e^{-\frac{3l^2}{2Na^2}} \cdot l^2 \quad (3.3.14)$$

olar. Bu funksiyanın qrafiki şəkil 3.5-də göstərilmişdir. Funksiya zəncirin uzunluğunun sifıra və sonsuzluğa yaxınlaşmasında sifıra bərabər olur. Deməli (3.3.14) funksiyası sərbəst-həddlənmiş zəncirin uzunluğunun paylanması düzgün əks etdirir. Bu paylanma Qauss paylanması, bu paylanmaya tabe olan zəncir isə qauss zənciri adlanır. Paylanma funksiyasının maksimumuna uyğun gələn zəncir uzunluğu ən ehtimalı uzunluq adlanır və  $l_e$  ilə



Şəkil 3.5

işarə olunur (şəkil 3.5). Zəncirin ən ehtimalı uzunluğu paylanma funksiyasının birinci tərtib törəməsinin sifıra bərabərliyi şərtindən tapılır:

$$\frac{dW_e}{dl} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{3}{2Na^2}\right)^{3/2} \left[ 2le^{-\frac{3l^2}{2Na^2}} - l^2 \cdot 2l \frac{3}{2Na^2} e^{-\frac{3l^2}{2Na^2}} \right] = 0$$

və

$$l_e^2 = \frac{2}{3} Na^2. \quad (3.3.15)$$

olur. Zəncirin ən ehtimalı uzunluğu üçün alınmış ifadəni (3.3.14) -də nəzərə alsaq

$$W_e = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{l_e^3} e^{-\frac{l^2}{l_e^2}} \cdot l^2$$

alınar. Bu funksiya dan istifadə edərək zəncirin orta və kvadratik orta uzunluğunu aşağıdakı ifadələrdən tapmaq olar:

$$\bar{l} = \int_0^{\infty} l W_e dl = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} l^3 \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{l_e^3} e^{-\frac{l^2}{l_e^2}} dl = \frac{2}{\sqrt{\pi}} l_m = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} Na^2 \quad (3.3.16)$$

$$\bar{l}^2 = \int_0^{\infty} l^2 W_e dl = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} l^4 \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{l_e^3} e^{-\frac{l^2}{l_e^2}} dl = \frac{3}{2} l_m^2 = Na^2 \quad (3.3.17)$$

Zəncirin ən ehtimallı, orta və kvadratik orta uzunluqları üçün alınmış ifadələr göstərir ki, onlar zənciri təşkil edən seqmentlərin sayının kvadrat kökü ilə mütənasibdirlər. (3.3.1) və (3.3.17) düsturlarından alınır ki, zəncirin kvadratik orta uzunluğu onun kontur uzunluğundan  $\sqrt{N}$  dəfə qısa dır. Məsələn, seqmentlərin sayı 100 olarsa makromolekul yumağının uzunluğu onun açılmış uzunluğundan 10 dəfə kiçik olacaqdır.

#### § 4. Makromolekul yumağının forması

Makromolekul yumağının forması dedikdə onun üç qarşılıqlı perpendikulyar istiqamətlərdəki ölçüləri nəzərdə tutulur. Bu ölçülərdən biri yumağın uzunluğu əvvəlki paragrafda təyin olunmuşdur. İndi isə qalan iki istiqamətdəki ölçüləri tapmaq. Əvvəlcə makromolekulun «enini» hesablayaq. Koordinat sistemini elə fırladaq ki, zəncirin uzunluğu

$X$  oxu ilə üst-üstə düşsün. Onda  $YOZ$  müstəvisində  $\frac{N}{2}$ -ci seqmentə qədər olan məsafə ( $q$ ) zəncirin enini gös-

tərəcəkdir (şəkil 3.6). Şəkildən görünür ki, bu məsafə

$$q = \sqrt{Y^2 + Z^2} \quad (3.4.1)$$

düsturu ilə tapıla bilər.

Deməli  $q$ -nü tapmaq

üçün  $\frac{N}{2}$  seqmentə qədər

məsafənin  $Y$  və  $Z$  oxları üzrə paylanmasını bilmək lazımdır. Aydın-  
dır ki, bu paylanma (3.3.8) paylanmasına  
analoji olacaqdır. Fərqli yalnız ondan ibarət olacaqdır ki,  $N$ -in əvəzinə

$\frac{N}{2}$  və  $\frac{N}{2}$ -nin əvəzinə

$\frac{N}{4}$  duracaqdır. Onda  $\alpha$  parametrinə görə paylanma fun-

ksiyası aşağıdakı şəkildə olar:

$$W_\alpha d\alpha = Be^{-\frac{8\alpha^2}{N}} d\alpha \quad (3.4.2)$$

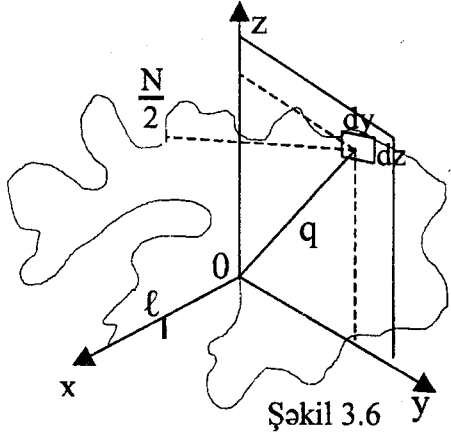
Burada  $B$  sabiti yenə də ehtimal funksiyasının vahidə normalaşdırma şərtindən tapılır:

$$\int_{-\infty}^{\infty} W_\alpha d\alpha = \int_{-\infty}^{\infty} Be^{-\frac{8\alpha^2}{N}} d\alpha = B \left( \frac{\pi N}{8} \right)^{1/2} = 1$$

və ya

$$B = \left( \frac{8}{\pi N} \right)^{1/2} \quad (3.4.3)$$

Axırıncı düstur (3.4.2) –də yerinə yazıb (1.4 a) və (1.4 b) ifa-



dələrini nəzərə alsaq

$$W_Y = \left( \frac{6}{\pi N a^2} \right)^{1/2} e^{-\frac{6Y^2}{Na^2}}$$

$$W_Z = \left( \frac{6}{\pi N a^2} \right)^{1/2} e^{-\frac{6Z^2}{Na^2}}$$

düsturları ilə təyin olunan ehtimal sıxlıqlarını alarıq. Zəncirin eninin paylanma sıxlığı bu sıxlıqların hasilı ilə tapılır:

$$W_{YZ} = \frac{6}{\pi N a^2} e^{-\frac{6(Y^2+Z^2)}{Na^2}} \quad (3.4.4)$$

Bu funksiya  $\frac{N}{2}$ -ci seqmentin  $YOZ$  müstəvisində koordinatları  $Y$  və  $Z$  olan  $dYdZ$  elementar səthinə düşmə ehtimalını göstərir. Zəncirin enini göstərən  $q$  parçası  $X$  oxuna perpendikulyar müstəvidə ixtiyari istiqamətdə yerləşə bilər. Onun uzunluğunun  $q$  ilə  $q + dq$  intervalında olması ehtimalı göstərilən radiuslu çevrələrin elementar səthlərinin sahəsi  $d(\pi q^2)$  ilə mütənasib olacaqdır. Onda belə paylanma sıxlığı (3.4.4) funksiyasına görə (3.4.1) düsturunu nəzərə almaqla aşağıdakı kimi olar:

$$W_q = \frac{12}{Na^2} e^{-\frac{6q^2}{Na^2}} \cdot q \quad (3.4.5)$$

Bu funksiya istifadə edərək (zəncirin uzunluğunun tapılmasına analogi olaraq) zəncirin ən ehtimalı eni üçün

$$\frac{dW_q}{dq} = \frac{12}{Na^2} \left[ e^{-\frac{6q^2}{Na^2}} - 12q_m^2 e^{-\frac{6q^2}{Na^2}} \right] = 0, \quad q_m^2 = \frac{1}{12} Na^2, \quad (3.4.6)$$

orta eni üçün

$$\bar{q} = \int_0^{\infty} q W_q dq = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{12}{Na^2} q^2 e^{-\frac{6q^2}{Na^2}} dq,$$

$$\bar{q} = \left( \frac{\pi}{24} Na^2 \right)^{1/2} \quad (3.4.7)$$

kvadratik orta eni üçün

$$\overline{q^2} = \int_0^{\infty} q^2 W_q dq = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{12}{Na^2} q^3 e^{-\frac{6q^2}{Na^2}} dq, \quad \overline{q^2} = \frac{1}{6} Na^2 \quad (3.4.8)$$

alarıq.

Makromolekul yumağının «qalınlığını» tapmaq üçün koordinat sistemini elə fırladaq ki, zəncirin uzunluğu  $X$ , eni  $Y$  oxu ilə üst-üstə düşsün. Onda  $Z$  oxu istiqamətində  $\frac{N}{4}$ -

cü seqmentə qədər olan məsafə makromolekul yumağının qalınlığını – üçüncü ölçüsünü verəcəkdir. Onu da əvvəlki üsullara analogi olaraq hesablasaq, qalınlığın paylanma sıxlığı və kvadratik orta qiyməti üçün aşağıdakı ifadələri alarıq:

$$W_p = \left( \frac{48}{\pi Na^2} \right)^{1/2} e^{-\frac{12p^2}{Na^2}}$$

və

$$\overline{p^2} = \frac{1}{24} Na^2 \quad (3.4.9)$$

Beləliklə Gauss paylanmasına tabe olan sərbəst-həddlənmiş zəncir yumağının üç qarşılıqlı perpendikulyar istiqamətlərdəki ölçülərinin kvadratik orta qiymətlərinin nisbəti üçün aşağıdakı münasibət almış olarıq:

$$\left( \overline{l^2} \right)^{1/2} : \left( \overline{q^2} \right)^{1/2} : \left( \overline{p^2} \right)^{1/2} = 2\sqrt{6} : 2 : 1$$

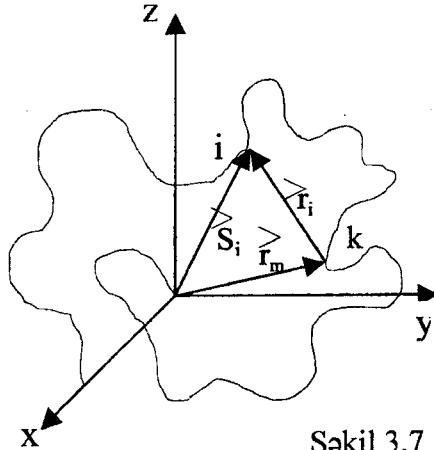
Bu nisbət göstərir ki, makromolekul yumağının üç qarşılıqlı perpendikulyar istiqamətlərdəki ölçüləri bir-birindən fərq-

lənirlər. Ölçüləri təqribən yuxarıdakı nisbətdə olan fəza fiquru paxla formasında olur. Deməli sərbəst-həddlənmiş makromolekul yumağını paxla formasında qəbul etmək olar.

### § 5. Makromolekul yumağının sıxlığı

Makromolekul yumağının sıxlığı dedikdə seqmentlərin kütlə mərkəzinə nəzərən paylanması nəzərdə tutulur. Bu paylanmanı tapmaq üçün əvvəlcə makromolekul yumağının kütlə mərkəzini tapmaq.

Tutaq ki, kütlə mərkəzi  $k$ -cı seqmentlə üst-üstə düşür. Onun verilmiş konformasiyada koordinat başlanğıcından olan məsafəsini  $\vec{r}_m$  -lə işarə edək. Aydındır ki, konformasiya dəyişdikcə  $\vec{r}_m$  də dəyişəcəkdir. Onun paylanmasını Gauss paylanması kimi, kütlə mərkəzinə qədər məsafənin kvadratik orta qiymətinin seqmentlərin  $X, Y, Z$  istiqamətləri üzrə paylanmasını isə



eyni qəbul etsək  $K = \frac{N}{3}$  yazmaq olar. Onda

$$\vec{r}_m^2 = Ka^2 \quad r_m^2 = \frac{1}{3}Na^2 \quad (3.5.1)$$

olduğunu tapırıq.

Şəkil 3.7-dən görünür ki,  $i$ -ci seqmentin kütlə mərkəzinə görə vəziyyəti  $\vec{r}_i$  ilə təyin olunur. Deməli zəncir yumağında kütlənin paylanması  $\vec{r}_i$ -nin paylanmasına ekvivalent olacaqdır. Baxılan  $i$ -ci seqmentin koordinat başlanğıcından və

ziyyətini təyin edən vektoru  $\vec{S}_i$  ilə işarə etsək

$$\vec{r}_i = \vec{S}_i - \vec{r}_m \quad (3.5.2)$$

yaza bilərik. Buradan yumağın ətalət radiusunu

$$\overline{R^2} = \frac{1}{Z} \sum \overline{r_i^2} \quad (3.5.3)$$

tapmaq üçün (3.2) düsturunu kvadrata yüksəldək:

$$\overline{r_i^2} = \overline{S_i^2} - 2(\overline{\vec{S}_i \vec{r}_m}) + \overline{r_m^2} = \overline{S_i^2} - \frac{2}{Z} \sum_{k=0}^Z (\overline{S_i r_{mk}}) + \frac{1}{Z^2} \sum_{k=0}^Z (\overline{r_{mk} r_{ml}}) \quad (3.5.4)$$

Qauss paylanma funksiyasından istifadə edərək  $i$ -ci seqmentə qədər olan məsafənin

$$\overline{S_i^2} = ia^2 \quad (3.5.5)$$

olduğunu tapırıq. İkinci hədd üçün

$$\frac{2}{Z} \left( ia^2 - \frac{i^2 a^2}{2Z} \right) \quad (3.5.6)$$

alınır. (3.5.1), (3.5.5), (3.5.6) düsturlarını (3.5.4)-də yerinə yazıb, alınan ifadəni (3.5.3)-də nəzərə alsaq makromolekul yumağının ətalət radiusunun kvadratik orta uzunluğu üçün

$$\overline{R^2} = \frac{1}{6} Na^2 \quad (3.5.7)$$

alırıq.

Makromolekul yumağı sərbəst seqmentlərdən ibarət olduğundan ətalət radiusunun (sıxlığın) paylanması da Gauss paylanmasına tabe olacaqdır. Onu nəzərə alaraq baxılan seqmentin ətalət mərkəzindən  $r$  məsafədə yerləşən  $d\vartheta$  həcminə düşmə ehtimalını

$$W(r)d\vartheta = Be^{-Cr^2} d\vartheta \quad (3.5.8)$$

yazmaq olar. Bu ifadəyə daxil olan  $B$  və  $C$  parametrləri aşağıdakı iki şərtədən tapılır: 1)  $d\vartheta$  həcmində olan  $dN$  sayda seqmentlərin ümumi cəmi yumaqdakı seqmentlərin sayına ( $N$  -ə) bərabər olmalıdır,



$$dN = NW(r)d\vartheta$$

və ya

$$\int dN = NB \int e^{-Cr^2} d\vartheta$$

eyniliyi ödənməlidir. Burada  $d\vartheta = 4\pi r^2 dr$  olduğunu nəzərə alsaq

$$N = NB \cdot 4\pi \cdot \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-Cr^2} r^2 dr = NBC \frac{3}{2} \pi^{1/2}$$

olar. Buradan

$$1 = \pi^{1/2} BC \frac{3}{2} \quad (3.5.9)$$

alınar.

2) (3.5.8) paylanma funksiyasına görə tapılmış ətalət radiusunun kvadratik orta qiyməti  $\overline{R^2}$ -na bərabər olmalıdır, yəni

$$\overline{R^2} = \int_0^{\infty} r^2 W(r) d\vartheta = \frac{4\pi}{2} \int_{-\infty}^{\infty} r^4 B e^{-Cr^2} dr = \frac{4\pi}{2} \cdot \frac{3}{4} \pi^{1/2} \cdot C^{-\frac{3}{2}}$$

və ya

$$R^2 = \frac{3}{2} \pi^{3/2} BC^{-\frac{3}{2}} \quad (3.5.10)$$

olmalıdır. Axırını (3.5.9) və (3.5.10) ifadələrindən

$$C = \frac{3}{2R^2}, \quad B = \left( \frac{3}{2\pi R^2} \right) \quad (3.5.11)$$

olur. Bu ifadələri (3.5.8) düsturunda yerinə yazsaq

$$W(r) = \left( \frac{3}{2\pi R^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{3r^2}{2R^2}} \quad (3.5.12)$$

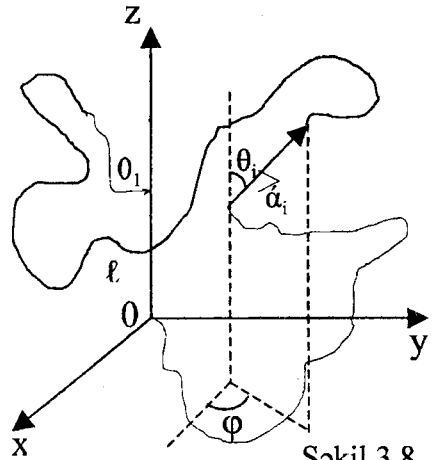
alınar. Bu funksiya makromolekul yumağında sıxlığın paylanmasını ifadə edir. Burada (3.5.7)-ni nəzərə alsaq seqmentlərin paylanma sıxlığı üçün aşağıdakı ifadə alınar:

$$W(r) = \left( \frac{9}{\pi Na^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{9r^2}{Na^2}} \quad (3.5.12a)$$

Aydındır ki, yumağın ətalət mərkəzindən ən uzaqda yerləşən seqmentə qədər olan məsafə onun kvadratik orta uzunluğundan böyük ola bilməz. Axırncı ifadədən görünür ki, hətta  $r^2 > Na^2$  olduqda belə yumağın sıxlığı sıfırdan fərqli olur. Bu, Qauss paylanması ilə çatışmazlığı ilə əlaqədardır. Bu çatışmazlığa baxmayaraq (3.5.12) və (3.5.12a) ifadələri ətalət radiusunun kiçik qiymətlərində yumağın paylanmasını düzgün əks etdirir: ətalət mərkəzində sıxlıq ən böyük olur, ətalət mərkəzindən uzaqlaşdıqca sıxlıq eksponensial qanunla azalır.

## § 6. Məhdud uzunluğa malik olan sərbəst həddlənmiş zəncir

Qauss paylanmasından (3.3.14) alınır ki, ehtimal funksiyası zəncirin uzunluğu  $l$  onun kontur uzunluğundan  $L$  böyük olduqda da sıfırdan fərqli olur. Bu isə reallığa uyğun gəlmir. Ona görə də makromolekul zənciri üçün elə paylanma funksiyası tapmaq lazımdır ki, o, zəncirin bütün konformasiyalarında uzunluğun məhdud olmasını ifadə edə bilsin.



