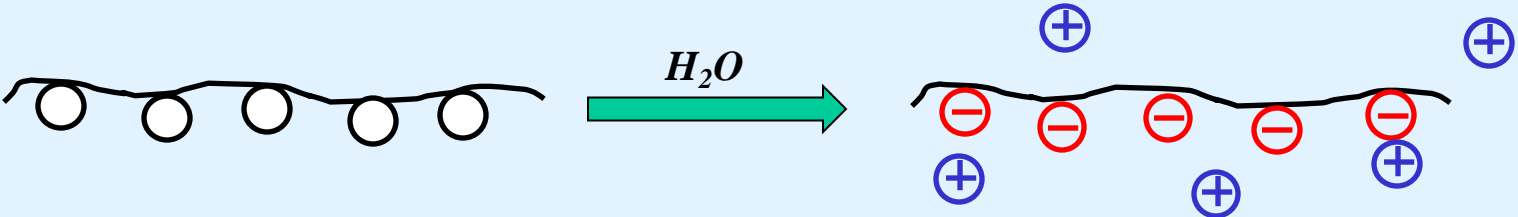


**Ионизирующиеся макромолекулы  
(полиэлектролиты). Особенности  
поведения полиэлектролитов.  
Физиологическая активность  
полиэлектролитов.**

Лекция 11

Полиэлектролиты – это полимеры, мономерные звенья которых способны к электролитической диссоциации. При этом в растворе образуются макроионы (полианионы или поликатионы) и низкомолекулярные противоионы (катионы или анионы)



**Полиэлектролиты (классификация)**

**Глубина (степень) диссоциации**

**Сильные**  
(диссоциируют нацело)

**Слабые**  
(диссоциируют частично)

**Природа выделяемых в раствор противоионов**

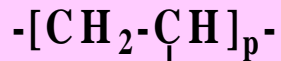
**Поликислоты**  
генерируют  $H^+$

**Полиоснования**  
генерируют  $OH^-$

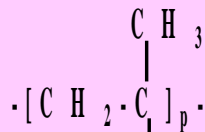
**Полиамфолиты**  
генерируют  $H^+$ , и  $OH^-$

**Полисоли**  
НЕТ ни  $H^+$ , ни  $OH^-$

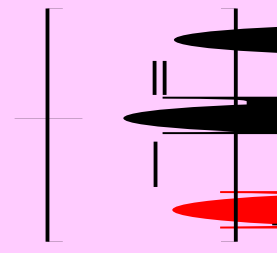
## Поликислоты



*Полиакриловая  
кислота  
(слабая)*



*Полиметакриловая  
кислота  
(слабая)*



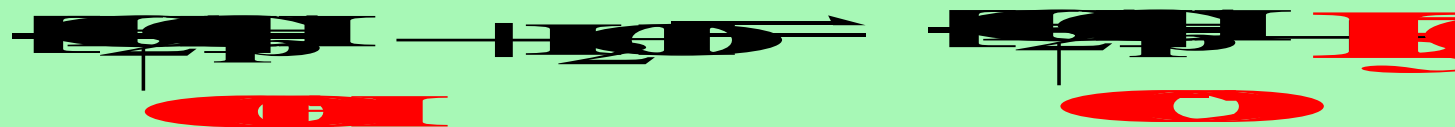
*Полифосфорная  
кислота  
(сильная)*



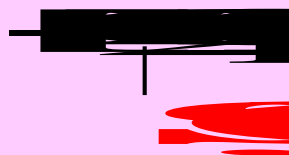
$x = 1$   
*Полиаспаргиновая  
кислота (слабая)*



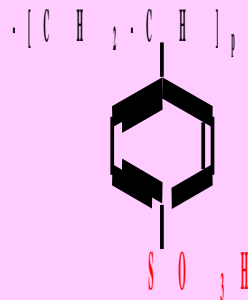
$x = 2$   
*Полиаглутаминовая  
кислота (слабая)*



## Поликислоты



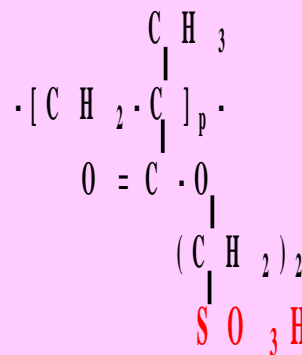
*Поливинил-  
сульфовая кислота  
(сильная)*



