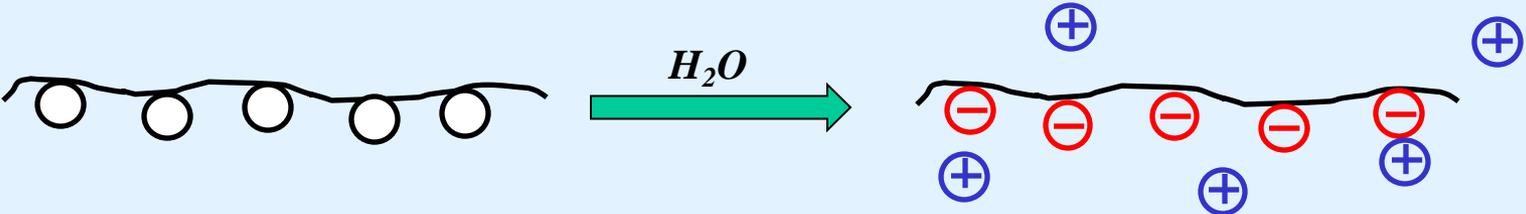


**Ионизирующиеся макромолекулы
(полиэлектролиты). Особенности
поведения полиэлектролитов.
Физиологическая активность
полиэлектролитов.**

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

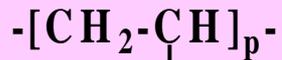
Поликислоты
генерируют H^+

Полиоснования
генерируют OH^-

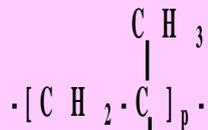
Полиамфолиты
генерируют H^+ , и OH^-

Полисоли
НЕТ ни H^+ , ни OH^-

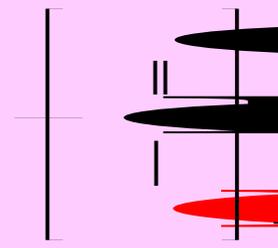
Поликислоты



*Полиакриловая
кислота
(слабая)*



*Полиметакриловая
кислота
(слабая)*



*Полифосфорная
кислота
(сильная)*



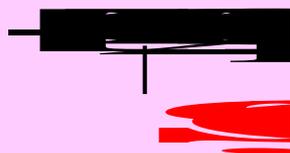
$x = 1$
*Полиаспаргиновая
кислота (слабая)*



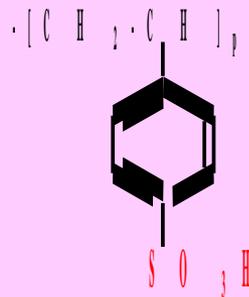
$x = 2$
*Полиаглутаминовая
кислота (слабая)*



Поликислоты



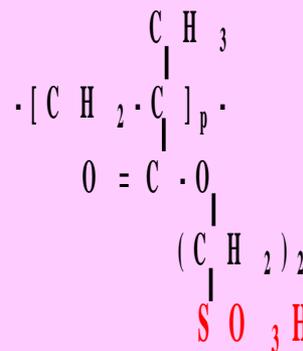
*Поливинил-
сульфоновая кислота
(сильная)*