Şəkil 3.8

Belə funksiyanı tapmaq üçün  $Z$  oxunu elə seçək ki, zəncirin uzunluğunu ifadə edən  $\vec{l}$  vektoru bu ox boyunca yönəlsin. Sferik koordinat sistemində  $i$  - ci seqmentin vəziyyətini  $\theta$  və  $\varphi$  bucaqları ilə göstərək (şəkil 3.8). Şəkildən

görünür ki, zəncirin uzunluğu

$$\vec{l} = \sum_{i=1}^N \vec{a}_i \cos \theta_i \text{ və } N = \sum_{i=1}^N dN_i \quad (3.6.1)$$

olacaqdır. Zəncirin uzunluğu məhdud olduğundan  $\vec{l} > 0$  və  $\overline{\cos \theta_i} > 0$  olmalıdır. Bu isə o deməkdir ki,  $\theta_i$  -nin  $0$  -la  $\frac{\pi}{2}$

arasında qiymət olması ehtimalı  $\frac{\pi}{2}$  ilə  $\pi$  arasında qiymət alması ehtimalından böyükdür.  $\theta$  bucağı  $0$  -la  $\pi$ ,  $\varphi$  bucağı isə  $0$  -la  $2\pi$  arasında dəyişir. İstiqamətləri  $\theta$  və  $\theta + d\theta$ ,  $\varphi$  və  $\varphi + d\varphi$  bucaq intervalları ilə təyin olunan seqmentlərin sayı

$$dN_{\theta, \theta+d\theta} = \frac{N}{4\pi} \sin \theta d\theta d\varphi$$

ifadəsi ilə tapılır. Onu  $\varphi$  -yə görə inteqrallasaq

$$dN_{\theta, \theta+d\theta} = \frac{N}{2} \sin \theta d\theta$$

alınar.  $dN$  -in  $\varphi$  -dən asılı olmaması göstərir ki, bu bucağa görə seqmentlərin paylanması sərbəstdir. Deməli paylanma yalnız  $\theta$  bucağına görə olacaqdır.  $\theta$  bucaq intervalını  $k$  sayda intervallara bölək və qəbul edək ki,  $i$  -ci intervala  $n_i$  sayda seqment düşür. Belə paylanmalar bir-birindən asılı olmadığından  $n_1$  sayda seqmentin  $\theta_1$ ,  $\theta_1 + \Delta\theta_1$ ,  $n_2$  sayda seqmentin  $\theta_2$ ,  $\theta_2 + \Delta\theta_2$ , ...,  $n_k$  sayda seqmentin  $\theta_k$ ,  $\theta_k + \Delta\theta_k$ , bucaq intervalına düşmə ehtimalı

$$W = \frac{N!}{\prod_{i=1}^k n_i} \prod_{i=1}^k \left( \frac{\sin \theta_i \Delta\theta_i}{2} \right)^{n_i} \quad (3.6.2)$$

olar. Burada

$$\prod_{i=1}^k n_i = n_1 \cdot n_2 \cdot \dots \cdot n_k,$$

$$\prod_{i=1}^k \left( \frac{1}{2} \sin \theta_i \Delta \theta_i \right)^{n_i} = \left( \frac{1}{2} \sin \theta_i \Delta \theta_i \right)^{n_1} \dots \left( \frac{1}{2} \sin \theta_i \Delta \theta_i \right)^{n_k}, \quad n_i \gg 1$$

-dir.

Ehtimal funksiyasının maksimumunu təmin edən  $n_i$  -ləri tapmaq üçün onun ekstremallıq şərtindən istifadə edək. Vuruqdan azad olmaq üçün (3.6.2) funksiyasının loqarifmasını alıb Stirling düsturundan istifadə etsək

$$\ln W = N \ln N - N - \sum (n_i \ln n_i - n_i) + \sum_{i=1}^k n_i \ln \frac{\sin \theta_i \Delta \theta_i}{2} \quad (3.6.3)$$

alırıq. (3.6.1) ifadələrinin  $\alpha$  və  $\beta$  Lagranj vuruqlarına hasilini aşağıdakı kimi yazaq

$$\begin{aligned} \alpha \sum_{i=1}^k n_i \\ \beta \sum_{i=1}^k n_i \cos \theta_i \end{aligned} \quad (3.6.1')$$

Aydın ki, bu ifadələrin və (3.6.3) düsturunun variyasiyası sıfıra bərabər olmalıdır. Onda onların cəmini də sıfıra bərabər yazmaq olar:

$$\sum \frac{\partial \ln W}{\partial n_i} \delta n_i + \alpha \sum \delta n_i + \beta \sum \cos \theta_i \delta n_i = 0 \quad (3.6.4)$$

(3.6.3) düsturuna görə  $\frac{\partial \ln W}{\partial n_i} = \ln \left( \frac{1}{2} \sin \theta_i \Delta \theta_i \right) - \ln n_i$  olduğunu nəzərə alsaq, onda (3.6.4) ifadəsini aşağıdakı kimi yazıb bilərik

$$\ln \left( \frac{1}{2} \sin \theta_i \Delta \theta_i \right) - \ln n_i + \alpha + \beta \cos \theta_i = 0.$$

Buradan

$$n_i = \frac{1}{2} \sin \theta_i \Delta \theta_i \cdot e^{\alpha + \beta \cos \theta_i}$$

alınar. Bu ifadənin hər tərəfini  $\Delta \theta_i$ -yə bölüb limitə keçsək,  $\theta$ -ya görə paylanma funksiyasının sıxlığını aşağıdakı şəkildə tapmış olarıq:

$$\rho(\theta) = \frac{1}{2} \sin \theta e^{\alpha + \beta \cos \theta}$$

Laqranj vuruqları (3.6.1) və (3.6.1') ifadələrinə görə

$$N = \frac{1}{2} \int_0^\pi \sin \theta e^{\alpha + \beta \cos \theta} d\theta$$

$$l = \frac{b}{2} \int_0^\pi \sin \theta e^{\alpha + \beta \cos \theta} \cos \theta d\theta$$

inteqrallarından tapılır:

$$N = \frac{e^\alpha}{\beta} sh\beta$$

$$l = a \frac{e^\alpha}{\beta^2} (\beta ch\beta - sh\beta) = a \frac{e^\alpha}{\beta} \left( cth\beta - \frac{1}{\beta} \right) sh\beta = a \frac{e^\alpha}{\beta} L(\beta) \cdot sh\beta$$

buradan isə

$$\alpha = \ln \frac{\beta N}{sh\beta}$$

$$\beta = L^{-1} \left( \frac{l}{Na} \right)$$

alınır. Burada  $L(\beta) = cth\beta - \frac{1}{\beta}$  olub Lanjeven funksiyası

adlanır,  $L^{-1} \left( \frac{l}{Na} \right)$  isə tərs Lanjeven funksiyasıdır. Onların

sıraya ayrılışı aşağıdakı şəkildədir:

$$L(\beta) = \frac{l}{Na} = \frac{\beta}{3} - \frac{\beta^3}{45} + \frac{2\beta^5}{945} - \frac{\beta^7}{4725} + \dots$$

$$\beta = L^{-1}\left(\frac{l}{Na}\right) = 3\frac{l}{Na} + \frac{9}{5}\left(\frac{l}{Na}\right)^3 + \frac{297}{175}\left(\frac{l}{Na}\right)^5 + \frac{1539}{875}\left(\frac{l}{Na}\right)^7 + \dots$$

dii isə  $h$ -in məhdud qiymətləri üçün onun paylanma ehtimalını tapmaq. Onun üçün (3.6.4) ifadəsini aşağıdakı kimi yazaq:

$$\frac{\partial \ln W}{\partial n} + \alpha + \beta \cos \theta = 0$$

və inteqrallayaq. Onda

$$\ln W = -\alpha \bar{n} - \beta \overline{\cos \theta} + \text{const} \quad (3.6.5)$$

alarıq. Burada

$$\overline{\cos \theta} = \int \cos \theta \, dn = \frac{1}{2} \int_0^\pi e^\alpha e^{\beta \cos \theta} \cos \theta \sin \theta \, d\theta = NL(\beta) = \frac{l}{b}$$

$$\bar{n} = \int dn_\theta = \frac{1}{2} \int_0^\pi e^\alpha e^{\beta \cos \theta} \sin \theta \, d\theta = N$$

Axırınıcı ifadələri və  $\alpha$  -nın ifadəsini (3.6.5)-də yerinə yazsaq alarıq

$$\ln W(h) = \text{const} - N \left[ \ln \frac{\beta}{shb} + \frac{l}{Na} \beta \right]. \quad (3.6.6)$$

Buradan isə

$$\frac{d \ln W(h)}{dh} = -\frac{\beta}{a}$$

olar. Bu ifadəni inteqrallasaq  $h$ -in paylanma ehtimalı üçün aşağıdakı düsturu tapmış olarıq:

$$W(h) = Be^{-\frac{1}{a} \int \beta dl} \quad (3.6.7)$$

Bu ifadəni (3.6.6) düsturundan da bilavasitə tapmaq olar:

$$W(h) = B \left( \frac{sh\beta}{\beta} \right)^N e^{-\frac{\beta b}{a}} \quad (3.6.7a)$$

Axırıncı iki funksiya bir-birinə ekvivalent olub  $l$ -in məhdud qiymətlərində onun konformasiyalara görə qiymətinin paylanması ifadə edir. Bu funksiyalar Qauss paylanma funksiyasına nəzərən daha ümumi şəkildədir. Göstərək ki, Qauss paylanması (3.6.7)-dən xüsusi hal kimi alınır. Bunun üçün (3.6.7)-də  $\beta$ -nın sıraya ayrılışını nəzərə alaq:

$$W(h) = Be^{-\frac{1}{a} \int \left[ 3 \frac{l}{Na} + \frac{9}{5} \left( \frac{l}{Na} \right)^3 + \dots \right] dl} = Be^{-\frac{3l^2}{2Na^2} - \frac{9}{5} \frac{l^4}{4aN^3a^3} - \dots} =$$

$$= Be^{-\frac{3l^2}{2Na^2} \left[ 1 + \frac{3}{10} \left( \frac{l}{Na} \right)^2 + \dots \right]}$$

Burada birinci həddlə kifayətlənsək  $W(h) = Be^{-\frac{3l^2}{2Na^2}}$  alarıq. Bu isə Qauss paylanması ilə üst-üstə düşür. Deməli zəncir yumağının uzunluğunun kiçik qiymətlərində Lanjeven paylanması kiçik xəta ilə Qauss paylanmasına keçir. Doğrudan da zəncir yumağının uzunluğu onun kontur uzunluğundan iki dəfə kiçik olarsa ikinci hədd birinci həddin  $\frac{3}{40}$  hissəsini təşkil edir. Bu isə 8 faizdən azdır. Beləliklə bükülmə dərəcəsi  $\left( \frac{l}{L} \right) < 0,5$  qiymətlərində Qauss paylanmasından istifadə etmək olar.

Yuxarıda qeyd edildi ki, Qauss paylanmasının əsas nöqsanı ondan ibarətdir ki, bu funksiya zəncirin uzunluğunun onun kontur uzunluğundan böyük qiymətlərində də sıfırdan fərqli olur. Bu nöqsan (3.6.7) funksiyası ilə ifadə olunmuş paylanmada aradan qaldırılmışdır. Doğrudan da  $l = Na$  olduqda, yəni zəncirin uzunluğu onun kontur uzun-

luğuna bərabər olduqda  $\beta$ -nin sırası onun əmsallarının hesabına sonsuzluğa yaxınlaşır və  $W(h) \rightarrow 0$  olur. Bu bir daha Lanjeven paylanması daha ümumi olduğunu göstərir.

### § 7. Sərbəst fırlanmaya malik zəncirdə seqmentlər arasında korrelyasiya

Fərz edək ki, sərbəst hədlənmiş zəncir uzunluğu  $d$  olan  $n$  sayda rabitədən ibarətdir. Onda zəncirin uzunluğunu  $\vec{l} = \sum_{i=1}^n \vec{d}_i$  yazmaq olar. Onda

$$l^2 = \vec{l} \cdot \vec{l} = \sum_{ij}^n \vec{d}_i \vec{d}_j$$

olar.  $i$  və  $j$ -lər üzrə cəmləmə 1-dən  $n$ -ə qədər aparılır. Bu ifadəni aşağıdakı kimi də yazmaq olar:

$$l^2 = \sum_i d_i^2 + 2 \sum_{0 < i < j \leq n} \vec{d}_i \vec{d}_j$$

Orta qiyməti  $\langle l^2 \rangle = nd^2 + 2 \sum_{iej} \langle \vec{d}_i \vec{d}_j \rangle$  və  $\vec{d}_i \vec{d}_j = d_i d_j \cos(\vec{d}_i \vec{d}_j)$ .

Bu göstərir ki,  $\langle \vec{d}_i \vec{d}_j \rangle$  hasilini  $i$  və  $j$  seqmentlərinin istiqamətləri arasındakı korrelyasiyanı xarakterizə edir. Ona görə də bu hasilin tapılması vacibdir.

Tutaq ki,  $N$  rabitədən ibarət sərbəst hədlənmiş zəncirdə valent bucaqları dəyişməz qalır. Rabitələrin uzunluğu və valent bucaqları eyni götürülür. Rabitələrin birinin digəri ətrafında fırlanması sərbəstdir. Bu şərtlər ödəndikdə bütün konfigurasiyalara uyğun enerji  $\{\phi\}$  eyni olur və onlar eyni tezliklə müşahidə olunurlar. Lakin bucaqlar fiksə olunduqda rabitələrin istiqamətləri arasında korrelyasiya olur (rabitələrin bir-birinə nisbətən sərbəstliyi ödənmir.  $(i+1)$ -ci rabitənin  $i$ -ci rabitənin istiqamətinə proyeksiyası  $l \cos \theta$ ,



tənin  $i$ -ci rabitənin istiqamətinə proyeksiyası  $l \cos \theta$ , ona perpendikulyar istiqamətə proyeksiyası isə sıfır olur. Onda

$$\langle \vec{d}_i \vec{d}_{i+k} \rangle = d^2 \cos^k \theta = d^2 \alpha^k$$

yazmaq olar. Bunu yuxarıdakı ifadədə yerinə yazsaq

$$\langle l^2 \rangle_0 = nd^2 + 2d^2 \sum_{i < j} \alpha^{j-i}$$

Hər tərəfi  $nd^2$ -na bölək

$$C_n = \frac{\langle l^2 \rangle_0}{nd^2} = 1 + \frac{2}{n} \sum_{k=1}^{n-1} (n-k) \alpha^k = 1 + 2 \sum_{k=1}^{n-1} \alpha^k - \frac{2}{n} \sum_{k=1}^{n-1} k \alpha^k$$

Həndəsi silsilənin həddlər cəminin düsturuna görə

$$2 \sum_{k=1}^{n-1} \alpha^k = 2\alpha \frac{1 - \alpha^{n-1}}{1 - \alpha},$$

$$\frac{2}{n} \sum_{k=1}^{n-1} k \alpha^k = \frac{2}{n} \left[ \alpha \frac{1 - \alpha^n}{(1 - \alpha)^2} - \frac{n \alpha^n}{(1 - \alpha)} \right]$$

Axıncı iki ifadəni  $C_n$  -də yerinə yazsaq.

$$C_n = 1 + 2\alpha \frac{1 - \alpha^{n-1}}{1 - \alpha} - \frac{2}{n} \left[ \alpha \frac{1 - \alpha^n}{(1 - \alpha)^2} - \frac{n \alpha^n}{1 - \alpha} \right] =$$

$$= \frac{(1 + \alpha)}{1 - \alpha} - \frac{2\alpha (1 - \alpha^n)}{n (1 - \alpha)^2}$$

$n$ -in böyük qiymətlərində ikinci hədd sıfıra yaxınlaşır və

$$C_n = \frac{1 + \alpha}{1 - \alpha} = \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta}$$

alınır. Burada  $C_n$  xarakteristik əmsal olub rabitələr arasındakı korrelyasiyanı ifadə edir. Buradan alınır ki,

$$l^2 = nd^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \quad (3.7.1)$$

kimi təyin olunur. Həmin qayda ilə fırlanmaya məhdudiyət

qoyularsa

$$l^2 = nd^2 \frac{1 + \cos\theta}{1 - \cos\theta} \cdot \frac{1 - \overline{\cos\varphi}}{1 + \overline{\cos\varphi}} \quad (3.7.2)$$

alınar. Burada  $\overline{\cos\varphi}$  -daxili fırlanma bucağının kosinusunun orta qiymətidir. Axırınıcı ifadə göstərir ki, valent bucağı fiksə olunduqda və fırlanma sərbəst olmadıqda zəncirin uzunluğu artır. statistik seqmentin uzunluğu da həmin dəfə artır. ona görə də biozəncirlər dartılmış olurlar.

Fırlanma enerjisi temperaturdan asılıdır. Temperatur yüksəldikcə  $\overline{\cos\varphi}$  azalır və sifıra yaxınlaşır. Ona görə də  $T$ -nin böyük qiymətlərində zəncirin uzunluğu temperaturdan asılı olmur.

## IV FƏSİL BİOPOLİMERLƏR–ZÜLALLAR, NUKLEİN TURŞULARI, POLİSAXARİDLƏR

### § 1. Biopolimerlər

Biopolimerlər yüksəkmolekullu birləşmələr olub, canlı orqanizmdə hüceyrələrin və onları birləşdirən maddələrin tərkib hissələridir. Biopolimerlərə zülallar, nuklein turşuları, polisaxaridlər və qarışıq biobirləşmələr aiddir. Biopolimerlər orqanizmin normal həyat fəaliyyətini təmin edir və müxtəlif funksiyalar yerinə yetirir.

Zülallar (fermentlər və hormonlar) biokimyəvi reaksiyaları sürətləndirir və nizamlayır, birləşdirici toxumalara daxil olur (kollagen), əzələni təşkil edir (aktin, miozin), ehtiyat qida maddəsi (sitoplazmada dənəvər zülallar) rolu oynayırlar.

Dezoksiribonyklein turşusu hüceyrə bölünməsi yolu ilə genetik məlumatları nəsildən–nəsilə ötürür. Ribonyklein turşusu hüceyrədə xüsusi zülalların sintezini yaratmaqla bu prosesdə iştirak edir.

Polisaxaridlər (kraxmal, qlikogen) ehtiyat qida maddəsi kimi özünü göstərir, quruluş funksiyasını (sellyuloza, birləşdirici toxumalar polisaxaridləri) yerinə yetirir, hüceyrə səthlərinin xüsusi xassələrini təmin edir (mikroorqanizmin antigen polisaxaridləri) və s.

Qarışıq biopolimerlər ən çox yayılmışdır. Daxilihüceyrə membranların əsas toplananı lipoproteiddir. Hüceyrə divarında və hüceyrədən kənar membranda əsas rolu lipopolisaxaridlər və qlikoproteidlər oynayır. Çox sayda fermentlər və hormonlar da qlikoproteidlərdən ibarətdir.

Biopolimerlərin özünəməxsus xassələri onların məhlullarda nizamlı konformasiyaya malik olmaları ilə təyin olunur. Onların belə quruluşunu yaradan hidrogen rabitəsi və hidrofob qarşılıqlı təsirdir. Biopolimerləri ayırmaq üçün

hüceyrədaxili kompleksləri əmələ gətirən bu rabitələri dağıtmaq lazımdır. Lakin bu zaman kovalent rabitələr qırılmamalıdır. Belə proses kənar təsirlərlə və habelə hüceyrənin dağılması zamanı yaranan fermentlərlə gedə bilər.

Biopolimerlərin quruluşunun, onun konformasiyaları ilə xassələri arasındakı asılılıqların öyrənilməsi süni yolla amin turşuları, nukleotidlər və polisaxaridlərin alınmasına gətirib çıxarmışdır.