*Полистирол-сульфовая  
кислота  
(сильная)*

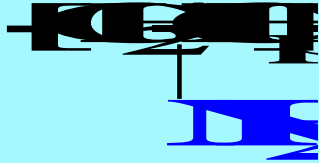


*Поли-2-акриламидо-2-  
метилпропансульфовая  
кислота (сильная)*

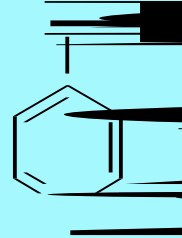


*Поли-2-  
метакрилоксиэтансульфова  
я кислота*

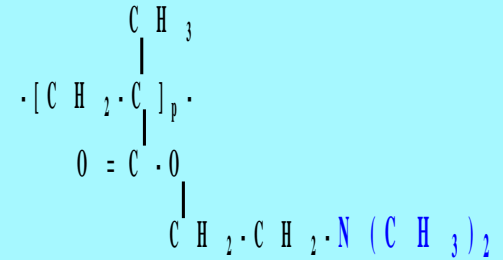
## Полиоснования



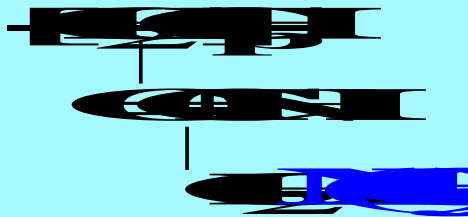
*Поливиниламин  
(слабое основание)*



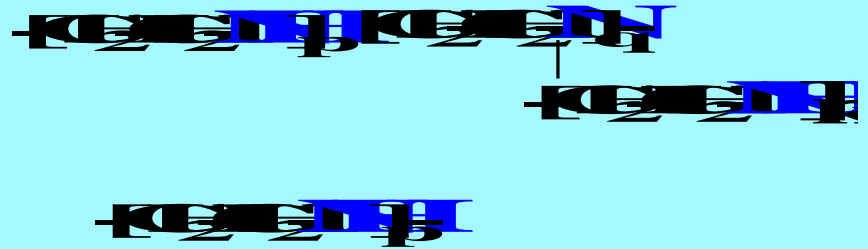
*Поли-4-винилпиридин  
(слабое основание)*



*Поли-N,N-  
диметиламиноэтилметакрилат  
(слабое основание)*

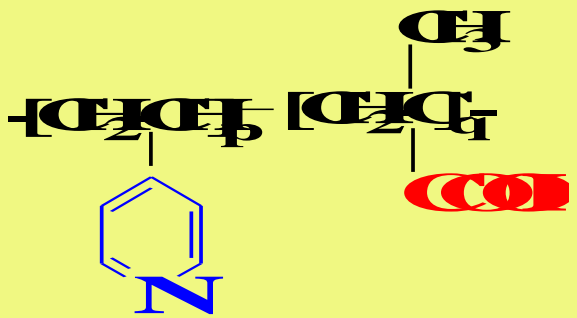
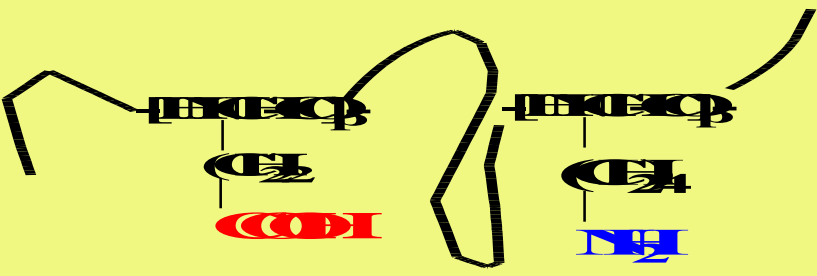