*Полистирол-сульфоновая
кислота
(сильная)*

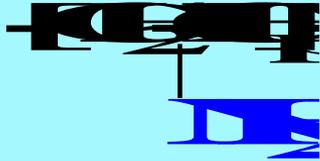


*Поли-2-акриламидо-2-
метилпропансульфоновая
кислота (сильная)*

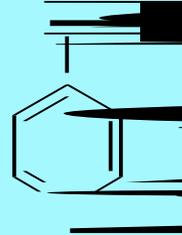


*Поли-2-
метакрилоксиэтансульфонова
я кислота*

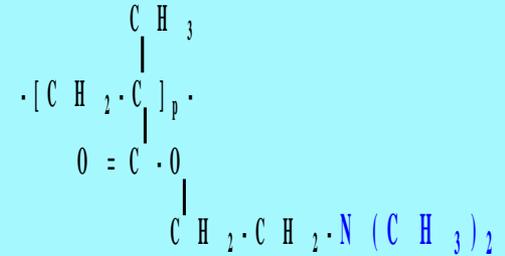
Полиоснования



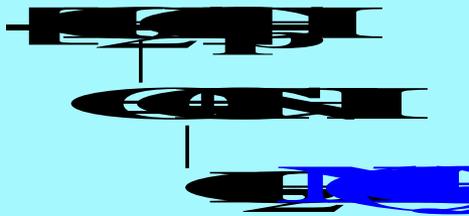
*Поливиниламин
(слабое основание)*



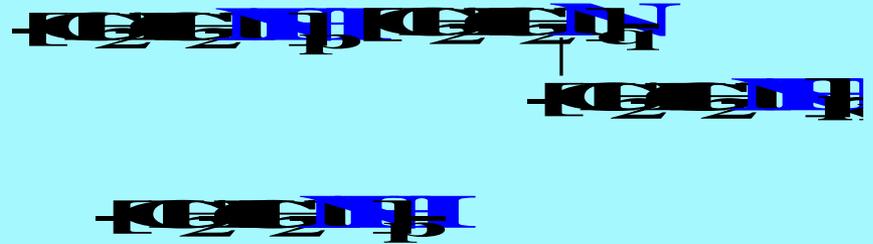
*Поли-4-винилпиридин
(слабое основание)*



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

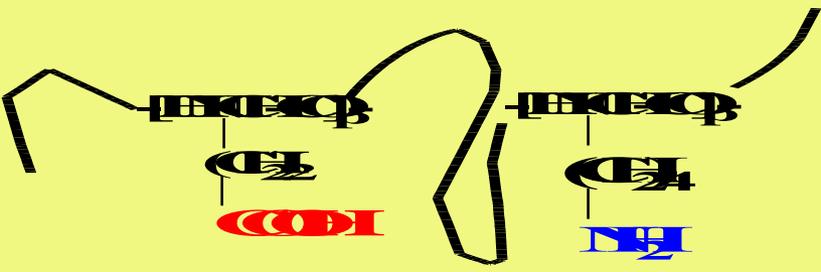


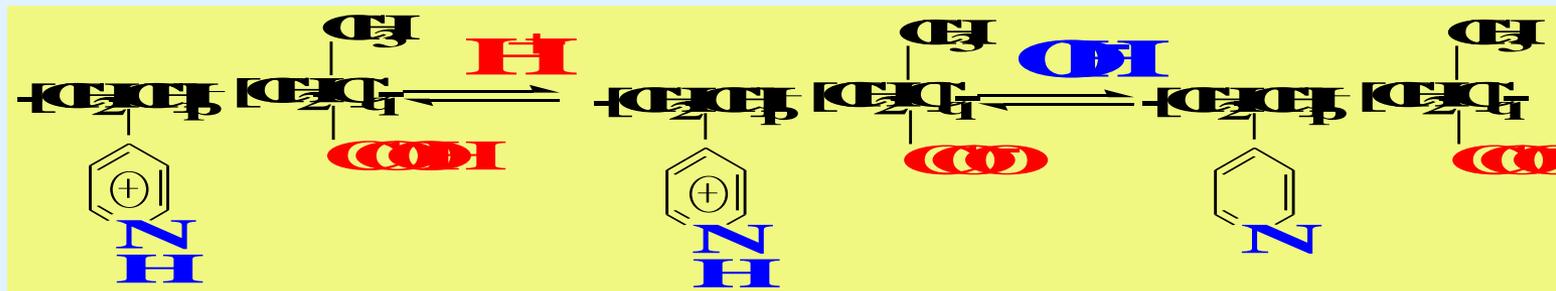
*Поли-N,N-
диметиламиноэтилакриламид
(слабое основание)*



*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; margin-top: 10px;"><i>Статистический сополимер 4-винилпиридина и метакриловой кислоты</i></p> |  <p style="text-align: center; margin-top: 10px;"><i>К природным полиамфолитам относят белки, которые содержат как кислотные (например, глутаминовая кислота), так и основные (например, лизин) мономерные звенья.</i></p> |

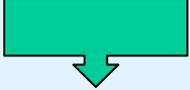


Изоэлектрическая точка – значение рН, при котором заряд полиамфолита равен нулю, так как количество отрицательных и положительных зарядов на макромолекуле одинаково.