## § 2. Zülalların tərkibi

Təbii yüksəkmolekullu birləşmələrdən ən başlıcası zülallardır. Zülallar həyatın maddi əsası olub bütün canlı orqanizmlərdə mövcuddur. Hələ 1838–ci ildə hollandiya alimi J. Mulder yazmışdır: «Bütün bitgilərdə və canlılarda elə bir maddə vardır ki, o, bu vaxta qədər məlum olan maddələrdən ən başlıcasıdır və onsuz həyat mümkün deyildir». Bu maddə protein («birinci yerdə olan» mənasını verən «proteyos» yunan sözündəndir) adlandırılmışdır. Sonralar məlum oldu ki, təbiətdə protein–zülal yeganə deyildir; çox sayda müxtəlif zülallar mövcuddur.

Orqanizmdə zülallar müxtəlif funksiyalar yerinə yetirirlər. Zülallar bütün toxumaların əsasını təşkil edir. Elə zülallar vardır ki, onlar orqanizmdə maddənin daşınmasını təmin edirlər. Müxtəlif orqanların işini tənzimləyən hormonlar da zülallardır. Orqanizmdə müxtəlif mübadilə reaksiyalarının gedişində biokatalizator rolunu oynayan fermentlər də zülal əsaslı maddələrdir. Yoluxucu xəstəliklər törədən mikroorqanizmlərdən qoruyan antimaddələr, bir çox bioloji zəhərlər (toksinlər) də zülallardan ibarətdir.

Qeyd olundu ki, zülallar amin turşu qalıqlarından düzəlmiş yüksəkmolekullu birləşmələrdir. Onların molyar kütləsi bir neçə mindən bir neçə milyona qədər ola bilər. Aşağıdakı cədvəldə bəzi zülalların molyar kütlələri verilmişdir.

Cədvəl 1

Zülalın adı	Molyar kütlə $10^3$
İnsulin	6
Ribonykleaza	13,5
Lizosim	14
Mioqlobin	17
Adrenokortikotropin	20
Ximotripsin	22,5
Tripsin	24
Skarlatin zəhəri	27
Pepsin	36
Yumurta albumini	46
İnsan qemoqlobini	68
Zərdab albimini	69
Difteriya zəhəri	74
Difteriya antizəhəri	90
Zərdab qlobilini	176
Katalaza	250
Yuaza	480
Miozin	850
Zəli qemosianini	8900
Tütün mozaikası virusu	40000

Müqayisə üçün qeyd edək ki, molyar kütləsi 342 olan şəkər molekulunu noxud boyda təsəvvür etsək, insulin molekulu limon boyda olar.

Zülalların elementar quruluş vahidi  $\alpha$ -amin turşusudur. Bu vaxta qədər zülallardan 25 sayda amin turşusu alınmışdır. Onlardan iyirmisi aşağıdakı cədvəldə göstərilmişdir.

Cədvəl 2

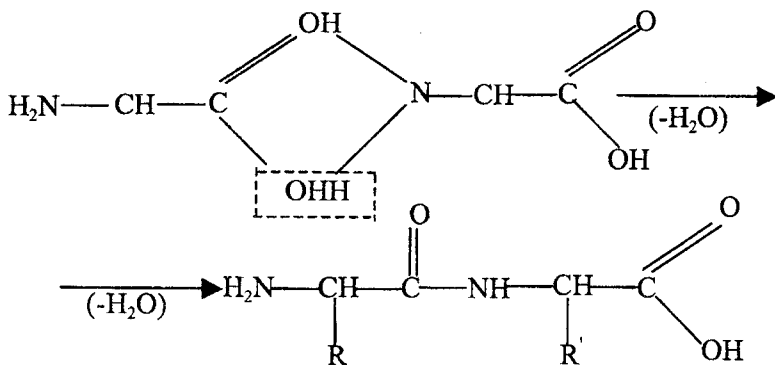
Aminturşusunun adı	Qısa adı	Kimyəvi düsturü
Qlisin	qli	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$
Alanin	ala	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{CO}_2\text{H} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Valin	val	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{CO}_2\text{H} \\   \\ \text{CH}_2(\text{CH}_3)_2 \end{array}$
Leysin	ley	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{CO}_2\text{H} \\   \\ \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$
İzoleysin	iley	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{CO}_2\text{H} \\   \\ \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$
Asparagin	asp	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{CO}_2\text{H} \\   \\ \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \end{array}$
Qlutamin	qlu	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{CO}_2\text{H} \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \end{array}$
Lizin	liz	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{CO}_2\text{H} \\   \\ \text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NHC} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{=} \\ \text{NH}_2 \end{array} \end{array}$
Serin	ser	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{CO}_2\text{H} \\   \\ \text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$

Treonin	tre	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{CO}_2\text{H} \\   \\ \text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3 \end{array}$
Sistin	sist	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{CO}_2\text{H} \\   \\ \text{CH}_2-\text{S} \\   \\ \text{CH}_2-\text{S} \\   \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H} \end{array}$
Sistein	sis	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H} \\   \\ \text{CH}_2\text{SH} \end{array}$
Metionin	met	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H} \\   \\ \text{CH}_2\text{SCH}_3 \end{array}$
Fenildanin	fen	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H} \\   \\ \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
Tirozin	tir	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H} \\   \\ \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} \end{array}$
Triptofan	trip	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H} \\   \\ \text{CH}_2-\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2 \end{array}$
Qistidin	qis	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H} \\   \\ \text{CH}_2-\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2 \end{array}$
Probin	pro	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H} \\   \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \end{array}$

		C H <sub>2</sub>
Oksiprolin	opr	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{H} \\   \quad   \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{CH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$

Cədvəldən görünür ki, bütün amin turşuları eyni prinsip üzrə düzəllirlər: amin qruplar və hidrosil qruplar eyni karbon atomuna birləşirlər. Bu, bütün amin turşuları üçün ümumi cəhətdir. Onları bir-birindən fərqləndirən isə kənar qrupların müxtəlif olmasıdır.

Zülallarda  $\alpha$ -amin turşuları bir-birilə peptid rabitələri ( $-\text{NH}-\text{CO}-$ ) adlanan rabitələrlə birləşirlər. Bu rabitələr bir amin turşusunun karboksil qrupu ilə digər amin turşusunun amin qrupu arasındakı qarşılıqlı təsir nəticəsində yaranır. Beləliklə iki amin turşusundan aşağıdakı kimi

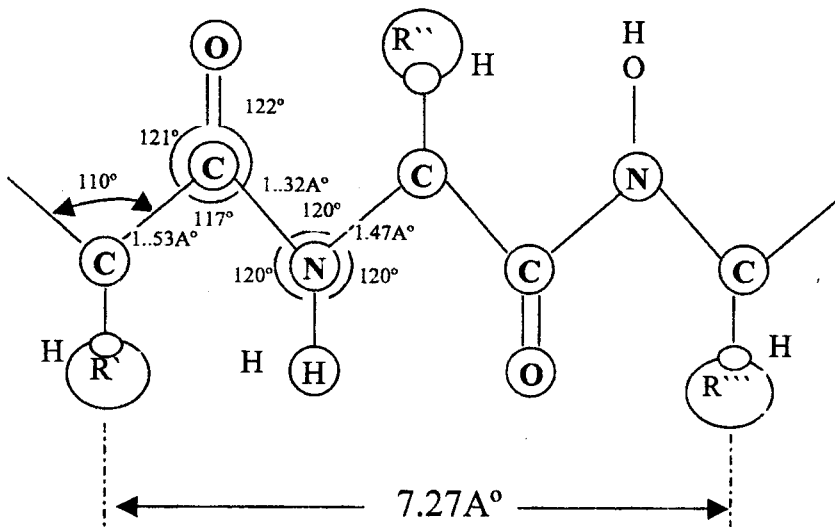


dipeptid əmələ gəlir:



Buradan görünür ki, hər bir amin turşusunun sonunda olduğu kimi dipeptid molekulunun da sonunda həmin funksional qruplar—amin və karboksil qrupları vardır. Bu qruplar vasitəsilə dipeptid başqa aminturşusu ilə birləşərək tripeptid və ardıcıl olaraq tetrapeptid, pektapeptid və s. yarada bilər. Beləliklə amin turşusu qalıqlarından ibarət polipeptid zənciri əmələ gəlir. Hər birləşmənin sonunda amin qrupu və karboksil olduğundan nəzəri olaraq birləşmə sonsuz davam edə bilər.

Bütün zülalların əsasını təşkil edən polipeptid zəncirinin fəza karakteristikaları aşağıdakı şəkildə göstərilmişdir:



Müxtəlif zülalların tərkibinə daxil olan amin turşusu qalıqlarının sayını tapmaq üçün həmin zülalın molyar kütləsini bir amin turşusu qalığının kütləsinə (təqribən 118-ə) bölmək lazımdır. Məsələn, insulində olan amin turşu qalıqlarının sayı təqribən 50, miozində 7200, tütün mozaikası virusunda 300 min alınır.

### § 3. Zülalların quruluşu

Zülal molekulları qlobul və fibril (tel) formasında olan makromolekulyar zəncirlərdir. Bu zənciri təşkil edən amin turşusu qalıqlarıdır ( $NH - CHR - CO$ ). Qeyd olunmuşdu ki, zülal molekulları bir-birindən kənar radikalları ( $R$ ) ilə fərqlənən 20 -dən artıq amin turşusu qalıqlarından təşkil olunurlar. Kənar radikallar müxtəlif kimyəvi quruluşa, hidrofily və ya hidrofobluğa malik ola bilərlər.

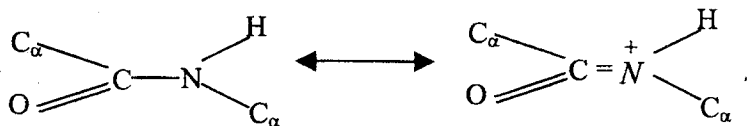
Zülal molekullarında dörd mərtəbəli quruluş müşahidə olunmuşdur. Birinci mərtəbə quruluş kovalent rabitələrlə yaranan kimyəvi quruluşdur. Bu quruluş polipeptid zəncirində amin turşusu qalıqlarının ardıcılığını göstərir. İkinci mərtəbə quruluş dedikdə polipeptid zəncir hissələrində  $\alpha$ -spiral quruluşun yaranması başa düşülür. Üçüncü mərtəbə quruluş polipeptid zəncirinin real fəza (üçölçülü) konformasiyasını göstərir. Sadə hallarda bu quruluş elementar spiralların bükülərək böyük spiral forma yaratmasından ibarət olur. Belə quruluş sistein qalıqları arasında yaranan kükürd rabitəsi, hidrofob, elektrostatik qarşılıqlı təsir və hidrogen rabitələri ilə stabilləşir. Dördüncü mərtəbə quruluş müxtəlif polipeptid zəncirlərinin yaratdığı quruluşdur. Məsələn, hemoqlobində belə quruluş dörd polipeptid zənciri tərəfindən yaradılır.

Zülal molekulunun funksiyası onun quruluşundan asılıdır. Ona görə də bütün mərtəbələrdə onun quruluşunu bilmək lazımdır. Təkcə birinci mərtəbə quruluşu bilmək zülal molekulunun funksiyasını təyin etməyə kifayət etmir. Müəyyən edilmişdir ki, zülal molekulu yalnız büküldükdə öz funksiyalarını yerinə yetirə bilər. Zəncir bükülərək qlobul yaratdıqda müxtəlif seqmentlərə aid olan amin turşusu qalıqları bir-birinə yaxınlaşırlar, müəyyən qrup qalıqlar qlobulun səthində yerləşirlər. Onların reaksiya qabiliyyəti yaxınlıqda olan qruplardan asılı olur.

Ferment zülal qlobulunun səthində həmişə fəal mər-

kəz olur. Bu mərkəz (zəncirin müəyyən hissəsi) zülal molekulunun öz funksiyasının yerinə yetirməsini təmin edir. Ferment–zülal həmin hissədə reaksiyaya girəcək maddələrin molekullarının birləşməsinə şərait yaradır. Kataliz zamanı bir tərəfdən reaksiyaya girən molekullar, digər tərəfdən fermentin fəal mərkəzində olan atomlarla həmin maddələrin atomları arasında yaranan qarşılıqlı təsirlər reaksiyanın getməsinə müəyyən edir. Bu prosesdə zülal molekulunun rolunu tam təsvür etmək üçün onun atomlarının fəzada necə yerləşməsinə bilmək lazımdır. Zülal molekulunun fəza quruluşunu öyrənmək üçün ən əlverişli üsul rentgen şüalarının difraksiyası üsuludur. Bu üsulla Polinq və Kuri amin turşularını, dipeptidləri və tripeptidləri öyrənərək aşağıdakı nəticələrə gəlmişlər:

1. Rezonans dispersion qarşılıqlı təsir nəticəsində amid qruplar, əsasən müstəvi quruluşda olurlar:



$C - N$  rabitəsi 30-40% ikiqat rabitə kimi özünü aparır. Ona görə də bu rabitə ətrafında fırlanma çətin olur. Onun fırlanma enerjisi  $40 - 80 \frac{kC}{mol}$  tərtibində qiymət alır.  $C - C_\alpha$

və  $N - C_\alpha$  rabitələri ətrafında fırlanma isə, demək olar ki, sərbəstdir.

2. Amid qrupasının trans izomeri sis izomerindən daha dayanıqlıdır. Sis izomerin dayanıqsızlığı  $C_\alpha$  atomu ətrafındakı qruplar arasında yaranan qarşılıqlı təsirin xarakteri ilə izah olunur.

3. Quruluşu təyin edən, əsasən  $-C-C-N-C-C-N-$

özəyidir. Kənar qrupların təsiri çox zəifdir.

4. Polipeptid zəncirin konformasiyalarını stabilləşdirən hidrogen rabitələridir.

Bu nəticələr əsasında müəyyən edilmişdir ki, polipeptid zəncirinin dayanıqlı forması  $\alpha$ -spiral quruluşa uyğun olmalıdır. Çünki belə quruluşa hidrogen rabitələrinin sayı daha çox olur, valent bucaqları və rabitələrin uzunluğu demək olar ki, dəyişmir. Spiralın bir dolağında olan amin turşusu qalığının sayı 3,6 -ya bərabərdir, dolaqlar arasındakı

məsafə isə  $5,4 \text{ \AA}$  -dir.  $NH$  qrupları polipeptid zənciri boyunca üçüncü amin turşusu qalığının  $C = O$  qrupu ilə hidrogen rabitəsi yaradır. Sağa burulmuş  $\alpha$ -spiral sola burulmuş  $\alpha$ -spiraldan daha dayanıqlıdır.

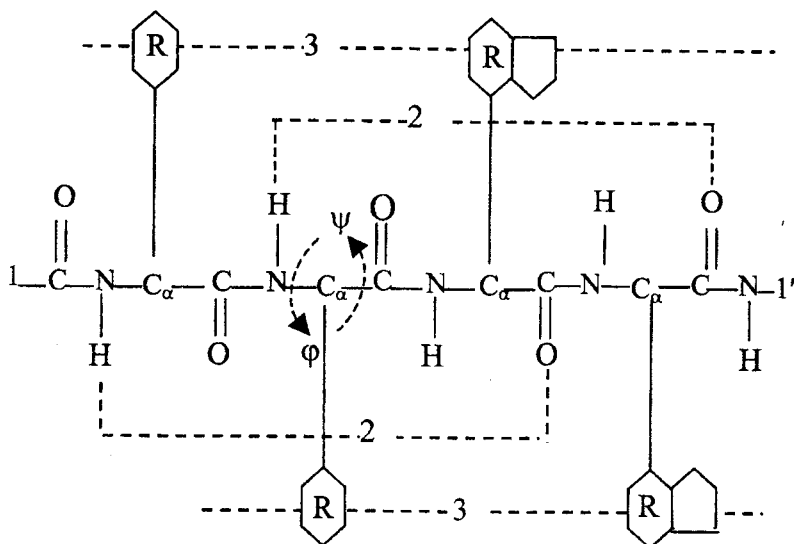
Polipeptid zəncirlər  $\beta$ -spiral quruluşda da olurlar. Belə quruluş dartılmış polipeptid zəncirləri arasında hidrogen rabitələri hesabına yaranır.  $\alpha$ -spiraldan fərqli olaraq  $\beta$ -spiraldan hidrogen rabitələri zəncirlərə perpendikulyar istiqamətdə yerləşirlər. Bütün zülallar bu və ya digər dərəcədə  $\alpha$ - və  $\beta$ -spirallardan təşkil olunmuşlar.

Yuxarıda qeyd edildi ki, zülallar qlobulyar və fibrilyar zülallara ayrılırlar. Fibrilyar zülallar yunda, saçda və ipəkdə olurlar. Yunda və saçda olan zülallar keratin adlanırlar. Yunun elastik olması orada  $\alpha$ -spiral quruluşun olması ilə əlaqədardır; zəncirlər arasında qarşılıqlı təsir olmadığından yun sapların möhkəmliyi az olur. İpəkdə  $\beta$ -spiral olduğundan, polipeptid zəncirləri dartılmış olur, demək olar ki, uzanmır və elastikliyi olmur. Zəncirləri bir-birinə hidrogen rabitələrilə birləşdiyindən ipək saplar möhkəm olurlar.

Fibrilyar zülallardan biri də hollagenidir. Hollagen qığırdaqları, vətərləri birləşdirən zülallardır. Hollagenin əsas quruluş elementi dartılmış üçqat spiraldan ibarət tropohollagenidir. Bu quruluş elementinin diametri  $150 \text{ nm}$ , uzunluğu isə  $30.000 \text{ nm}$  olur. Onun əsas xassəsi deformasiyaya

davamlılığı və sərt olmasıdır. Hollagenin rolu əzələlərin yaratdığı gərginliyi ötürməkdən ibarətdir.

Zülal molekulunun birinci mərtəbə quruluşu müstəvi və sərt peptid qruplarından təşkil olunmuş polipeptid zənciridir. Peptid qrupları birqat  $N - C_{\alpha}$  və  $C - C_{\alpha}$  rabitələri ilə bir-birinə birləşirlər. Bu rabitələr ətrafında fırlanma məhdud bucaq altında olur.  $C - C_{\alpha}$  rabitəsi ətrafında fırlanma bucağı  $\psi$ ,  $N - C_{\alpha}$  rabitəsi ətrafında fırlanma bucağı  $\varphi$  ilə işarə olunur. Bu bucaqlar müəyyən intervalda qiymət ala bilirlər. Ona görə də polipeptid zəncirinin konformasiyaları məhdud sayda olur.



Şəkildə 1-1 peptid qruplarının ardıcılığını (birinci mərtəbə quruluşu), 2-2 birinci və dördüncü peptid qrupları arasında hidrogen rabitələri (ikinci mərtəbə quruluşu), 3-3 amin turşusu qalıqlarının kənar radikalları  $R$  arasında zəif (qeyri-kovalent) qarşılıqlı təsiri (üçüncü mərtəbə quruluşu) göstərir.