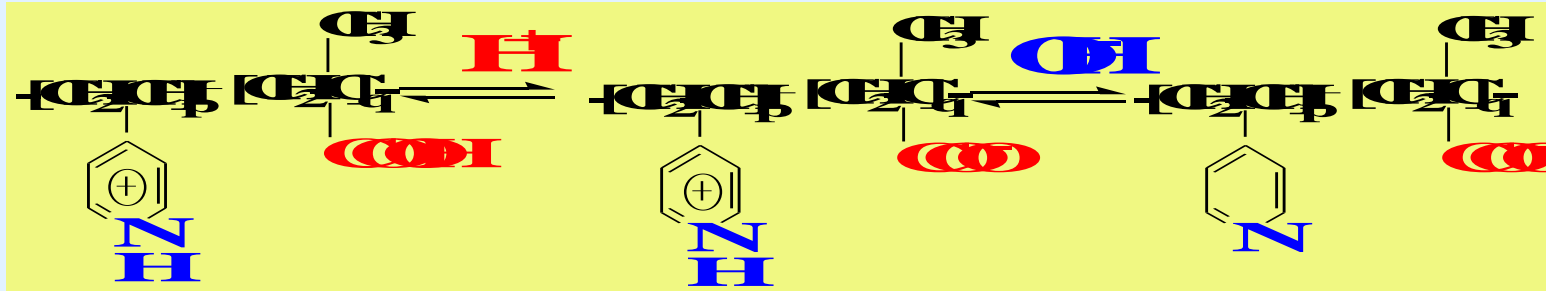
*Поли-N,N-  
диметиламиноэтилакриламид  
(слабое основание)*




*Полиэтиленимин линейный или  
разветвленный (слабое основание)*

Полиамфолиты – это СОПОЛИМЕРЫ, содержащие и кислотные, и основные звенья в цепи. Поэтому полиамфолиты могут диссоциировать и по кислотному, и по основному механизму.

<u>Полиамфолиты</u>	
 <p style="text-align: center;"><i>Статистический сополимер 4-винилпиридина и метакриловой кислоты</i></p>	 <p style="text-align: center;"><i>К природным полиамфолитам относят белки, которые содержат как кислотные (например, глутаминовая кислота), так и основные (например, лизин) мономерные звенья.</i></p>

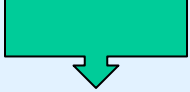


Изоэлектрическая точка – значение рН, при котором заряд полиамфолита равен нулю, так как количество отрицательных и положительных зарядов на макромолекуле одинаково.


$$K = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

$K$  – константа диссоциации

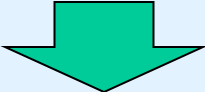
$\alpha$  – степень диссоциации; доля продиссоциировавших молекул кислоты от максимально возможного

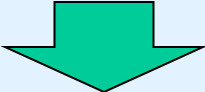

$$K = \frac{[H^+]\alpha}{1-\alpha}$$

$$\alpha = \frac{[A^-]}{[HA]+[A^-]}$$

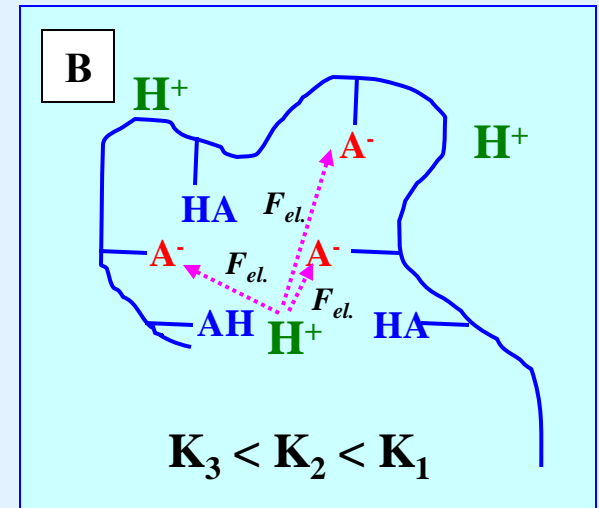
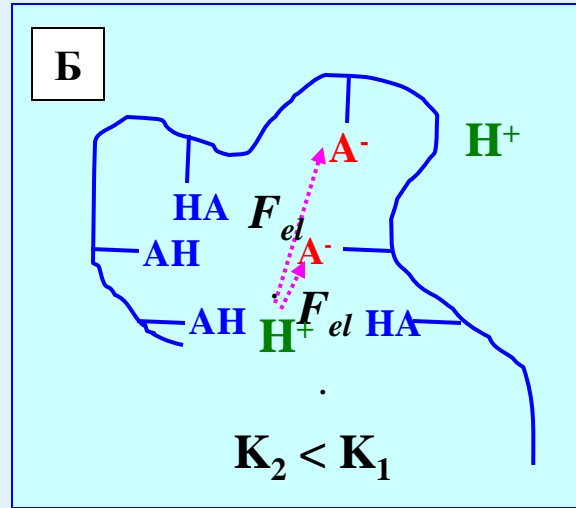
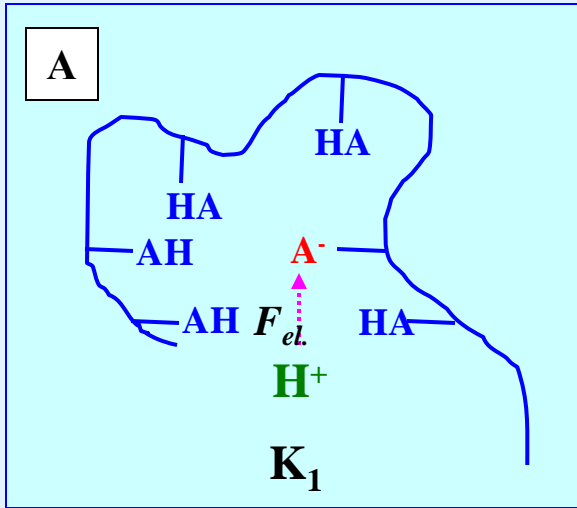
$$[A^-] = \alpha([A^-] + [HA])$$

$$[HA] = (1-\alpha)([A^-] + [HA])$$


$$-\lg K = -\lg[H^+] - \lg\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)$$


$$pK = pH - \lg\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)$$

Уравнение Хассельбаха - Гендерсона



А) - Первая группа диссоциирует аналогично низкомолекулярному электролиту с константой диссоциации  $K_1$ . В процессе диссоциации уходящий  $H^+$  преодолевает притяжение противоположно заряженной группы  $-A^-$ .

Б) – Так как все заряды связаны в цепь, то при диссоциации второй группы второй протон попадает в поле электростатического притяжения уже двух групп  $-A^-$ . Электростатическая работа по разделению зарядов возрастает, поэтому вторая группа диссоциирует “труднее”, т.е. с меньшей константой  $K_2 < K_1$ .

В) – Из-за возрастающей силы электростатического притяжения ( $F_{el}$ ) диссоциация каждой последующей группы происходит всё “труднее”, т.е. с ростом степени диссоциации  $\alpha$  константа диссоциации монотонно уменьшается ( $K_n < \dots < K_3 < K_2 < K_1$ ), а соответствующая ей величина  $pK$  – монотонно возрастает.



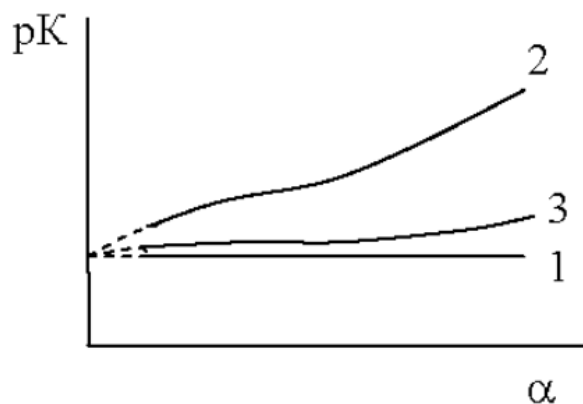
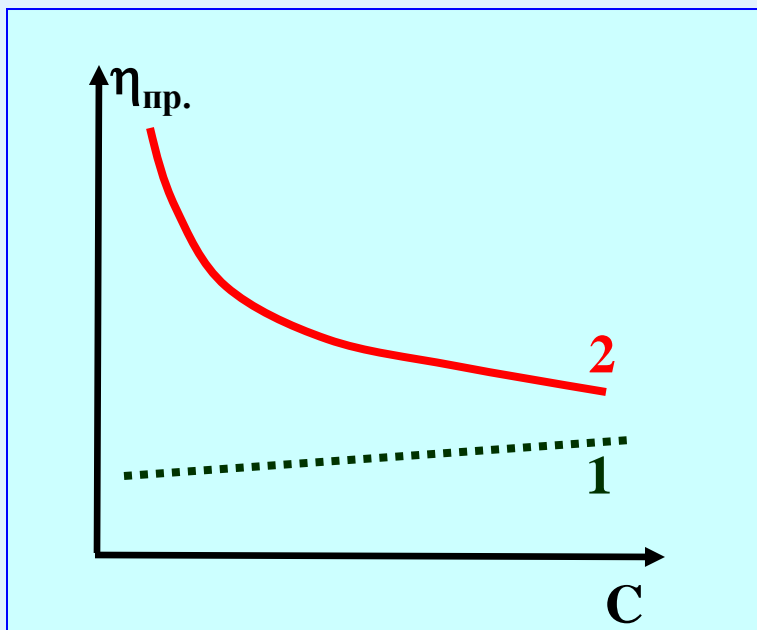