İkinci mərtəbə quruluşda polipeptid zənciri  $CO -$  və  $NH -$  qrupları arasında yaranan hidrogen rabitələri hesabına nizamlı quruluşa malik olur. Enerji və konformasiya baxımından ən əlverişli ikinci mərtəbə quruluş, qeyd olunduğu kimi sağ  $\alpha$  -spiral quruluşdur. Onun gövdəsini  $\sim N-C-C-N-C-C-N-C-C \sim$  zənciri təşkil edir. Amin turşu qalıqlarının yan qrupları spiraldan kənarada olur. Lakin  $\alpha$  -spiral quruluş bütün zülallar üçün universal deyildir. Məsələn, mioqlobin və hemoqlobində  $\alpha$  -spiral 75% təşkil etdiyi halda, mezosimdə 40%, tripsində isə 3% -dir. Bu fərqlənmə amin turşu qalıqlarının kənar qrupları arasındakı qarşılıqlı təsiri və prolin qalığının deformasiyaetdirici təsiri ilə izah olunur. Belə demək olar ki, ikinci mərtəbə quruluşda  $\alpha$  -spiral mümkün olan quruluşlardan biridir, yəni başqa quruluşlar da ola bilər. Bu quruluşlardan biri də  $\beta$  -quruluşdur. Bu quruluş qatlardan ibarət olur. Dartılmış zəncir üst-üstə düzülərək qatlar əmələ gətirir. Qatlar arasında hidrogen rabitəsi olur. Zəncir  $C_{\alpha}$  atomu olan yerdə müəyyən qədər əyilir və ona görə də zəncirin gövdəsi bir müstəvi üzərində yerləşir. Kənar qruplar qat müstəvilərə perpendikulyar vəziyyətdə olurlar. Qatlarda zəncirlər paralel və antiparalel yerləşə bilərlər. Belə quruluşa əsasən fibrilyar zülallarda rast gəlinir.

Polipeptid zəncirinin qlobulda yerləşmə xarakteri zülal molekulunun üçüncü mərtəbə quruluşunu təyin edir. Bioloji fəal zülallarda amin turşu qalıqlarının bəzi fəal qrupları bir -birinə yaxınlaşaraq fəal mərkəzlər yaradırlar. Hidrogen rabitələri, Van-der-Vaals, disulfid, hidrofob və s. qarşılıqlı təsirlər yaranmış quruluşu stabilləşdirirlər. Qlobulyar konformasiyaya malik olan quruluşda amin turşu qalıqlarının hidrofob qrupları qlobulun daxilində, hidrofil qrupları isə onun səthində yerləşirlər. Üçüncü mərtəbə quruluşun başlıca xassəsi verilmiş zülalın eyni konformasiya yaratmasıdır, yəni onun bütün molekullarının fəza quruluşunun

homogen olmasıdır. Bu isə o deməkdir ki, üçüncü mərtəbə quruluşu birinci mərtəbə quruluşla təyin olunur.

Zülalların üçüncü mərtəbə quruluşu əmələ gətirməsi və onun dağılması qısa müddətdə (0,1–10 *san*) baş verir. Qlobulların yaranması iki mərhələli proses kimi gedir. Birinci mərhələdə seqmentlər qısa müddətdə bükülürlər, ikinci mərhələdə onlar bir–birinə yaxınlaşaraq üçölçülü kompakt quruluş yaradırlar. Bu quruluş domen adlanır. Domenlər özlərini sərbəst kinetik vahid kimi aparırlar. Onlar bir–birilə çox az sayda peptid rabitələrilə bağlanırlar. Ona görə də müxtəlif üsullarla domenləri müstəqil halda ayırmaq mümkün olur. Onlar öz funksiyalarını saxlayırlar. Zülalların nativ bükülmüş quruluşunun əmələ gəlməsində domenlər aralıq kinetik vahidlər rolunu oynayır. Domenlərdən ibarət olan zülallar daha çevik quruluşa malik olurlar. Belə zülalların dönmə konformasiya dəyişikliklərinə malik olması onların domen quruluşu ilə izah olunur.

Domenlər kooperativ bloklar kimi özünü aparır. Optik aktivliyin, istilik tutumunun öyrənilməsi onların bu xassəsini təsdiq edir. Sabit təzyiqdə istilik tutumunun temperatur asılılığında bir neçə maksimum müşahidə olunmuşdur. Bu o deməkdir ki, zülalda istiliyə davamlı bir neçə domen quruluşu mövcuddur. Yüksək molekulyar kütləsinə malik olan zülalların ərimə temperaturunun ölçülməsi zamanı belə nəticə alınmışdır ki, belə zülallarda yüksək kompakt nizamlı quruluşda domenlər mövcuddur.

Qeyd edilmişdir ki, bir neçə polipeptid zəncirləri nizamlı qaydada hidrogen, hidrofob, disulfid və s. rabitələrlə birləşərək dördüncü mərtəbə quruluşu əmələ gətirirlər. Bu və ya digər təsir nəticəsində bu quruluş dağıla bilər. Bu halda polipeptid zəncirləri sərbəstləşirlər. Kənar təsir götürüldükdə həmin zəncirlər yenidən dördüncü mərtəbə quruluşu yaradırlar. Zülalların bir çox funksiyaları onların bu quruluşu ilə təyin olunur. Bu funksiyalara fermentativ, immun və s. daxildir. Dördüncü mərtəbə quruluşu dağıldıqda bu zülalların

uyğun xassələri olmur, bu xassələri itirmiş olur.

Dördüncü mərtəbə quruluş orqanizmin zədələnmiş hissəsinin bərpası prosesində mühüm rol oynayır. Məsələn, oksigenin hemoqlobinə birləşməsi prosesi belə proseslərdəndir. Hemoqlobin  $2\alpha$ -spiral və  $2\beta$ -quruluşlu zəncirdən ibarətdir. Onların hər biri üçüncü mərtəbə quruluşlarına görə mioqlobinlə eynidirlər və mioqlobində olduğu kimi fəal mərkəzə malikdirlər. Müəyyən olunmuşdur ki, oksigenin birləşməsi və ya ayrılması zamanı hemoqlobinin dördüncü mərtəbə quruluşunda konformasiya dəyişikliyi baş verir, zəncirlər bir-birindən  $7\text{ nm}$  qədər aralanırlar və bununla da öz funksiyasını yerinə yetirirlər.

#### § 4. Nuklein turşuları

Bütün hüceyrələrin və virusların tərkibində nuklein turşuları vardır. Onlar dezoksiribonuklein turşusu (DNT) və ribonuklein (RNT) turşusudur. Ali orqanizmlərdə DNT, əsasən hüceyrə nüvəsində toplanmışdır. Bakteriyalarda isə DNT xromosomda yerləşir. DNT hüceyrədə hasil olunan zülalların quruluşunu proqramlaşdırır, genetik məlumatları saxlayır və onu nəsillərə ötürür. Lakin zülalların sintezində bilavasitə iştirak etmir. Zülalların sintezində sitoplazmada toplanmış RNT iştirak edir.

DNT-də RNT-dən fərqli olaraq pentoz şəklində hidroksil qrupu olmur. Ona görə də DNT daha dayanıqlı olur.

RNT bir polinukleotid zəncirdən ibarətdir, ən qısa zəncir 80 həlqədən, uzun zəncir isə  $2 \cdot 10^5$  həlqədən ibarətdir.

DNT biri digəri ətrafında burulmuş iki nukleotid zəncirdən ibarətdir. Bu zəncirlər bir – birinə antiparalel yerləşirlər. Ən qısa DNT-də  $3 \cdot 10^3$ , yüksəkmolekullarda isə  $10^8$  həlqə olur.



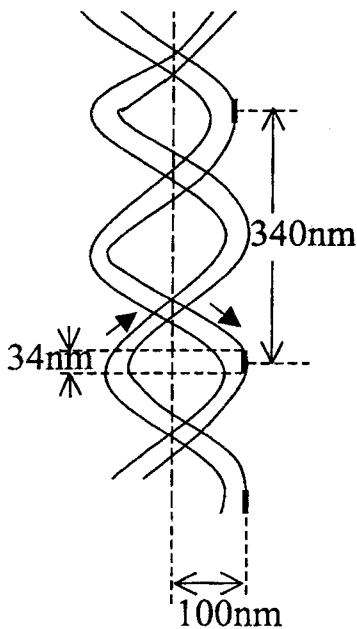
Nuklein turşularının birinci mərtəbə quruluşu polinukleotid zəncirində nukleotidlərin ardıcıl yerləşməsi yara-  
dır. Nuklein turşularının monomerləri nukleotid adlanır.

İkiqat spiral DNT – nin ikinci mərtəbə quruluşu-  
nu müəyyən edir. Belə quru-  
luşun yaranması enerji baxı-  
mından əlverişlidir, bütün  
Van–der–Vaals rabitələri  
doymuş halda olurlar. Adein  
və timin<sup>2</sup>, qvanin və sitozin<sup>3</sup>  
hidrogen rabitələri yaradırlar,  
beləliklə dayanıqlı quruluş  
yaranır. Bu ikiqat spiral qu-  
ruluş müxtəlif konformasiya-  
lar ala bilir və hüceyrənin  
digər molekulaları ilə qarşılıqlı  
təsirdə olur.

RNT–nin ikinci mər-  
təbə quruluşu yonca yarpağı  
şəklində olur. Yonca yarpaq-  
ları üst–üstə düzülərək RNT–  
nin üçüncü mərtəbə qurulu-  
şunu yara-  
dır.

Molekulyar model-  
lərin tədqiqi göstərdi ki, zülal-  
ların nuklein turşu-larını ta-  
nıması maksimum sayda hid-  
rogen rabitələrinin əmələ

gəlməsi ilə həyata keçirilir. Amin turşu qalıqlarının və müəyyən ardıcılıqla düzülmüş azotlu əsaslarının yan qrup-  
ları arasında hidrogen rabitələri yaranır və onlar sistemi kodlaşdırır. Zülalların və nuklein turşularının müəyyən qu-  
ruluşları uyğun gəldikdə onlar bir –birini tanıyırlar.



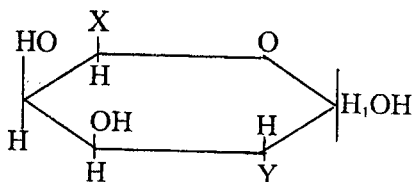
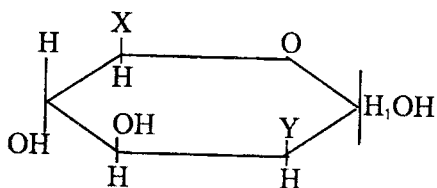
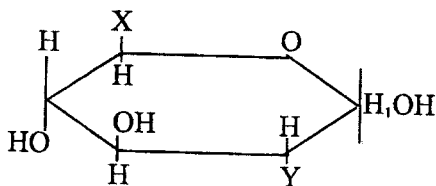
Şəkil 4.1

## § 5. Polisaxaridlər

Polisaxaridlər biopolimerlərin mühüm qruplarından ibarətdir və monosaxaridlərin qalıqlarından yaranan yüksəkmolekullu birləşmələrdir. Onlar canlı toxumaların, bitkilərin və mikroorqanizmlərin tərkib hissələrindən biridir. Kimyəvi düsturu  $C_nH_{2m}O_n$  şəklindədir.

Monosaxaridlərə qlükoza (kraxmal, sellyuloza, qlikogen, dekstran), mannoza, qalaktoza, fruktoza, ksiloza və s.-dir. Polisaxarid zəncirinə yalnız bir növ monosaxarid daxil olarsa belə polisaxarid homopolisaxarid adlanır. Əsas zəncirə müxtəlif növ saxaridlər daxil olduqda heteropolisaxaridlər alınır.

Hal-hazırda 20-dən artıq monosaxaridlərin olduğu müəyyən edilmişdir. Siklik formaların konfigurasiyasına görə ionosaxaridlər aşağıdakı üç qrupa bölünür:



Burada  $X = CH_2OH$  və  $Y = OH$  -dir.

Hər qrupun törəmələri mövcuddur və onlar bir-birindən  $X$  və  $Y$  -in tərkibi və yerləşməsi ilə fərqlənirlər.

Biofunksional monomer xassəsinə malik olan monosaxaridlər xətti zəncir, polifunksional monomer xassəsinə malik olan monosaxaridlər isə budaqlanmış zəncir əmələ gətirirlər.

Bioloji funksiyalarına görə polisaxaridlər quruluş əmələ gətirən (sellüloza, xitin), enerji ehtiyatı saxlayan (kraxmal, qlikogen) və fizioloji fəal (heparin, qan maddələri) qruplara bölünürlər. Heparin yüksək bioloji fəallığa malik olub, lipid mübadiləsinə güclü təsir edir. Əksər polisaxaridlər immün xassəyə malik olurlar. Xüsusilə qan qrupu maddələrinə daxil olan polisaxaridlərdə bu xassə özünü daha kəskin göstərir.

# V FƏSİL ƏZƏLƏLƏR

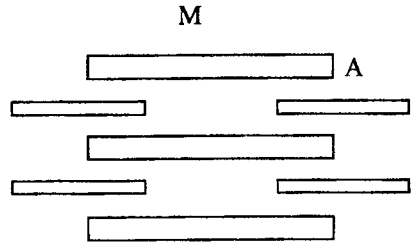
## § 1. Əzələ yığılmasının modeli

Əzələlər üç qruppa bölünür: 1) borulu orqanların divarlarında olan saya (hamar) əzələlər, 2) eninə zolaqlı ürək əzələləri və 3) eninə zolaqlı skelet əzələləri.

Əzələlər lif quruluşa malikdirlər. Onların diametri  $0,02-0,08\text{mm}$  tərtibində olur. Bu liflər diametri  $1-2\text{mkm}$  olan  $1000-2000$  nazik liflərdən miofibrillərdən təşkil olunmuşlar. Miofibrillərin hissəsi sarkomer adlanır. Sarkomerlər öz növbəsində qalın miozin ( $M$ ) və nazik aktin ( $A$ ) zülallarının saplarından təşkil olunurlar (Şəkil 5.1). Qalın saplar  $180-360$  sayda uzununa yönəlmiş miozin molekullarından, nazik saplar isə ikiqat spiral quruluşlu aktin saplarından ibarət olurlar.

Onların diametri  $60-80\text{Å}$  tərtibində olur. Miozin saplarının diametri isə  $140\text{Å}$  təşkil edir. Miozin sapları kibrit çöplərinə oxşayır. Çöpün nazik hissəsi yüngül meromiozindən (YMM), başlığı isə ağır meromiozindən (AMM) ibarət olur. Belə çöplər çoxluğu miozin sapları yaradır.

Sapın yaranması zamanı çöplərin başlıqları sapın səthinə doğru əyilir və çöplər xokkey çubuğunu xatırladır. Qalın və nazik saplar arasında qarşılıqlı təsir həmin başlıqlar vasitəsilə baş verir; bu saplar arasında körpücüklər yaranır.



Şəkil 5.1

Elektron mikroskopiyası göstərir ki, sarkomerin yığılması zamanı qalın saplar arasına girirlər və beləliklə sarkomer qısalmır. Bu hərəkət görüş borusunun

qısalması kimi baş verir. Əzələnin qısalmasını təsvir edən bu model sürüşən model adlanır.

Sürüşən modeldə körpücüklerin yaranması periodik xarakter daşıyır: körpücüklər aktinii mərkəzə doğru çəkir, bu vəziyyətdə körpücük gərilir, aktinin həmin nöqtəsindən qopur və aktinin enerji baxımından daha əlverişli olan nöqtəsi ilə yaranır. Bu hal periodik təkrar olunur.

Körpücüklerin aktin saplarını dartması və ya itələməsi onlarda konformasiya dəyişikliyinə yaranması ilə əlaqədardır: Körpücük yaradan başlıqların forması və rabitə bucağı dəyişə bilər. Təcrübə göstərir ki, başlıqların qalın saplarla rabitəsi çevik, nazik saplarla əlaqəsi isə sərt olur.

## § 2. Bioloji proseslərin riyazi modelləşdirilməsi

Riyazi aparat fiziki prosesləri kəmiyyət baxımından xarakterizə etməyə imkan verir. Riyazi modellərin biosistemlərə tətbiqinə ilk təkan verən Volterra olmuşdur (əlbəttə onun bu işinin biofizika ilə heç bir əlaqəsi yoxdur). Sonralar müəyyən olunmuşdur ki, orqanizmdə və toxumalarda gedən bir çox proseslərin riyazi modeli Volterra modeli ilə oxşardır.

Volterra modelində baxılan sistemin əvvəlcədən konservativ və ya qeyri-konservativ olmasını söyləmək olmur. Ona görə də belə sistem üçün Laqranj tənliyinin sağ tərəfi qeyri-müəyyən qalır.

Volterra modeli «qurban-yırtıcı» modeli adlanır. Volterra iki növün –qurban və onu yeyən canlının birgə yaşayışını modelləşdirmişdir. Tutaq ki, birincilər qurban balıqlar, ikincilər isə onları yeyən yırtıcı balıqlardır. Birincilərin qidası okean mühiti, ikincilərin qidası isə birincilərdir. Əlbəttə, hər iki növdən olan balıqların sayı tam ədədlərlə ifadə olunur. Lakin bu prosesə differensial hesabını tətbiq etmək üçün onların sayının zamandan asılılığını kəsilməz funksiya kimi qəbul edəcəyik. Birincilərin sayını  $N_1$ , ikincilərin sayını

$N_2$  ilə işarə edək. Əgər birincilər ayrıca yaşayırdılsa, onların artma sürəti ilk sayları ilə mütənasib olaraq aşağıdakı tənliklə təyin olunardı:

$$\frac{dN_1}{dt} = \alpha_1 N_1 \quad (5.2.1)$$

Əgər ikincilər ayrıca mövcud olardısa, onların qidası olmadığından tədricən sayları azalardı. Bu azalma

$$\frac{dN_2}{dt} = -\alpha_2 N_2 \quad (5.2.2)$$

tənliyinə tabe olardı. Fərz edək ki, hər iki növ balıqlar birgə yaşayırlar. Aydınadır ki, bu halda birincilərin artma sürəti ikincilərin sayından asılı olaraq azalacaq, ikincilərin sayının azalma sürəti isə birincilərin sayından asılı olaraq yavaş-yavaşdır. Onda yuxarıdakı tənlikləri

$$\frac{dN_1}{dt} = N_1(\alpha_1 - \beta_1 N_2)$$

və

$$\frac{dN_2}{dt} = -N_2(\alpha_2 - \beta_2 N_1) \quad (5.2.3)$$

şəklində yazmaq olar. Tənliklərə daxil olan əmsallar  $\alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \beta_2$  müsbətdirlər. Bu tənliklərdən birincisini  $\beta_2$ -yə, ikincisini  $\beta_1$ -ə vurub tərəf-tərəfə toplasaq

$$\beta_2 \frac{\alpha N_1}{dt} + \beta_1 \frac{dN_2}{dt} = \alpha_1 \beta_2 N_1 - \alpha_2 \beta_1 N_2$$

alarıq. İndi isə birinci tənliyi  $\frac{\alpha_2}{N_1}$  - ə, ikinci tənliyi isə  $\frac{\alpha_1}{N_2}$  - ə

vurub tərəf-tərəfə toplayaq. Onda

$$\frac{\alpha_2}{N_1} \frac{dN_1}{dt} + \frac{\alpha_1}{N_2} \frac{dN_2}{dt} = -\alpha_2 \beta_1 N_2 + \alpha_1 \beta_2 N_1$$

tənliyi alınar. Axırını iki tənliyin sağ tərəfləri bir-birinə bərabər olduğundan sol tərəfləri də bərabər olmalıdır. Bu bərabərlikdən

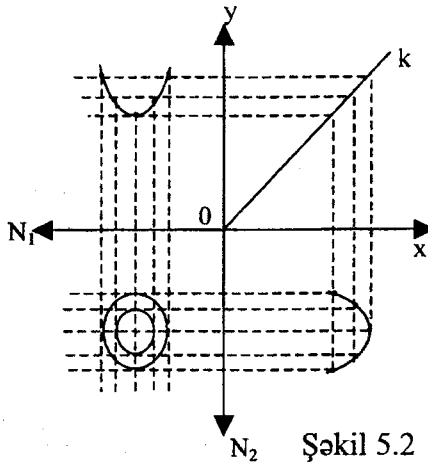
$$\beta_2 \frac{dN_1}{dt} + \beta_1 \frac{dN_2}{dt} - \alpha_2 \frac{d \ln N_1}{dt} - \alpha_1 \frac{d \ln N_2}{dt} = 0 \quad (5.2.4)$$

yazmaq olar. Axırıncı tənliyi inteqrallasaq

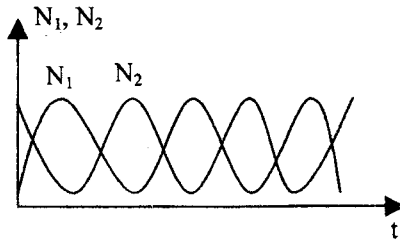
$$\beta_2 N_1 + \beta_1 N_2 - \alpha_2 \ln N_1 - \alpha_1 \ln N_2 = \text{const} \quad (5.2.5)$$

alırıq. Bu ifadəni aşağıdakı kimi yazmaq olar

$$F(N_1, N_2) = e^{-\beta_2 N_1} e^{-\beta_1 N_2} N_1^{\alpha_2} N_2^{\alpha_1} = \text{const} = C \quad (5.2.6)$$



Şəkil 5.2



Şəkil 5.3

Bu inteqral əyrilərin tənliyidir. Buradan görünür ki,

$\iint_{XY} \frac{dN_1 dN_2}{N_1 N_2}$  ifadəsi inteqral invariantıdır, yəni faza müs-

təvisində  $dN_1$ -in ixtiyari dəyişməsi  $dN_2$ -nin elə dəyişməsini yaradacaqdır ki,  $N_1$  və  $N_2$ -nin təyin olunduğu  $XY$  səthinin sahəsi dəyişməyəcəkdir. İnteqral invariantı baxılan sistemin konservativ sistem olduğunu göstərir.