Рис. 1. Зависимость величины  $pK$  от степени ионизации для низкомолекулярной кислоты (1), поликислоты в отсутствии (2) и в присутствии (3) низкомолекулярного электролита.

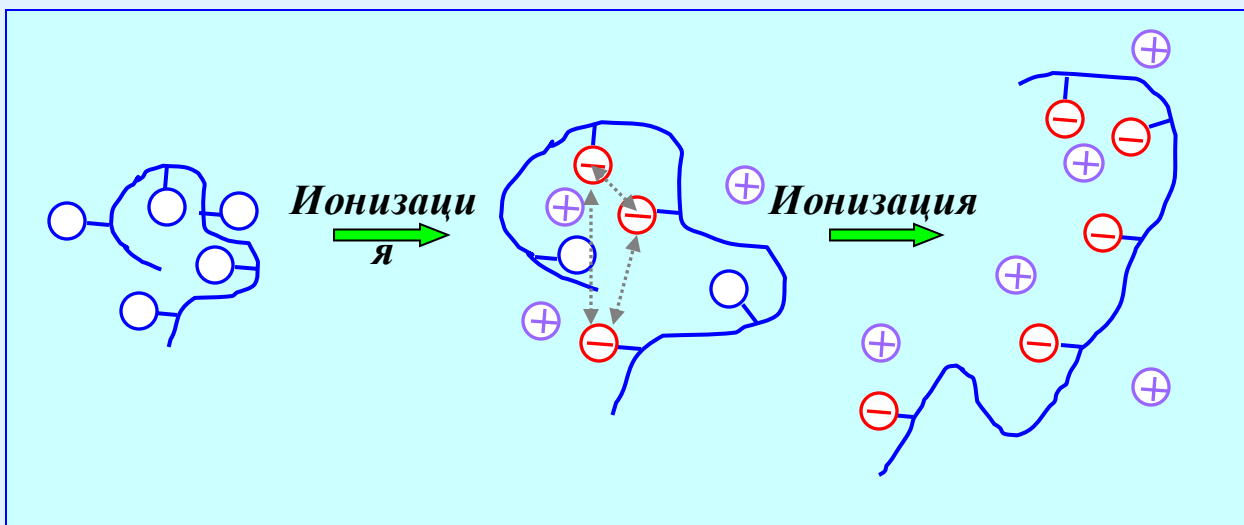
$$pH = pK_{эфф}(\alpha) + \lg\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right) = pK_0 + \Delta pK(\alpha) + \lg\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)$$



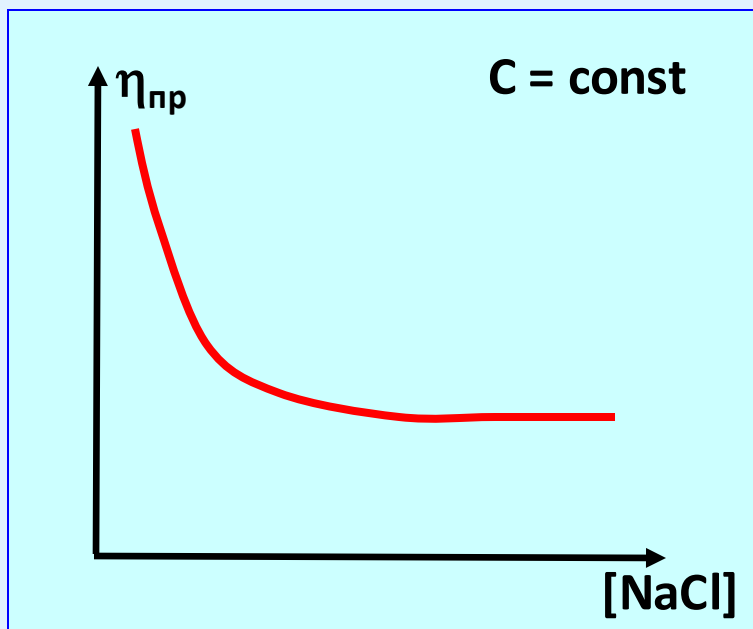
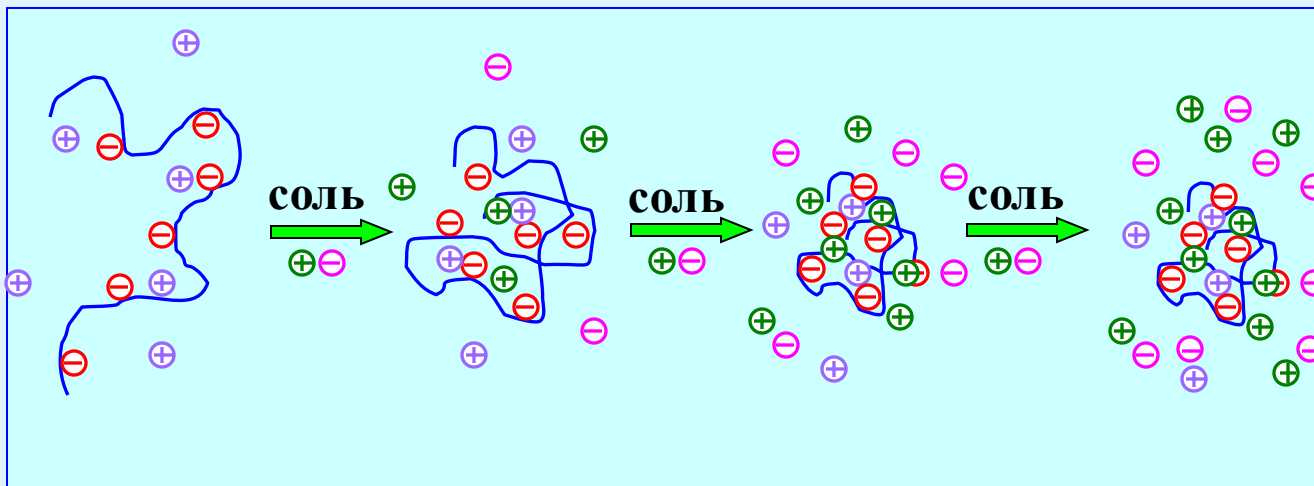
$C$  – концентрация полимера в г/дл

1 – Зависимость приведенной вязкости от концентрации в растворе для «обычного» полимера – неполиэлектролита.

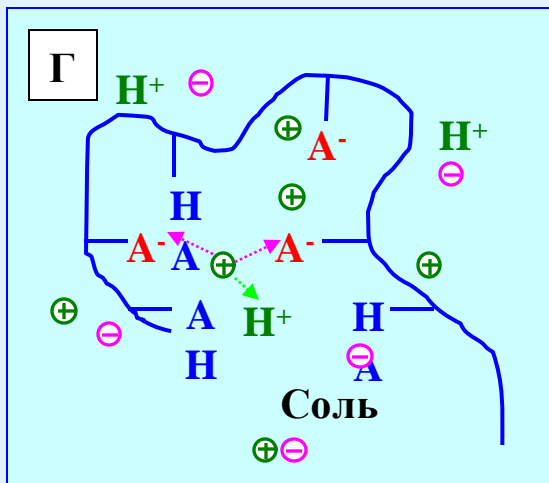
2 – Аномальное поведение полиэлектролита – возрастание приведенной вязкости при разбавлении – это явление получило название «полиэлектролитного набухания».