İnteqral əyriləri tənliyini

$$\begin{aligned} N_1^{-\alpha_2} e^{\beta_2 N_1} &= C N_2^{\alpha_1} e^{-\beta_1 N_2} \quad \text{və ya} \\ Y &= N_1^{-\alpha_2} e^{\beta_2 N_1}, \quad X = N_1^{\alpha_1} e^{-\beta_1 N_2} \end{aligned} \quad (5.2.7)$$

şəklində yazsaq

$$Y = CX \quad (5.2.8)$$

trayektoriya tənliklərini alırıq.

Bu tənliklərə uyğun əyrilər şəkil 5.2-də göstərilmişdir. Görünür ki, faza əyrisi qapalı fiqurdur (təqribən ellepsidir).

Şəkil 5.3.-də isə  $N_1$  və  $N_2$ -nin zamandan asılılığı göstərilmişdir. Bu asılılıq periodik xarakter daşıyır. Əyrilər faza bir-birindən fərqlənirlər.

Yuxarıdakı düsturlarda say funk-siyalarının konsentrasiya funksiyaları ilə əvəz etməklə müxtəlif biofiziki prosesləri modelləşdirmək olar.

### §3. Əzələ yığılmasının mexanikası

Hill əzələ yığılmasının mexanikasını öyrənərək təcrübə olaraq müəyyən etmişdir ki, izotopik prosesdə (sabit qüvvə altında) yığılmanın sürəti

$$V_{\max} = b \frac{F_0 - F}{F + a} \quad (5.3.1)$$

düsturu ilə hesablanı bilər. Burada  $F_0$  əzələnin uzanma yaratmayan dözdüyü maksimum qüvvə,  $F$  - ona təsir edən



qüvvə,  $a$  və  $b$  isə sabitlərdir. Qüvvə təsiri olmadıqda

$$V_{\max} = b \frac{F_0}{a} \quad (5.3.2)$$

düsturu ilə təyin olunur.  $F = F_0$  olduqda əzələ yığılır.  $F > F_0$  olduqda isə əzələ uzanır.

Təcrübə göstərir ki, temperatur artdıqda  $b$  əmsalı kəskin artır, məsələn temperaturu  $0^\circ S$ -dən  $10^\circ S$  -yə qədər yüksəldikdə  $b$  əmsalı 2 dəfə artır.  $a$  əmsalı  $0,25F_0$  və  $0,4F$  arasında qiymət alır. Deməli,  $b$  əmsalı 2,5–4 dəfə  $V_{\max}$ -dan böyük olan kəmiyyətdir. Uzanma yaratmayan maksimal qüvvə ( $F_0$ ) sarkomerin nisbi uzunluğundan asılıdır. Bu asılılıq sürüşən modelə əsasən izah edilə bilər. Sarkomerin uzunluğu onun fizioloji uzunluğuna bərabər olan qiymətlərində (vahid ətrafında)  $F_0$  maksimum olur və göstərilən ətrafda sabit qalır. Bu sürüşən modeldə aktin tellərinin miozin cöplərinin başlıqları ilə örtülməsinə, yəni maksimum sayda körpüçüklərin yaranmasına uyğun gəlir. Sarkomer uzun olduqda aktin və miozin sapları bir-birini az örtürlər və yaranan körpüçüklərin sayı da az olur,  $F_0$  kiçik qiymət alır. Yığılma böyük olduqda da  $F_0$  azalar.

Hill düsturundan istifadə edərək əzələnin yığılma zamanı gördüyü işi hesablamaq olar.

$$A = \sigma \mathcal{A} = bFt \frac{F_0 - F}{F + a} \quad (5.3.3)$$

Bu ifadədən alınır ki,  $F = [a(F_0 + a)]^{1/2} - a$  olduqda görülən iş ən böyük olur. Bu iş  $F$ -in  $0,31F_0$  və  $0,35F_0$  qiymətlərinə uyğun gəlir. Hill düsturunu termodinamik yanaşma ilə çıxarmaq olar. Əzələnin yığılması zamanı kimyəvi enerji mexaniki və istilik enerjisinə çevrilir. İzotonik yığılmada ay-

rılan enerji bir neçə enerjinin cəmindən ibarət olur. Yığılmanın ilk anında ayrılan enerji aktivləşmə enerjisi (aktivləşmə istiliyi)  $Q_a$  ilə göstərilir və  $Ca^{++}$  ionlarının ayrılması nəticəsində yaranır. Əzələnin yığılması zamanı ən çox istilik ayrılır və  $Q_y$  ilə işarə olunur və yığılma istiliyi adlanır. Əzələnin zəifləməsi zamanı müəyyən miqdarda ( $Q_z$ ) istilik ayrılır (udulur) və nəhayət əzələ iş ( $A$ ) görür. Ümumi enerji

$$E = Q_a + Q_y \pm Q_z + A \quad (5.3.4)$$

Hill qəbul etmişdir ki, izotonik yığılmada istilik enerjisi əzələnin mütləq deformasiyası ilə mütənasibdir:

$$Q_y = a\Delta L$$

görülən iş isə

$$A = F\Delta L$$

olduğundan

$$E = Q_a + a\Delta L + F\Delta L \pm Q_z = Q_a + (F + a)\Delta L \pm Q_z \quad (5.3.5)$$

olur. Bu ifadədən zamana görə törəmə alsaq əzələnin gücünü aşağıdakı kimi tapmış olarıq

$$N = \frac{dE}{dt} = (F + a) \frac{dL}{dt} = (F + a)v \quad (5.3.6)$$

Digər tərəfdən əzələnin yığılma sürəti ona təsir edən qüvvə artdıqca azalır. Deməli əzələnin gücü də azalır. Hill bu aşağıdakı

$$N = b(F_0 - F)$$

kimi ifadə etmişdir. Axırını iki bərabərliyin müqayisəsindən yuxarıda verilmiş (5.3.1) Hill tənliyi alınır.

Əzələnin deformasiyası özlüelastik sistemin deformasiyasını xatırladır. Hill düsturu yalnız özlüaxıcılığı nəzərə alır. Sonralar Hill özlüelastik model əsasında əzələ yığılmasını izah etmişdir.

## § 4. Əzələ yığılmasının kinetikası

Hill tənliyi əzələ yığılmasının dinamikasını yaxşı izah edir və onun nəticələri təcrübədə təsdiq olunur. Deməli əzələ yığılmasının kinetik nəzəriyyəsinin əsasları Hill tənliyini ödəməlidir. Xakslinin kinetik nəzəriyyəsinin əsasında sürüşən model durur. Qalın miozin çöpləri nazik aktin sapları arasına sürüşərək daxil olur. Bu hərəkət zamanı sapların uzunluğu dəyişmir, onların bir-birinin arasına daxil olma dərəcəsindən asılı olaraq əzələnin yığılması müxtəlif olur. Sarkomerdə yaranan qüvvə saplar arasında əmələ gələn körpüçüklərin sayı ilə mütənasib olur. Körpüçüklər üç halda ola bilər. Sərbəst körpüçüklər, dartı qüvvəsi yaradan bağlı körpüçüklər və tormozlayıcı qüvvə yaradan bağlı körpüçüklər. Körpüçüklərin ümumi sayını  $\alpha$ , darta körpüçüklərin sayını  $n$ , tormozlayanların sayını  $m$  ilə işarə etsək darta və tormozlayan körpüçüklərin sayının dəyişmə sürətləri üçün aşağıdakı tənlikləri yazmaq olar:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= k_1(\alpha - n - m) - \frac{v}{L}n, \\ \frac{dm}{dt} &= \frac{v}{L}n - k_2m. \end{aligned} \right\} \quad (5.4.1)$$

Burada  $k_1$  və  $k_2$  -körpüçüklərin sərbəst haldan darta hala və tormozlayan haldan sərbəst hala keçmə sürətlərini ifadə edən sabitlər,  $L$  - aktinin fəal mərkəzləri arasındakı məsafə,  $v$  isə qalın və nazik sapların nisbi sürətidir. Hər körpüçük  $f$  qüvvəsi yaradarsa, dartı qüvvəsi  $nf$ , tormozlayıcı qüvvə  $mf$  olar. Xarici qüvvəni  $F$  ilə işarə etsək, onda hərəkət tənliyini Nyutonun ikinci qanununa əsasən aşağıdakı kimi yazmaq olar.

$$M \frac{dv}{dt} = nf - mf - F \quad (5.4.2)$$

Stasionar halda

$$\frac{dv}{dt} = \frac{dn}{dt} = \frac{dm}{dt} = 0 \quad \text{və} \quad \alpha = \alpha_0$$

olduğundan yuxarıdakı tənliklər aşağıdakı cəbri tənliklərə çevrilirlər:

$$\left. \begin{aligned} k_1(\alpha - n - m) - \frac{v}{L}n &= 0 \\ \frac{v}{L}n - k_2m &= 0 \\ f(n - m) - F &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (5.4.3)$$

Bu tənliklərdən isə

$$\left( F + \frac{k_1}{k_1 + k_2} f\alpha_0 \right) v = \frac{k_1 k_2 L}{k_1 + k_2} (f\alpha_0 - F) \quad (5.4.4)$$

alınır. Aşağıdakı əvəzləmələri qəbul edək

$$a = \frac{k_1}{k_1 + k_2} f\alpha_0, \quad b = \frac{k_1 k_2 L}{k_1 + k_2}, \quad f\alpha_0 = F_0 \quad (5.4.5)$$

Onda yuxarıdakı düsturdan

$$(F + a)v = b(F_0 - F) \quad (5.4.6)$$

alınar. Bu isə (5.3.1) Hill düsturu ilə eynidir. Hill düsturunun formasından görünür ki, tənlik özlüaxıcılığı ifadə edir və tənliyə elastikliyi xarakterizə edən heç bir kəmiyyət daxil deyildir. Bu tənliyi mayelərdə daxili sürtünməyə analogi olaraq sürüşən model əsasında da almaq olar. Hər bir körpücük bağlı olduqda  $f_0$  gərginliyi yaradır. Körpüçüklərin bağlanması və açılması bir-birinə nəzərən yerini dəyişən qalın miozin və nazik aktin sapları arasında sürtünmə yaradır. Bu sürtünmə qüvvəsinin sürətlə mütənəsb olduğunu nəzərə alsaq Nyutonun ikinci qanununa görə  $M$  kütləsinin hərəkət tənliyini

$$M \frac{dv}{dt} = P' - \underline{P} - Bv \quad (5.4.2')$$

şəklində yazmaq olar.  $P'$  və  $P$  uyğun olaraq yaranan və tətbiq olunan qüvvələr,  $Bv$  isə sürtünmə qüvvəsidir. Körpücüklerin maksimal sayını  $n_0$  ilə göstərsək  $P = n_0 f$  olar. Əzələnin sıxılmasında iştirak edən körpücüklerin sayı  $n = \omega n_0$  ( $\omega \leq 1$ ) olarsa  $P' = n f_0 = \omega n_0 f_0$  olacaqdır. Sürtünməni xarakterizə edən  $B = \beta n = \beta \omega n_0$  olar. Onda stasionar hal üçün

$$\omega f_0 - f - \beta \omega v = 0$$

və

$$v = \frac{1}{\beta} \left( f_0 - \frac{1}{\omega(f)} \right) \quad (5.4.7)$$

alınar. Burada  $\omega = \frac{n}{n_0}$  kəmiyyətinin  $f$ -dən asılılığı nəzərə

alınmışdır. Aydınır ki, maksimal qüvvəni bütün  $n_0$  sayda körpücükler daşıyırlar, yəni  $n(f_0) = n_0 \omega(f_0) = n_0$  və  $\omega(f_0) = 1$ . Bu halda axırncı düsturdan ( $f = f_0$ )  $v = 0$  alınır. Qüvvə minimum olduqda körpücüklerin də sayı ən az olur:

$$n(0) = n_0 \omega(0) = n_{\min}, \quad \omega(0) = \frac{n_{\min}}{n_0} \equiv r < 1 \quad \text{və surət } v_{\max} = \frac{f_0}{\beta}$$

alınır. Qəbul etmək olar ki,

$$P = n_0 f = (C + Dn) f_0 \quad (5.4.8)$$

doğrudur. Aydınır ki,  $f = f_0$  olduqda  $n = n_0$  və  $n_0 = C + Dn_0$ ,  $f = 0$  olduqda isə  $n = n_{\min} \equiv rn_0$  və  $C = -Drn_0$  olur. Buradan  $\omega$ -nın  $f$ -dən asılılığı

$$\omega = \frac{n}{n_0} = r + (1-r) \frac{f}{f_0} \quad (5.4.8')$$

şəklində alınır. Bu ifadəni sürətin düsturunda yerinə yazsaq

$$v \left( \frac{r}{1-r} f_0 + f \right) = \frac{f_0}{\beta} \frac{r}{1-r} (f_0 - f) \quad (5.4.9)$$

alınar

$$a = \frac{r}{1-r} f_0, \quad b = \frac{r}{1-r} \frac{f_0}{\beta} \quad (5.4.10)$$

əvəzləmələri yuxarıdakı (5.4.9) düsturunun Hill tənliyi olmasını göstərir.

Əzələnin yığılmasının bir elementar aktında körpücük bağlanır, bir ATF molekulunun hidrolizi gedir, körpücük konformasiya dəyişikliyinə uğrayır,  $f_0 L$  qədər iş görülür ( $L$  - əzələnin mütləq sıxılmasıdır), körpücük açılır. Tərsinə gedən mikroskopik aktda ADF və F-dən ATF sintez olunur.

Kinetik yanaşma termodinamik yanaşmadan fərqli olaraq uzanma yaratmayan  $F_0$  qüvvəsinin fiziki mahiyyətini daha aydın göstərir.

Tamamilə relaksasiya etmiş əzələdə körpücüklər açılmış (sərbəst) vəziyyətdə nazik saplara perpendikulyar istiqamətdə yerləşirlər. Bu vəziyyətdə miozin başlığının konformasiyası  $M^* \cdot \text{ATF}$  halına uyğun gəlir. Körpücük  $90^\circ$  bucaq altında bağlandıqda aktinin aktivləşməsi nəticəsində  $M^* \cdot \underset{F}{ADF}$  halı yaranır, enerji artır. Bu enerji körpücüyün

$90^\circ$ -dən  $45^\circ$  -yə qədər dönməsinə sərf olunur, nəticədə dərtdən qüvvə yaranır və aktin sapının yerini  $10nm$ -ə qədər sürüşdürür. Rentgen difraksiyası göstərir ki, əzələnin yığılması zamanı miozin başlıqlarının istiqaməti bütövlükdə dəyişmişdir, onun hissəsinin vəziyyəti dəyişir. Başlıq üç domendən ibarətdir. Onlar ATF-in hidrolizi zamanı dəyişirlər. Miozin domenlərinin hərəkəti dartı qüvvəsini yaradır. ATF-in hidroliz enerjisi ( $33 \frac{kC}{mol}$ ) zülal molekulunda daxili molekulyar

rəqslər yaradır. Miozin molekulunun  $\alpha$  -spiral hissələrində peptid qrupları nizamlı quruluşa malik olduğundan yaranan rəqslər kollektiv xarakter daşıyır. Peptid qrupları arasındakı

məsafə qısılır. Bu deformasiya miozinin spiral quruluşu boyunca yayılır və ATF-in hidrolizi zamanı yaranan enerji solitonların (təklənmiş dalğa, zərrəcik) enerjisinə çevrilir. Solitonun hərəkəti zamanı miozin spirallarının radiusu artır (spiral şişir), miozin molekulu bütövlükdə aktin molekullarına nəzərən yerini dəyişir.

## § 5. Kinetik kəmiyyətlərin molekulyar parametrlərlə əlaqəsi

Yuxarıda qeyd edildi ki, Hill tənliyi daxili sürtünmə əmsalı  $\beta$  olan özlü mayenin plastik axınını ifadə edir. Gözləmək olar ki, sürtünmə körpüçüklərin bağlanma prosesi ilə əlaqədar olmalıdır. Bunu aydınlaşdırmaq üçün mayelərdə daxili sürtünmənin Eyrinq tərəfindən verilmiş nəzəriyyəsinə istifadə edək.

Tutaq ki, sistemin sərbəst enerjisinin miozin başlığı ilə aktinin fəal mərkəzi arasındakı məsafədən asılılığı şəkil 5.4 –də göstərildiyi kimidir. Sistemin 1 halı körpüçüyün açıq olmasına, 2 halı isə körpüçüyün bağlanmasına (şəkil 5.4a) uyğundur. Əvvəlki paraqrafda qeyd edilmişdir ki, miozin başlığı aktin sapına nəzərən  $90^\circ$  -dən  $45^\circ$  -yə qədər dönə bilər və bu zaman görülən iş  $\frac{fl \cos \theta}{w}$  olur. Sistemin 1 halından 2 halına keçməsinə uyğun sərbəst enerjini  $G_+$ , əks istiqamətdə keçidə uyğun enerjini  $G_-$  ilə işarə edək.

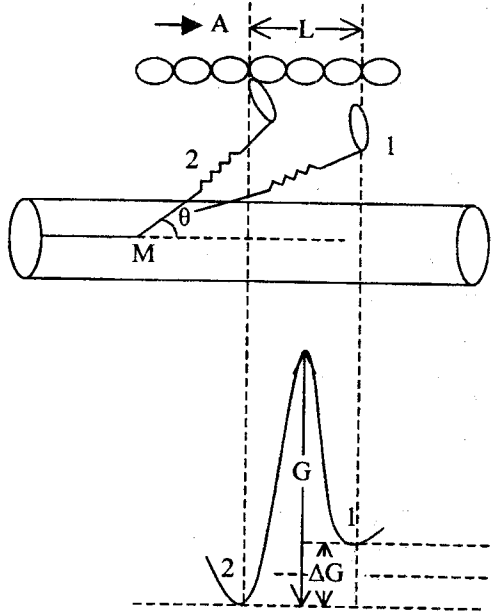
$$G_+ = G + \frac{fl \cos \theta}{2w} - \frac{\Delta G}{2}$$

$$G_- = G - \frac{fl \cos \theta}{2w} + \frac{\Delta G}{2} \quad (5.5.1)$$

olar. Burada  $w$  -körpüçük yaradan miozin başlıqların nisbi sayıdır. Hər körpüçüyə düşən xarici qüvvə

$$\frac{F}{n} = \frac{n_0 f}{n} = \frac{f}{w}$$

1 → 2 keçidinə mane olur, 2 → 1 keçidinə isə kömək edir. Bu qüvvə əzələ lifi boyunca yönəldiyindən körpüklə  $\theta$  bucağı əmələ gətirir (şəkil 5.4a).



Vahid zamanda 1 → 2 və 2 → 1 keçidlərinin sayını, (tezliyini) uyğun olaraq  $v_+$  və  $v_-$  ilə göstərək. Aktin lifində fəal mərkəzlər arasındakı məsafə  $L$  (şəkil 5.4a) olarsa sarkomerin qısalma (uzanma) sürəti

$$v = (v_+ - v_-)L = vL \quad (5.5.2)$$

olar. 1-2 keçidi sarkomerin yığılmasına, 2 → 1 keçidi isə uzanmasına uyğundur. Eyrinq nəzəriyyəsinə görə keçid tezlikləri

$$v_+ = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{G_+}{kT}\right), \quad v_- = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{G_-}{kT}\right) \quad (5.5.3)$$

şəklində göstərilir. Burada  $k$ -Bolsman,  $h$ -Plank sabitidir. (5.5.3) ifadələrini (5.5.2) -də nəzərə alıb Eyler düsturundan istifadə etsək

Şəkil 5.4



$$v = v_+ - v_- = \frac{kT}{h} 2sh \left( \frac{\Delta G}{2kT} - \frac{fl \cos \theta}{2wkT} \right) \exp \left( -\frac{G}{kT} \right) \quad (5.5.4)$$

alarıq. Əvvəlki paraqraftan məlumdur ki,  $f = f_0$  olduqda  $v = 0$ . Bu şərtdən  $\omega = 1$ ,  $v_+ = v_-$  və  $G_+ = G_-$  olur. Onda (5.5.1) düsturlarından  $\Delta G = f_0 l \cos \theta$  olar. Deyilənləri (5.5.4)–də nəzərə alsaq

$$v = \frac{kT}{h} \exp \left( -\frac{G}{kT} \right) 2sh \left[ \frac{l \cos \theta}{2kT} \left( f_0 - \frac{f}{\omega} \right) \right] \quad (5.5.5)$$

olar. Əgər

$$l \cos \theta \left( f_0 - \frac{f}{\omega} \right) \ll 2kT \quad (5.5.6)$$

olarsa

$$v = \frac{l \cos \theta}{h} \left( f_0 - \frac{f}{\omega} \right) \exp \left( -\frac{G}{kT} \right) \quad (5.5.7)$$

alınar. Axırncı ifadəni (5.5.2) düsturunda yerinə yazsaq, sarkomerin yığılma (uzanma) sürəti üçün aşağıdakı ifadəni taparıq:

$$v = \frac{lL \cos \theta}{h} \left( f_0 - \frac{f}{\omega} \right) \exp \left( -\frac{G}{kT} \right). \quad (5.5.8)$$

Bu ifadə əvvəlki paraqraftakı (5.4.9) düsturuna ekvivalentdir. Bu düsturların müqayisəsindən

$$\beta = \frac{h}{Ll \cos \theta} \exp \left( \frac{G}{kT} \right) \quad (5.5.9)$$

$$b = \frac{r}{1-r} \frac{f_0 Ll \cos \theta}{h} \exp \left( -\frac{G}{kT} \right) \quad (5.5.10)$$

olduğu görünür. Xarici qüvvənin sıfıra bərabərliyi şərtindən ( $f = 0$ ) (5.5.8) düsturuna görə sürətin maksimum qiyməti

$$v_{\max} = \frac{f_0 Ll \cos \theta}{h} \exp \left( -\frac{G}{kT} \right) \quad (5.5.11)$$

düsturu ilə hesablanır.

(5.5.9), (5.5.10) və (5.5.11) ifadələri göstərir ki, kinetik kəmiyyətlər  $\beta, b, v_{\max}$  molekulyar parametrlərlə ( $f_0, L, l, \cos \theta, G$ ) ifadə olunmuşlar.

Baxılan nəzəriyyə  $b$  kəmiyyətinin temperaturdan asılılığını da (5.5.10) aşkar şəkildə ifadə edir.

Yuxarıdakı düsturlardan

$$\omega = \frac{b}{b+v} \quad (5.5.12)$$

yazmaq olar. Buradan görünür ki, sürət artdıqca yaranan körpücüklerin sayı azalır. Onda körpücüklerin minimum sayı

$$\omega_{\min} = \frac{b}{b+v_{\max}} \quad (5.5.13)$$

olar.

Əvvəlki paraqrafda göstərilmiş keçid sürətlərini xarakterizə edən əmsalları stasionar halda molekulyar parametrlər və keçid sürətinin maksimum qiyməti ilə ifadə edək. Bunun üçün əvvəlki paraqrafın (5.4.5) və (5.4.10) düsturlarından

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{1-2r}{r} \quad (5.5.14)$$

nisbətini, (5.4.1) düsturlarının ikincisindən isə tormozlayıcı körpücüklerin stasionar halda sayını tapıb birincisində nəzərə alsaq

$$\frac{dn}{dt} = k_1 n_0 - \left( k_1 + \frac{k_1 + k_2}{k_2 L} v \right) n \quad (5.5.15)$$

alınar.  $\frac{dn}{dt} = 0$  stasionarlıq şərtindən alınan  $\omega = \frac{n}{n_0}$  düsturunun (5.5.12) düsturu ilə bərabərliyini yazsaq

$$k_1 \left( k_1 + \frac{k_1 + k_2}{k_2 L} v \right)^{-1} = \frac{b}{b+v} \quad (5.5.16)$$

olduğunu alırıq. (5.5.10), (5.5.11), (5.5.14) və (5.5.16) düsturlarından miozin körpüçüklərinin  $1 \rightarrow 2$  və  $2 \rightarrow 1$  keçidlərinin sürətini xarakterizə edən  $k_1$  və  $k_2$  əmsalları üçün aşağıdakı ifadələri alırıq:

$$\left. \begin{aligned} k_1 &= \frac{L \cos \theta}{h} \exp\left(-\frac{G}{kT}\right) \frac{f_0}{1-2r} = \frac{b}{L} \frac{1-r}{1-2r} = \frac{v_{\max}}{L} \frac{b}{v_{\max}-b}, \\ k_2 &= \frac{L \cos \theta}{h} \exp\left(-\frac{G}{kT}\right) \frac{f_0}{r} = \frac{b}{L} \frac{1-r}{r} = \frac{v_{\max}}{L} \end{aligned} \right\} (5.5.17)$$

Bir daha görürük ki, Eyriinq nəzəriyyəsi kinetik kəmiyyətləri molekulyar parametrlərlə ifadə etməyə imkan verir və həmin kmiyyətlərin mənası daha aydın anlaşılır.

Qeyd olunmuşdur ki, körpüçüklərin bağlanması və ya açılması kooperativ xarakter daşıyır. Eyriinq nəzəriyyə-sində prosesin kooperativliyi nəzərə alınmasa da onun təcrübə ilə uyğunluğu kifayət dərəcədədir. Məsələn, qurbağanın dərzi əzələsinin  $1m^3$  həcmində  $6,5 \cdot 10^{18} N$  körpüçük yaranır. Təcrübədən  $F_0$  qüvvəsi üçün  $3 \cdot 10^5 N$  alınır.

Buradan 1 körpüçüyün yaratdığı qüvvə  $f_0 = \frac{F_0}{N} = 4,6 \cdot 10^{-12} N$

olur. Rabitənin uzunluğu  $2 \cdot 10^{-10} m$ ,  $\cos \theta = 0,5$  olarsa  $f_0 / \cos \theta = 4,6 \cdot 10^{-22} C$  və  $2kT = 2 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300 = 6,3 \cdot 10^{-21}$  olar.

Bu hesablamaları (5.5.6)–da nəzərə alsaq həmin şərtin ödəndiyini görürük. Bu təcrübədə  $b$  kəmiyyətinin temperatur asılılığı da öyrənilmişdir. Təcrübə göstərir ki, temperaturun  $10K$  dəyişməsində  $b$  kəmiyyəti 2,05 dəfə artır, nəzəriyyədən isə onun 2,14 dəfə artması alınır.

İndi isə prosesin kooperativ xarakterdə olmasının verdiyi düzəlişi yoxlayaq. Fərz edək ki, sərbəst enerji işləyən körpüçüklərin funksiyasıdır. Onda

$$G = G_0 - \omega G'$$

Burada əvvəlki paraqrafın (5.4.8'), (5.4.10) düsturlarını, bu paraqrafın (5.5.2) və (5.5.4) düsturlarını nəzərə alsaq

$$(a + f)v = b \exp\left(\frac{rG'}{kT}\right) \exp\left[\frac{(1-r)fG'}{f_0 kT}\right] (f_0 - f)$$

olar. Burada  $G' \ll kT$  qəbul edərək

$$(a + f)v \cong b \left[ 1 + \frac{1-r}{f_0} (a + f) \frac{G'}{kT} \right] (f_0 - f)$$

yaza bilərik. Mötərizədəki  $G' \ll kT$  olduğundan onun verdiyi düzəliş də az olur. Beləliklə müəyyən olunur ki, prosesin kooperativ olması Eyriinq nəzəriyyəsində çox çüzi dəyişiklik yaradır və onu nəzərə almamaq olar.

## § 6. Əzələnin termodinamikası

Əzələ qapalı sistem kimi qəbul edilərsə orada ayrılan istilik və görülən iş kimyəvi enerjinin azalması hesabına olmalıdır:

$$Q_0 + fL = - \sum_i \mu_i \Delta n_i. \quad (5.6.1)$$

Enerjinin saxlanma qanununa görə

$$\Delta E = TdS + f_0 L + \sum_i \mu_i \Delta n_i = 0. \quad (5.6.2)$$

Burada nəzərə alınmışdır ki,  $Q_0 = TdS$ . Əvvəlki paraqrafda gördük ki, sərbəst enerjinin dəyişməsi  $\Delta G = f_0 l \cos \theta$ . Digər tərəfdən  $\Delta G = \Delta E - T\Delta S$  olduğundan

$$\Delta G = \Delta E - T\Delta S = f_0 L + \sum_i \mu_i \Delta n_i = f_0 l \cos \theta$$

olar. Burada isə

$$f_0 = - \frac{\sum_i \mu_i \Delta n_i}{L - l \cos \theta} \quad (5.6.3)$$

kimi tapılar. Kimyəvi potensial temperaturla mütənasib ol-

duğundan qüvvənin maksimum qiyməti də temperatur yüksəldikcə artacaqdır. Bu nəticə təcrübə ilə təsdiq olunur. Buradan əzələnin faydalı iş əmsalı

$$\eta = \frac{f_0 L}{f_0 L + Q_0} = - \frac{f_0 L}{\sum_i \mu_i \Delta n_i} \quad (5.6.4)$$

kimi hesablanma bilər. Əgər enerjinin saxlanma qanununu (5.6.2) –də nəzərə alsaq

$$Q_0 = T dS = -f_0 l \cos \theta$$

və

$$\eta = \frac{1}{1 - \frac{l}{L} \cos \theta}$$

olar. Buradan görünür ki,  $\cos \theta > 0$  olarsa  $\eta > 1$  olur. Bu isə ola bilməz. Deməli yuxarıdakı mülahizələr düzgün deyildir. Əzələnin qısalması zamanı enerjinin ayrılması və yığılması (səpilməsi) müxtəlif mərkəzlərdə yaranır. Ümumi enerji onların cəmindən ibarət olur. Əzələnin sıxılma istiliyi səpilən enerjiden alınır. Fərz edək ki, iki növ mərkəzlərdə aşağıdakı proseslər dedir.

1. Miozin başlığı iki  $P$  və  $S$  mərkəzlərindən ibarətdir:  $P$  mərkəzində miozindən ADF və  $F_n$  ayrılır,  $S$  mərkəzində isə ATF –in hidrolizi gedir.

2.  $S$  mərkəzində ATF–in hidrolizi aktin tərəfindən fəallaşdırılır.

3. Əzələnin yığılması üçün  $P$  mərkəzi ilə ATF–in reaksiyası gedir.

4. Aktin  $P$  mərkəz tərəfindən maddələrin ayrılmasını sürətləndirir.

5. Miozin–ayrılan maddə sistemində enerji yığılır.

6. ATF olduğu halda aktinin miozینlə kontaktı zamanı miozin substratla zənginləşir.

1-ci proses  $P$  mərkəzdə gedən reaksiyanı ifadə edir.

Miozində yığılan enerji 2-ci və 3-cü proseslərdə ayrılır. Miozində yığılan enerji tükəndikcə miozin kompleksi ADF və  $F_n$ -i azad edir və yenidən ATF-lə reaksiyaya girərək enerji yığır. 2-ci və 3-cü proseslər əzələnin yığılması ilə  $P$  mərkəzində gedir. Bu zaman sərbəst enerjinin dəyişmə sürəti

$$-\dot{G} = J_1 G_1 + J_2 G_2 \quad (5.6.5)$$

olur. Stasionar halda

$$J_0 = J_1 + J_2 \quad (5.6.6)$$

ödənilir. Burada  $G_1$  - ATF molekulunun hidrolizi zamanı ayrılan sərbəst enerji,  $G_2$  -miozin sisteminin ayırdığı enerji,  $J_0, J_1, J_2$ -reaksiyaların sürətidir.  $J_1 - S$  mərkəzində ATF-in hidroliz sürəti olub, tətbiq olunan qüvvə  $P$  ilə mütənasibdir

$$J_1 = P(k_1 \mathcal{G} + k_2) \quad (5.6.7)$$

(5.6.5) düsturunu

$$-\dot{G} = J_0 G_1 - J_2 (G_1 - G_2)$$

kimi yazsaq və  $G_1 - G_2 = \tilde{A}$  olar:

$$-J_2 = c_1 \tilde{A} + c_2 P \quad (5.6.8)$$

$$- \mathcal{G} = c_3 \tilde{A} + c_4 P \quad (5.6.9)$$

qəbul edək. Onda bu ifadələrdən

$$\left( P + \frac{c_1}{k_1 c_3} \right) \mathcal{G} = \frac{J_0}{k_1} - \left( \frac{k_2}{k_1} + \frac{c_1 c_4 - c_2 c_3}{c_3 k_1} \right) P \quad (5.6.10)$$

alınar. Bu isə Hill tənliyinə uyğun tənlikdir.

$P = 0$  olduqda  $\mathcal{G} = \mathcal{G}_{\max}$ ,  $\tilde{A} = \tilde{A}_m$ ,  $J_2 = J_0$  şərtlərindən

$$c_3 = -\frac{\mathcal{G}_{\max}}{\tilde{A}_m}, \quad c_1 = -\frac{J_0}{\tilde{A}_m}, \quad (5.6.11)$$

$P = P_0$  olduqda  $\mathcal{G} = 0$ ,  $\tilde{A} = \tilde{A}_0$  şərtindən isə

$$c_4 = -c_3 \frac{\tilde{A}_0}{P_0} = \frac{\tilde{A}_0}{\tilde{A}_m} \frac{g_{\max}}{P_0} \quad (5.6.12)$$

$$c_2 = k_2 + \frac{\tilde{A}_0 - \tilde{A}_m}{\tilde{A}_m} \frac{J_0}{P_0} \quad (5.6.13)$$

tapmış olarıq. Bu ifadələri (5.6.10)- da yerinə yazsaq Hill tənliyini daha aşkar formada almış olarıq

$$\left( P + \frac{J}{k_1 g_{\max}} \right) g = \frac{J_0}{k_1 P_0} (P_0 - P) \quad (5.6.14)$$

Burada Hill tənliyindəki kəmiyyətlər aşağıdakı ifadələrə bərabərdir:

$$a = \frac{J_0}{k_1 g_{\max}}, \quad b = \frac{J_0}{k_1 P_0}$$

$$\tilde{A} = \frac{P}{P_0} \tilde{A}_0 + \frac{g}{g_{\max}} \tilde{A}_m \quad (5.6.15)$$

( $\tilde{A}_0, \tilde{A}_m$ ) – sürətin sıfır və maksimum qiymətlərinə uyğun yaxınlıq («qohumluq») enerjisidir. Bir körpücüyə düşən reaksiya sürətinin

$$J_0 = \frac{b}{L} = \frac{f_0 l \cos \theta}{h} \frac{r}{1-r} \exp\left(-\frac{G}{kT}\right)$$

düsturuna və  $k_1 = \frac{1}{f_0 L}$  ifadəsinə əsasən

$$J_1 = \frac{f g}{f_0 L} + k_2 f \quad (5.6.16)$$

şəklində tapılır.

ATF-in hidroliz entalpiyasını sərbəst enerjiyə qəbul etsək, vahid zamanda ayrılan istiliyi aşağıdakı kimi hesablamaq olar:

$$\dot{Q} = -\dot{G} = P g = J_1 G_1 + J_2 G_2 - P g.$$

Burada  $P = P_0$ -da  $g = 0$  olduğunu nəzərə alsaq

$$\dot{Q}_0 = k_1 b P_0 \left[ G_1 - \tilde{A}_0 \left( 1 - \frac{k_2}{k_1 b} \right) \right]$$

olar. Bu düsturu tam enerjinin ifadəsində yerinə yazsaq

$$\xi = \frac{P \vartheta}{E} = \frac{b P_0}{\dot{E}} \frac{x(1-x)}{x + \frac{a}{P_0}} \quad (5.6.17)$$

alınar. Burada  $x = \frac{P}{P_0}$  -dir. Əgər  $0 < x < 0,5$  olarsa bu düstur Hill düsturundan alınan nəticə ilə təqribi eyni olur.