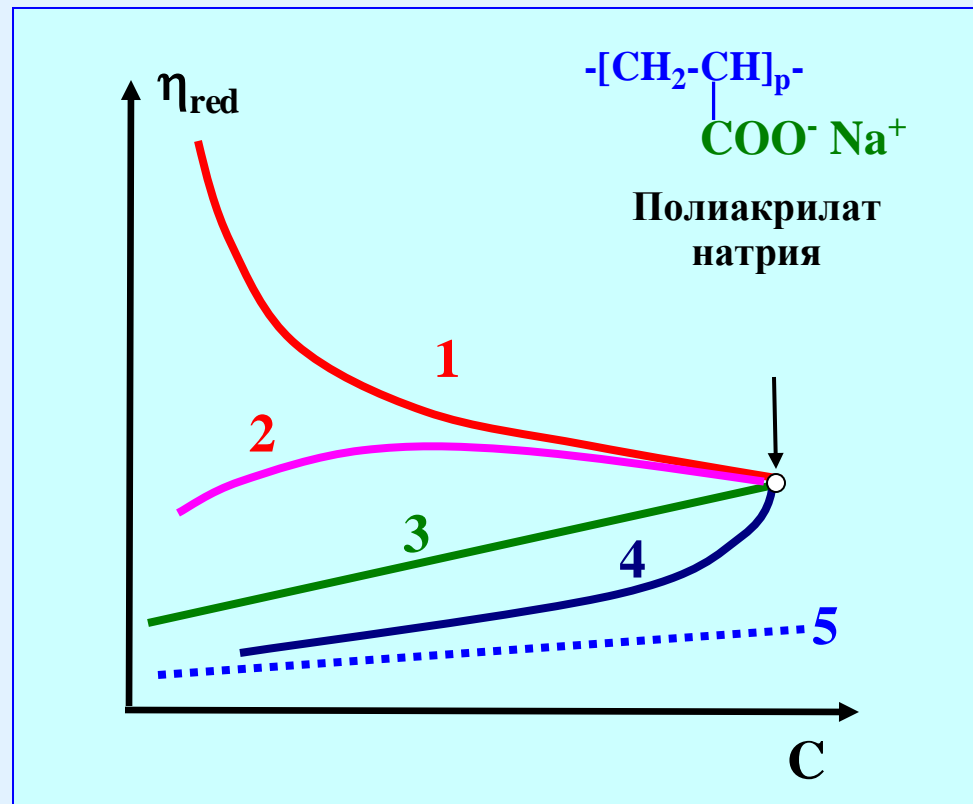
## Введение соли подавляет эффект полиэлектролитного набухания



При введении соли увеличивается концентрация противоионов в зоне III. При этом (согласно принципу Ле Шателье) часть противоионов переходит из зоны III в зону II, а из зоны II в зону I. Количество конденсированных противоионов увеличивается → эффективный заряд клубка уменьшается → уменьшается электростатическое отталкивание звеньев внутри клубка → клубок сворачивается → приведенная вязкость уменьшается.



Введение низкомолекулярной соли (например, NaCl) приводит к «встраиванию» ионов  $\text{Na}^+$  в клубок и ослаблению притяжения между ионами  $\text{H}^+$  и карбоксильными группами  $-\text{COO}^-$  (это называется «экранированием» электростатических взаимодействий). В результате  $\Delta G_{\text{эл}}$  понижается и диссоциация поликислоты становится похожей на диссоциацию низкомолекулярной кислоты.



- 1 –  $[\text{NaCl}] = 0$  (эффект полиэлектролитного набухания);
- 2 -  $[\text{NaCl}] < [\text{Na}^+]_{\text{полимер}}$ ; (концентрация соли меньше мольной концентрации противоионов полиэлектролита в растворе);
- 3 -  $[\text{NaCl}] = [\text{Na}^+]_{\text{полимер}}$  –изоионное разбавление (концентрация соли РАВНА мольной концентрации противоионов полиэлектролита в растворе)
- 4 -  $[\text{NaCl}] > [\text{Na}^+]_{\text{полимер}}$ ; (концентрация соли больше мольной концентрации противоионов полиэлектролита в растворе)
- 5 -  $[\text{NaCl}] \gg [\text{Na}^+]_{\text{полимер}}$ ; (полное подавление полиэлектролитного эффекта в избытке соли)