## VI FƏSİL HÜCEYRƏ

### § 1. Hüceyrənin quruluşu və hüceyrədə gedən proseslər

Bütün insanlar, heyvanlar, bitkilər və sadə orqanizmlər hüceyrədən təşkil olunurlar. Hüceyrə canlı orqanizmin ən kiçik quruluş və funksional vahididir. O, enerji və maddələr mübadiləsini təmin edir, çoxalır, öz əlamətlərini irsi olaraq ötürür, hər bir həyacanlanmaya reaksiya verir, daim hərəkət edir. Qidalandırıcı mühitdə sərbəst yaşaya bilər. Hüceyrə enerjini bir növdən digər növə keçirə bilər. Onun bu xassəsi orqanizmin həyat fəaliyyəti ilə əlaqədar olan mexaniki, elektrik, kimyəvi, osmotik prosesləri müəyyən edir.

Müasir elektron mikroskopları hüceyrənin quruluşunu öyrənməyə imkan verir.

Hüceyrələr iki sinifə bilinirlər: prokariot və eukariot hüceyrələr. Prokariot hüceyrələr ən sadə hüceyrələrdir. Onların nüvəsi, daxili membranı olmur, bölünməzlər. Prokariot hüceyrələr bioloji təkamül prosesinin ilk mərhələsində yaranmış hüceyrələrdir. Canlı maddi aləmin dördüdə üç hissəsini mikroorqanizmlər təşkil edir ki, onların əksəriyyəti prokariotdur. 3000-ə yaxın bakteriya növləri prokariotlara aiddir.

Bakterial hüceyrələr plazmatik membran ilə örtülür. Onun nüvəsində DNT molekulu yerləşir. Sitoplazmaya ribosom daxil olur. Hüceyrə daxilində təzyiq  $20 \cdot 10^2 \text{ kPa} (20 \text{ atm})$  olduğundan membran örtüyü hüceyrə divarına malik olur.

Prokariotlar Yerdə maddə-enerji çevrilməsində mühüm rol oynayırlar. Fotosintez yaradan bakteriyalar şirin sularda və dənizlərdə yayılmışlar. Onlar Günəş enerjisini udaraq hüceyrə üçün lazım olan maddələri sintez edir və başqa orqanizmlər üçün qida olurlar.

Eukariotik hüceyrələr prokariotik hüceyrələrdən 1000-10.000 dəfə böyük olurlar. Məsələn, insan hüceyrəsinin

də olan DNT-nin sayı bakterial hüceyrədə olanların sayından 800 dəfə böyükdür. Bu hüceyrələrin əsas xüsusiyyəti onlarda daxili membranların və nüvənin olmasıdır. Nüvə sitoplazmadan ikiqat membran ilə ayrılır. Yalnız hüceyrənin bölünməsi zamanı bu örtük müvəqqəti olaraq dağılır. Nüvə membranında məsamələr olur. Məsamələr olan yerlərdə membran qatları bir-birini qapayırlar, xarici və daxili membranlar birləşirlər. Nüvənin daxilində olan nüvəcikdə əsasən RNT olur və o, RNT hasil edir, ribosom sintezinin birinci mərhələsi orada başlayır. Nüvənin qalan hissəsini əsasən DNT-dən ibarət olan xromatin təşkil edir.

Hüceyrənin sitoplazmasında olan mitoxondriya özünə məxsus ikiqat membran ilə əhatə olunur. Onlar nəfəsalmayı təmin edirlər və DNT molekullarından təşkil olunurlar. Mitoxondriyaların tərkibində çox sayda fermentlər olur. Onlar üzvi qida maddələrini molekulyar oksigen ilə oksidləşdirir, bu zaman enerji ayrılır və bu enerji hüceyrənin enerji ehtiyatını təmin edən ATF molekulunun yaranmasına sərf olunur. Bu molekul hüceyrənin bütün hissələrinə diffuziya edərək yayılır və hüceyrənin işini təmin edir.

Sitoplazmada çox sayda müxtəlif zülallardan təşkil olunmuş subuqucuqlar və saplar vardır. Sitoplazmaya amin turşularından, nukleotidlərdən başqa müxtəlif (yüzlərlə) üzvi birləşmələr də – metobolitlər də daxildir. Metobolitlər aralıq birləşmələr olub makromolekulların biosintezi və parçalanması prosesində yaranırlar. Məsələn, qandan gələn qlükozanın süd turşusuna çevrilməsi prosesində 10 sayda aralıq maddələr yaranır.

Sitoplazmanın olduğu su məhlulunda (sitozolda) çox sayda müxtəlif fermentlər, birləşmələrlə yanaşı hüceyrədə enerji daşınmasını təmin edən ATF və ADF molekuları və həmçinin qeyri-üzvi duzların ionları -  $K^+$ ,  $Mg^{++}$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Cl^-$ ,  $HCO_3^-$  və  $HPO_4^{--}$  vardır. Su məhlulunun konsentrasiya tərkibi və onların tarazlıq balansını plazmatik membran ilə tənzim edilir.

Hüceyrə çox sayda müxtəlif zülallar istehsal edir. Bu zülallar hüceyrənin formasını müəyyən edir, biokimyəvi reaksiyalarda katalizator rolu oynayır, hüceyrədaxili prosesləri nizamlayır, qida maddələrindən enerji ayırır və hüceyrəni xarici təsirlərdən qoruyur və s. funksiyaları yerinə yetirir. RNT-nin bütün növləri və ribasomlar nüvədə hasil olunur, sitozola ötürülür, zülallar isə sitozolada sintez olunaraq nüvəyə verilir. Nüvə ilə sitozol arasında maddə mübadiləsi nüvə membranlarındakı məsamələr vasitəsilə baş verir.

Hər bir hüceyrənin daxilində Qolçi aparatı adlı sistem vardır. Bu aparat membranlar tərəfindən yaradılmış qapalı torbacıqlardır. Torbacıqlar üst-üstə yığılaraq dəst əmələ gətirirlər. Bu dəstin bir tərəfindən oraya yeni yaranmış zülallar (qlükoproteinlər) daxil olur. Zülallar Qolçi aparatını keçdikdə xüsusi kimyəvi modifikasiyaya uğrayır. Onlar aparatın digər tərəfindən çıxdıqda məqsədyönlü çeşidlənilirlər və bu molekullar öz təyinatları üzrə lazım olan yerə hərəkət edirlər.

## § 2. Hüceyrədə mexanokimyəvi proseslər

Hüceyrədə çox sayda kiçik və yüksəkmolekullu birləşmələr yaranır. Orada kiçik molekullu üzvi birləşmələrlə yanaşı zülallar və nuklein turşuları sintez edilir. Bu reaksiyaların fermentləri də hüceyrədə kimyəvi reaksiyalar nəticəsində əmələ gəlir. Bu proseslərdə bir tərəfdən mövcud olan sərbəst enerji xərclənir, digər tərəfdən də hasil edilir. Bu enerji əsasən adenozintrifosfor turşusu (ATF) hesabına yaranır. Hüceyrə kimyəvi enerjini elektrik, osmotik, kimyəvi və mexaniki iş görməyə sərf edir.

Hüceyrə özünü dövrü iş görən «mühərrik» kimi aparır: kimyəvi enerjini mexaniki enerjiyə çevirir, iş görür və əvvəlki halına qaydır. Belə mühərrikin daxili enerjisinin dəyişməsi aşağıdakı ifadə ilə göstərilə bilər:

$$du = Tdc - Pdv - dw + \sum \mu_i dn_i + qEd + \dots \quad (6.2.1)$$

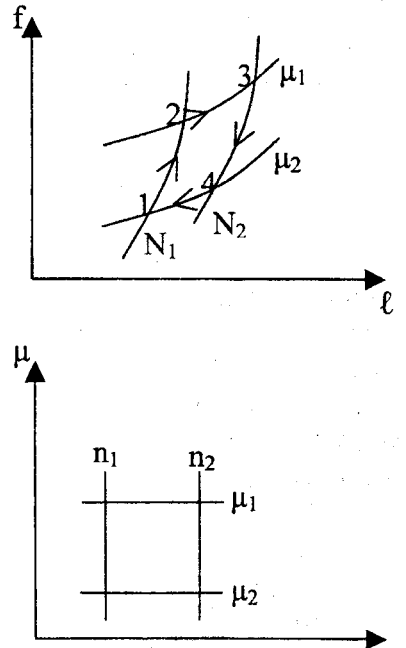
Burada  $dw$  - ,görülən iş,  $dn_i$ - sistemə («mühərrikə») kənar-  
dan baxıl olan maddənin miqdarı,  $\mu_i$ - onun kimyəvi poten-  
sialı,  $qEd$  - elektrik sahəsinin gördüyü işdir. Axıncı həddi  
nəzərə almayaq və yalnız termik, mexaniki və kimyəvi pro-  
seslərə baxaq. Bu halda (6.2.1) düsturu inteqrallamadan so-  
nra aşağıdakı kimi olar:

$$U = TS - OPV + fl + \sum_{i=1}^S \mu_i h_i + \mu_0 n_0 \quad (6.2.2)$$

Burada  $l$  - lifin (məsələn, əzələ lifinin) uzunluğu,  $f$  - onu  
dartan qüvvə,  $n_0$  - lifi əmələ gətirən molekulaların sayı,  $\mu_0$ -  
onların kimyəvi potensialı,  $S$  - isə asılı olmayan dəyişənlərin  
sayı ilə asılı dəyişmələrin sayının fərqidir. Əgər  $P$  və  $T$

sabit olarsa sistem  $f$  və  $\mu$ -  
dən ibarət iki sərbəslük dər-  
əcəsinə malik olacaqdır. İsti-  
lik maşınına analogi olaraq  
«mexanokimyəvi maşın» üçün  
 $P, V$  diaqramının əvəzinə  
 $f, l$  diaqramını qurmaq

olar. Bu halda izometrlərə  
uyğun  $\mu$ -nün sabit qiymətlər-  
ində  $2 \rightarrow 3$  və  $4 \rightarrow 1$  əyriləri,  
adiabatlara uyğun  $n$ -in  
sabit qiymətlərində isə  $1 \rightarrow 2$   
və  $3 \rightarrow 4$  əyriləri alınacaqdır  
(Şəkil 6.1a). Bu əyrilər uyğun  
olaraq izopotensiallar və izo-  
forlar adlanırlar. İzopotensi-  
allar və izoforlar  $\mu, n$  dia-  
qramında (Şəkil 6.1b) koordinat oxlarına paralel yerləşən



Şəkil 6.1 n

düz xəttlərdir. Bu asılılıqlar qüvvənin sabit qiymətində izotonik, nümunənin sabit uzunluğunda izometrik asılılıqlar adlanırlar.

Karno siklinin sahəsinin hesablanmasına analogi olaraq  $f(\ell)$  diaqramındakı siklin sahəsi görülən işi ifadə edir və

$$W = -\oint f d\ell = \int_1 \mu dn + \int_2 \mu dn = (\mu_1 - \mu_2)\Delta n \quad (6.2.3)$$

kimi hesablanır.

Mexanokimyəvi prosesin faydalı iş əmsalı real sikldə görülən işin dönən ideal sikldə görülən işə nisbətən kimi hesablanır:

$$\xi = \frac{-\oint f d\ell}{\oint \mu dn} \quad (6.2.4)$$

Təcrübələrdən müəyyən olunmuşdur ki, miozin zülalının lifi qüvvənin sabit qiymətində turşunun miqdarı artdıqca daha çox qısalır, yəni

$$\frac{\partial \ell}{(\partial n_{HCl})_f} < 0$$

olur. İzometrik halda işə turşu artdıqda qüvvə artır, yəni

$$\left( \frac{\partial f}{\partial n_{HCl}} \right)_\ell > 0$$

olur. Aydındır ki,

$$\left( \frac{\partial f}{\partial n_{HCl}} \right)_\ell = - \left( \frac{\partial \ell}{\partial n_{HCl}} \right)_f \left( \frac{\partial f}{\partial \ell} \right)_{n_{HCl}}$$

termodinamik münasibət ödənilməlidir. Digər tərəfdən mexaniki dayanıqlıq şərtinə görə

$$\frac{df}{d\ell} > 0$$

olmalıdır. Onda yuxarıdakı termodinamik münasibətlərdən  $\left(\frac{\partial \ell}{\partial \ell_{HCl}}\right)_f < 0$  şərtində  $\left(\frac{\partial f}{\partial n_{HCl}}\right)_\ell > 0$  olacaqdır.

Deməli lifin uzanması zamanı onu əhatə edən mühitdə pH azalması ilə baş verən əks effekt yaranmalıdır.

Beləliklə,

$$-\left(\frac{\partial \ell}{\partial \ell_{HCl}}\right)_f = \left(\frac{\partial \mu_{HCl}}{\partial f}\right)_{n_{HCl}}$$

münasibətində

$$-\left(\frac{\partial \ell}{\partial \ell_{HCl}}\right)_f > 0 \text{ olduğundan } \left(\frac{\partial \mu_{HCl}}{\partial f}\right)_{n_{HCl}} > 0 \quad (6.2.5)$$

olmalıdır. Bu isə o deməkdir ki, ATF artıqda miozin əzələ lifinin dönmə xarakterli qısalması baş verir. Proses dairəvi olduğundan, təbii ki, mexaniki iş qısalma zamanı kimyəvi enerjiyə çevrilir.

Polielektrolit liflərin mexanokimyası makromolekulların konformasiya dəyişiklikləri ilə əlaqədardır. Bu dəyişmələr kooperativ xarakter daşıyır. Müəyyən  $f$  qüvvəsinin təsiri ilə kifayət dərəcədə yönəlmiş polielektrolit zəncirlərin uzunluğu

$$h = \frac{\overline{h_0^2}}{3kT} \cdot f$$

düsturu ilə hesablanır. Zəncirin ucları arasındakı məsafənin orta kvadratik uzunluğu ( $\overline{h_0^2}$ ) ionlaşma dərəcəsinə ( $\alpha$ ),

yəni mühitin pH-dan asılıdır. Əgər  $\frac{d\overline{h_0^2}}{d\alpha} > 0$  olarsa, ionlaşma zamanı polielektrolit zəncir sabit qüvvə təsiri ilə uza-

nır, ionlaşma dərəcəsinin kiçik qiymətlərində isə qısalır.

$\frac{dh_0^2}{d\alpha} > 0$  olarsa, pH-dan asılılıq əksinə olur. Məsələn, sinte-

tik polipeptidlərdə ionlaşma dərəcəsi artıqda yumağın ölçüləri qısalır. Bu qısalma  $\alpha$  artıqda spiral quruluşun dağılması ilə əlaqədardır.

Beləliklə, görürük ki, zülal zəncirini əhatə edən mühitin kimyəvi dəyişikliyi zəncirin konformasiyalarının dəyişməsinə yaradır və bu dəyişmə zamanı sabit qüvvə təsiri ilə mexaniki iş görülür. Əks proses də mümkündür: qüvvə təsiri ilə zəncirin konformasiyası dəyişə bilər. Məlum olmuşdur ki, təsir edən qüvvə böyük olmadıqda o, zəncirin spiral konformasiyasını stabilləşdirir. Qüvvənin böyük qiymətləri isə dartılmış yumağın konformasiyasını stabilləşdirir.

### § 3. Hüceyrələrarası qarşılıqlı təsir

Hüceyrələrarası qarşılıqlı təsir orqanizmin morfogenetik inkişafını müəyyən edir. Məlum olmuşdur ki, müxtəlif növlərə aid olan hüceyrələr bir-birini «tanımadıqlarından» birləşmirlər. Eyni növə aid hüceyrələr isə bir-birini taparaq kompleks təşkil edirlər. Bu komplekslərin hüceyrələrini bir-birindən ayırıb yenidən bir mühitə saldıqda onlar əvvəlki kompleksi yaradırlar.

Təcrübələr göstərir ki, hüceyrələr bir-birinə yanaşdıqda və qarşılıqlı təsirdə olduqda onların membranlarının nüfuzluğu kəskin artır, onlar arasında keçidlər yaranır, bir hüceyrədən digərinə qeyri-üzvi ionlar daşınır. Funksional əlaqədə olan hüceyrələrdə böyük molekulların da mübadiləsi baş verir.

Hüceyrələrin bir-birilə qarşılıqlı təsiri, hərəkət edərək bir-birilə yaxınlaşması onların xüsusi maddələr buraxması ilə əlaqədardır. Müəyyən edilmişdir ki, bu maddələr qliko-proteid zərrəcikləri olub 47% amin turşularından və 49%

saxaridlərdən ibarət olur. Bu zərrəciklər diametri 8000nm olan sfera formasında olur. Sferaların səthindən uzunluqları  $1,1 \cdot 10^4 \text{ nm}$  olan saplar çıxır. Bu sapların diametri 450 nm-ə qədər olur.

Hüceyrələrin bir-birinə doğru hərəkəti həmin maddənin hesabına yaranır. Eyni növdən olan hüceyrələr eyni maddə buraxdığından yalnız həmin növdən olan hüceyrələr aqreqatlar yarada bilirlər. Digər fərziyyəyə görə hüceyrə mühitində dispers zərrəciklər onların səthini mexaniki deformasiya etdirir. Hüceyrənin səthinin dəyişməsi onun mexaniki fəallığını və aqreqasiya qabiliyyətini artırır, o öz formasını bərpa edəne qədər nizamsız hərəkət edir və öz növündən olan hüceyrələrə yanaşaraq aqreqat yaradır. Üçüncü fərziyyəyə görə hüceyrələr arasında qarşılıqlı təsir təsadüfi hərəkətlər və hüceyrələrin müxtəlif aqreqasiya qabiliyyətləri nəticəsində baş verir. Təcrübələr göstərilən fərziyyələri bu və ya digər dərəcədə təsdiq edir.

Hal-hazırda təcrübi nəticələrə daha yaxın olan fərziyyə Edelman modelidir. Bu modelə görə verilmiş növə məxsus hüceyrənin səthində xüsusi qlikoproteid molekulları yerləşir. Onlar parçalandıqda zaman hüceyrənin səthində müəyyən hissələri (fraqmentləri) qalır. Bu hissələr bir-birini tanıyır və hüceyrələrin yaxınlaşmasına, aqreqat yaratmasına səbəb olur.



## VII FƏSİL MEMBRANLAR

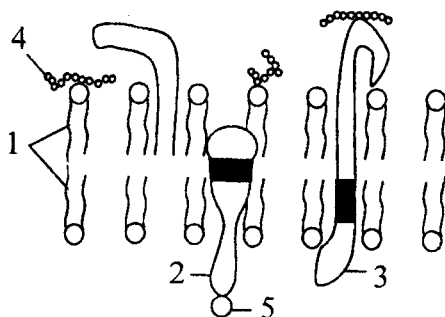
### § 1. Bioloji membranların quruluşu

Membranlar hüceyrəni və hüceyrədaxili hissələrin örtüyü olub məsamələri (kanalcıqları) olan təbəqələrdir. Onların qalınlığı bir neçə molekul ölçüsündə olur və əsasən 10nm-dən artıq olmur. Bioloji membranlar zülallardan, lipidlərdən və karbohidratlardan təşkil olunurlar. Müxtəlif membranlarda lipidlərin miqdarı zülallara nəzərən 25-27% təşkil edir. Karbohidratlar isə 15-25% olur. Onlar əsasən zülallar və lipidlərlə birləşmiş halda olurlar (şəkil 4).

Membran lipidləri başcıqları olan uzun zəncir formasında olur. Başcıqlarda elektrik yükləri toplanır və onlar öz-lərini polyar hissəcik kimi aparırlar. Lipidlərə daxil olan yağ turşuları 14-22 karbon atomlarından təşkil olunur, bəzi hal-larda onların zəncirləri doymuş rabitələrdən, bəzən isə 1-6 doymamış ikiqat rabitələr yaradırlar. Doymamış rabitələrdə sis-konformasiya üstünlük təşkil edir.

Membranlara daxil olan zülallar da çox müxtəlif olur. Onların molekul kütlələri 10000-240000 arasında dəyi-şir. Zülallar lipid təbəqələrin arasına dolur (şəkil 7 1-də 2),

bəziləri isə təbəqənin bir üzündən digər üzünə qə-dər yerləşir (şəkil 7 1-də 3). Onlar inteqral zülallar adlanırlar. İnteqral zülallar da müxtəlif olur. Eyni növ inteqral zülal-ların membran qatında və onun səthlərində yö-nəlməsi eyni olur. Hər zülal növünün onun özü-nəməxsus yönəlməsi olur.



Şəkil 7.1

Elə zülallar vardır ki, onlar ikiqat lipid təbəqəsinin-membran təbəqəsinin səthində üzürlər. Onlar kənar (periferik) zülallar adlanırlar. Funksional əlaqə olan periferik zülallar arasında cəzətmə qüvvələri olduğundan onlar birləşərək klasterlər yaradırlar. İstər kənar zülallar və istərsə də onların yaratdıqları klasterlər plazmatik membran səthində lateral (membran səthinə kip yapışaraq) hərəkət edirlər. Hər bir zülalın öz yerini tapması bu hərəkətin nəticəsində baş verir.

Lipidlər su mühitində şəkil 7 1-də göstərilədiyi kimi ikiqat təbəqə (1) yaradırlar. Polyar başcıqlar su ilə qarşılıqlı təsirdə olur, qeyri-polyar karbohirogen zəncirləri isə bir yerə yığılaraq susuz mühit əmələ gətirirlər.

İkiqat lipid təbəqəsi fosfolipiddən, fosfolipidin əsas tərkibi isə fosfoqliseriddən ibarət olur. Fosfoqliserid molekulları bir başcığa və bu başcıqdan çıxan iki yağ turşusu zəncirinə (quyruğa) malik olurlar (1). Bu yağ turşusu zəncirlərindən biri doymuş, digəri doymamış olur. Qeyd olundu ki, fosfoqliseridlərin başcıqları polyar olduğundan hidrofily, quyruqları isə hidrofobluq göstəririlər.

Membran lipidlərinə daxil olan molekulardan biri də xolesteroldur. Onlar membranın çevikliyini və nüfuzluluğunu azaldır.

Bir çox plazmatik membranlarda lipid molekullarının mütəhərriqliyi təqribən eyni olur. Lakin zülal molekullarının mütəhərriqliyi bir-birindən fərqlənir; bəzi zülallar lipidlər kimi mütəhərrik olur, bəziləri isə demək olar ki, hərəkətsiz olurlar. Hərəkətsiz olan zülallar sitoplazmanın müxtəlif yerlərində bağlanmış halda yerləşirlər.

Membranlar öz quruluş və funksiyalarına görə asimmetrik olurlar. Onların asimmetriyasını göstərən faktlardan biri karbohidratların membran təbəqəsinin yalnız xarici səthində olmasıdır. Membranın xarici və daxili səthləri müxtəlif fermentativ fəallığa və müxtəlif tərkibə malikdir. Plazmatik membranda ATF-əzə elə istiqamətdə olur ki,

$Na^+$  ionlarını hüceyrənin daxilindən kənara çıxarır,  $K^+$  ionunu isə hüceyrənin daxilinə yönəldir. Bu prosesin getməsi üçün ATF membranının daxili tərəfində olmalıdır. Membran zülallarının ciddi olaraq müəyyən istiqamətdə yönəlməsi onların sintezi və membrana asimmetrik daxil olması ilə əlaqədardır. Ona görə də membran asimmetrik sistemdir.

## § 2. Membrandan maddə daşınması

Hüceyrə membranları yüksək nizamlı quruluşa malik olub, onu ətraf mühətdən ayırır və yüksək seçmə qabiliyyəti olan sistemdir. Hüceyrəyə xaricdən molekulaların, ionların daxil olmasını və oradan çıxmasını nizamlayan membranlardır. Membran hər iki istiqamətdə maddə daşınmasını, hüceyrə daxilində və xaricində ionların konsentrasiyasını müəyyən qradiyentinin sabit qalmasını təmin edir. Membran vasitəsilə maddələrin nəqli müxtəlif növlərdə olur.

Kimyəvi potensialın qradiyenti hesabına qeyri-elektrolitlərin, elektrokimyəvi potensialın qradiyentinin hesabına ionların daşınması passiv nəql adlanır. Bu daşınma ikiqat lipid təbəqədən diffuziya nəticəsində yaranır. İonların və qeyri-elektrolitlərin daşınması kanalcıqlardan diffuziya nəticəsində də baş verə bilər.

Kimyəvi və elektrokimyəvi qradiyentin əks istiqamətdə maddə daşınması fəal nəql olunur. Bu daşınma enerji udulması ilə yaranır, yəni maddələri qradiyentin əks istiqamətində aparmaq üçün iş görmək tələb olunur.

Membranın quruluşunun (arxitekturasının) dəyişməsi ilə yanaşı gedən maddə daşınması ekzo və ya endositoz nəql adlanır.

Maddə daşınması zamanı daşınan maddənin sərbəst enerjisi artarsa belə nəql fəal, azalarsa passiv nəql adlanır. Tutaq ki, membranın bir tərəfində həll olunmuş neytral (yüksüz) maddənin konsentrasiyası  $c_1$ , digər tərəfində isə

$c_2$ -dir. Konsentrasiyanın  $c_1$  olan yerindən  $c_2$  olan yerinə daşınan maddənin sərbəst enerjisinin dəyişməsi aşağıdakı düsturla hesablanır:

$$\Delta G = RT \ln \frac{c_2}{c_1} \quad (7.2.1)$$

İonların daşınmasında isə

$$\Delta G = RT \ln \frac{c_2}{c_1} + zF\Delta\varphi \quad (7.2.2)$$

olur. Burada  $z$  - ionun yükü,  $F$  - Faradey ədədi,  $\Delta\varphi$  isə membranın üzləri arasında potensiallar fərqi.

### § 3. Membrandan stasionar diffuziya

Membran sistemindən diffuziya edən molekulların stasionar paylanması üçün membranın hər iki tərəfində həmin molekulların kimyəvi potensialları eyni olmalıdır.

Məlumdur ki, sərbəst enerjinin ümumi halda dəyişməsi

$$dG = VdP - SdT + \sum \mu_i dni$$

olur. Maddə daşınması zamanı  $T = const$  və  $P = const$  qəbul olunarsa sərbəst enerjinin dəyişməsi

$$dG = \sum \mu_i dni$$

olar.

Tutaq ki, qapalı qabda diffuziyasına baxılan maddənin məhlulu vardır və membran onu iki hissəyə ayırmışdır. Bu hissələri 1 və 2 ilə işarə edək. 1-ci hissədə diffuziya edən maddənin kimyəvi potensialı  $\mu$ , 2-ci hissədə olan həmin maddənin kimyəvi potensialı  $\mu_2$  olarsa,  $dn$  mol maddənin diffuziyası zamanı sərbəst enerjinin dəyişməsi

$$dG = (\mu_2 - \mu_1)dn$$

olar. Passiv diffuziya başa çatdıqdan sonra membranın hər iki tərəfində maddənin konsentrasiyası və kimyəvi potensialı bərabərləşir,

$$c_1 = c_2 \text{ və } \mu_1 = \mu_2$$

olub, termodinamik tarazlıq yaranır.

Termodinamik tarazlıq yaranana qədər membrandan keçən maddənin miqdarını tapmaq üçün Teorell düsturundan istifadə edilir. Bu düstura görə diffuziya istiqamətinə perpendikulyar yerləşmiş vahid səthdən vahid zamanda keçən maddənin miqdarı  $J$  (mollarla) aşağıdakı ifadə ilə tapılır:

$$J = \frac{1}{A} \frac{dn}{dt} \quad (7.3.1)$$

Burada  $A$  - membran səthinin sahəsi,  $\frac{dn}{dt}$  isə  $A$  səthindən vahid zamanda keçən molların sayıdır.

Maddə daşınmasının səbəbi kimyəvi potensialın qradienti olduğundan maddənin daşınma seli sıxlığı ( $J$ ) kimyəvi potensialın qradienti ilə mütənasib olmalıdır. Kimyəvi potensialın qradientini ifadə etmək üçün  $x$  oxunu elə seçək ki, o, membranın səthinə perpendikulyar olsun və daxili səthi  $x = 0$  koordinatlarında yerləşsin. Onda kimyəvi

potensialın qradienti  $\frac{d\mu}{dx}$  kimi yazılar və

$$J = -UC \frac{d\mu}{dx} \quad (7.3.2)$$

olar. Burada  $c$  -  $t$  anında  $x$  koodinatına uyğun nöqtədə məhlulun konsentrasiyası,  $U$  - diffuziya edən zərrəciklərin mətəhərrikliyidir. Mənfi işarəsi diffuziyanın kimyəvi potensialın azalması istiqamətində getdiyini göstərir. Kimyəvi potensialın konsentrasiya ilə mütənasib olduğunu qəbul etsək

$$\mu = \mu_0 + RTluC$$

yazmaq olar. Onda kimyəvi potensialın qradienti

$$\frac{d\mu}{dx} = RT \frac{\alpha \ln C}{dx} \quad (7.3.3)$$

kimi təyin olunur. Məlumdur ki,  $d\mu C = \frac{dc}{c}$ -dir. Onda

$$\frac{d\mu}{dx} = RT \frac{dc}{c} \quad (7.3.4)$$

olar. (7.3.1) və (7.3.4) düsturlarını (7.3.2)-də nəzərə alsaq

$$\frac{1}{A} \frac{dn}{dt} = -RTU \frac{dc}{dx} \quad (7.3.5)$$

alınar. Membranın təbəqəsinin qalınlığı  $d$ , membranın daxili və xarici tərəflərində məhlulun konsentrasiyası, uyğun olaraq  $c_1$  və  $c_2$  olarsa, onda

$$\frac{dc}{dx} \cong \frac{\Delta c}{\Delta x} = \frac{c_2 - c_1}{x_2 - x_1} = \frac{c_2 - c_1}{d - 0} = \frac{c_2 - c_1}{d} \quad (7.3.6)$$

yazmaq olar. (7.3.5) düsturunda  $RTU = D$  əvəzləməsini və (7.3.6) ifadəsini nəzərə alsaq

$$\frac{1}{A} \frac{dn}{dt} = -D \frac{c_2 - c_1}{d}$$

olar. Buradan isə (7.3.1) düsturuna görə

$$J = -D \frac{c_2 - c_1}{d}$$

alınar. Bu ifadədə bioloji sistemdə (sulu məhlulda) konsentrasiyanın paylanma əmsalını ( $\beta$ ) nəzərə alsaq

$$J = \frac{D\beta}{d}(c_1 - c_2) \quad (7.3.3)$$

yazmaq olar. Konsentrasiyalar fərqi üçün əmsal  $\frac{D\beta}{d} = P$  ilə

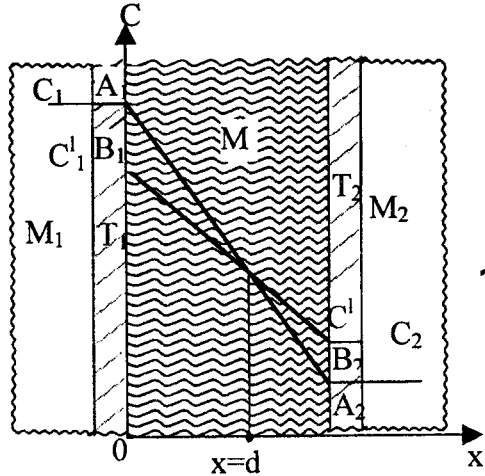
işarə olunur və membranın nüfuzluluq əmsalı adlanır. Beləliklə membranın vahid səthindən vahid zamanda keçən maddənin miqdarı (mollarla)

$$J = P(c_1 - c_2) \quad (7.3.8)$$

düsturu ilə hesablanı bilər.

Nüfuzluluq əmsalı məhlulla membran arasında həll olan maddənin paylanması və onun membrandan diffuziya əmsalından asılıdır. Diffuziya edən maddə selinin sıxlığını və konsentrasiyalar fərqi təcrübi olaraq təyin etməklə (7.3.8) düsturuna görə membranın nüfuzluluq əmsalını hesablamaq olar. Təcrübədən konsentrasiyalar fərqi böyük xəta ilə tapılır. Onun səbəbi membranın səthlərindəki konsentrasiyanın məhlulun daxilindəki konsentrasiyadan fərqli olmasıdır. Diaqramda (şəkil 7.2) sxematik olaraq membranın solda və sağda yerləşən ( $M_1, M_2$ ) məhlulların özlərində  $c_1, c_2$  konsentrasiyaları və membranın səthində olan məhlul təbəqələrində ( $T_1, T_2$ )  $c'_1, c'_2$  konsentrasiyası göstərilmişdir.

Diaqramdan görünür ki, istər membrandan ( $M$ ) sağ tərəfdə və istərsə də sol tərəfdə konsentrasiyanın məhlulun bütün nöqtələrində paylanması eyni deyildir. Membranın səthindəki  $c'_1, c'_2$  konsentrasiyaları uyğun məhlulların konsentrasiyasından fərqlənir. Membranın səthlərindəki konsentrasiyalar fərqi ( $c'_1 - c'_2$ ) uyğun məhlulların konsentrasiyalar fərqi ( $c_1 - c_2$ )



Şəkil 7.2

kiçikdir. Membran səthlərinə yaxın olan məhlul təbəqəsində diffuziya edən zərrəciklərin mətəhərriqliyi əlavə yaranan qarşılıqlı təsir hesabına azalır və daşınan maddə selinin sıx-

lığı aşağı düşür. Diffuziya edən maddənin membranın səthlərində yığılıb qalması səbəbindən nüfuzluluq əmsali  $A_1A_2$  xəttinin meyli ilə deyil, onun meyindən kiçik olan  $B_1B_2$  xəttinin meyli ilə təyin olunur.

Müxtəlif molyar kütləli və müxtəlif ölçülü qeyri-elektrolit maddələrin membrandan diffuziyası bir-birindən fərqlənir. Yuxarıda birbaşa diffuziya haqqında izahat verildi. Belə diffuziya zamanı (passiv və ya aktiv olmasından asılı olmayaraq) maddə membranın bir tərəfindən digər tərəfinə – bir məhluldan digər məhlula keçir. Ancaq elə qeyri-elektrolitlər vardır ki, onlar lipidlərdə yaxşı həll olurlar. Belə maddələr membranın ikiqat lipid təbəqəsində həll olaraq diffuziya edirlər. Belə diffuziya yosun hüceyrələrinə müxtəlif maddələrin daxil olmasını öyrənərkən müşahidə edilmişdir. Bu təcrübələrdə müxtəlif dərəcədə lipidlərdə həll olan maddələr götürülmüş və müəyyən edilmişdir ki, hansı maddə lipidlərdə yaxşı həll olunursa onun diffuziya sürəti də böyük olur. Təqribən eyni molyar kütləyə və eyni ölçülərə malik olan, lakin lipidlərdə (məsələn, zeytun yağında) müxtəlif dərəcədə həll olan iki maddənin diffuziyasını öyrənərkən aşkar edilmişdir ki, lipidlərdə yaxşı həll olan maddənin diffuziya sürəti daha böyük olur.



# MÜNDƏRİCAT

<b>GİRİŞ</b> .....	3
<b>I FƏSİL. POLİMERLƏR HAQQINDA ÜMUMİ MƏLUMAT</b> .....	5
§1. Maddənin polimer halı .....	5
§2. Polimerlərin molekul kütləsi və onun təyini üsulları .....	6
§3. Amorf polimerlərin quruluşu .....	12
§4. Biopolimer zəncirinin quruluşu .....	14
§5. Amorf polimerlərin üç fiziki halı .....	15
§6. Polimerin plastifikasiyası .....	21
<b>II FƏSİL ATOMLAR ARASINDA RABİTƏLƏR VƏ QARŞILIQLI TƏSİRLƏR</b> .....	25
§1. Kovalent rabitə .....	26
§2. İon rabitəsi .....	27
§3. Donor–akseptor rabitəsi .....	31
§4. Metallik rabitə .....	33
§5. Hidrogen rabitəsi .....	34
§6. Van-der-Vaals qarşılıqlı təsiri .....	36
§7. Potensial funksiyalar .....	38
§8. Potensial funksiyaların fiziki təbiəti .....	40
<b>III FƏSİL. POLİMER ZƏNCİRLƏRİNİN STATİSTİKASI</b> .....	45
§1. Polimer molekulalarının çəvikliyi .....	45
§2. Bioloji sistemlərdə makromolekulların çəvikliyi .....	49
§3. Sərbəst həddlənmiş zəncir və onun uzunluğu. Paylanma funksiyası .....	50
§4. Makromolekul yumağının forması .....	59
§5. Makromolekul yumağının sıxlığı .....	63
§6. Məhdud uzunluğa malik olan sərbəst həddlənmiş zəncir .....	66

§7. Sərbəst fırlanmaya malik zəncirdə seqmentlər arasında korrelyasiya .....	72
--	----

**IV FƏSİL. BİOPOLİMERLƏR – ZÜLALALAR, NUKLEİN TURŞULARI, POLİSAXARİDLƏR .....**

§1. Biopolimerlər .....	75
§2. Zülalların tərkibi .....	76
§3. Zülalların quruluşu .....	82
§4. Nuklein turşuları .....	88
§5. Polisaxaridlər .....	90

**V FƏSİL. ƏZƏLƏLƏR .....**

§1. Əzələ yığılmasının modeli .....	92
§2. Bioloji proseslərin riyazi modelləşdirilməsi .....	93
§3. Əzələ yığılmasının mexanikası .....	96
§4. Əzələ yığılmasının kinetikası .....	99
§5. Kinetik kəmiyyətlərin molekulyar parametrlərlə əlaqəsi .....	103
§6. Əzələnin termodinamikası .....	108

**VI FƏSİL. HÜCEYRƏ .....**

§1. Hüceyrənin quruluşu və hüceyrədə gedən proseslər .....	113
§2. Hüceyrədə mexanokimyəvi proseslər .....	115
§3. Hüceyrələrarası qarşılıqlı təsir .....	119

**VII FƏSİL. MEMBRANLAR .....**

§1. Bioloji membranların quruluşu .....	121
§2. Membrandan maddə daşınması .....	123
§3. Membrandan stasionar diffuziya .....	124