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

K – константа диссоциации

α – степень диссоциации; доля продиссоциировавших молекул кислоты от максимально возможного


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

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

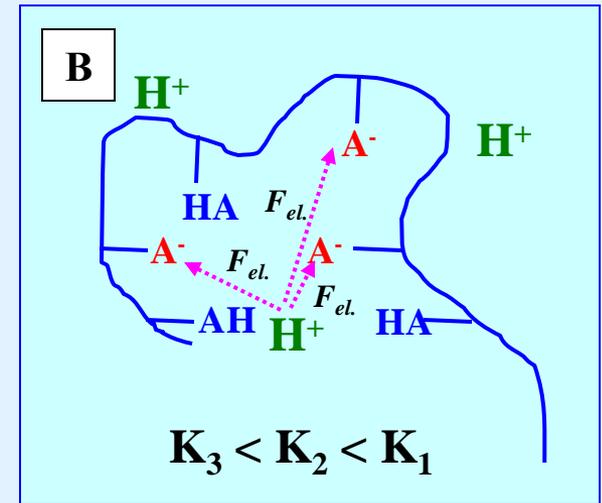
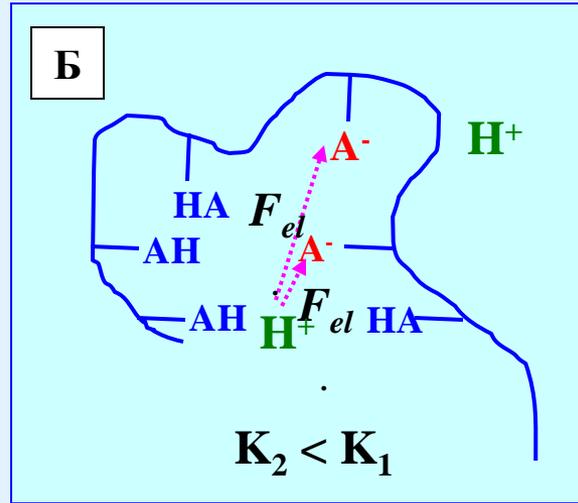
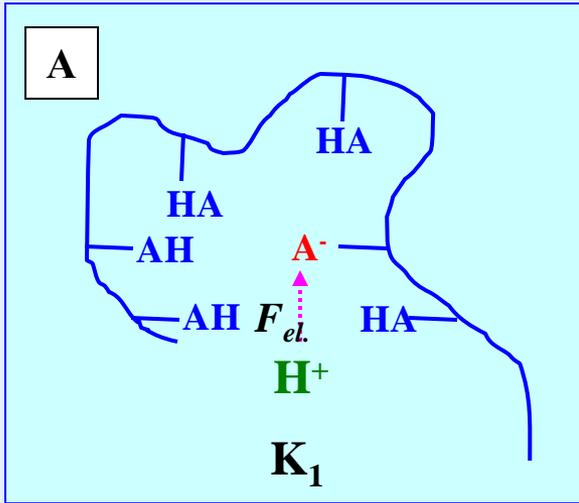
$$[A^-] = \alpha([A^-] + [HA])$$

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


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


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

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 α константа диссоциации монотонно уменьшается ($K_n < \dots < K_3 < K_2 < K_1$), а соответствующая ей величина pK – монотонно возрастает.

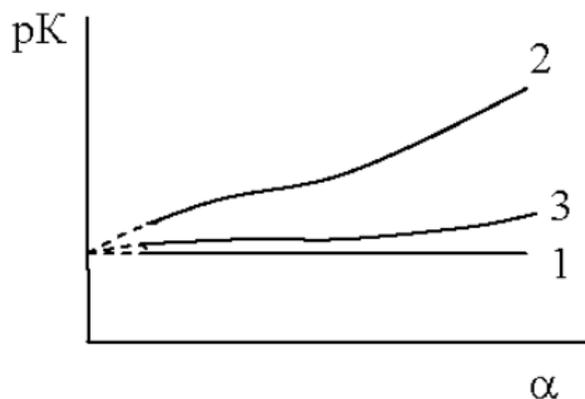
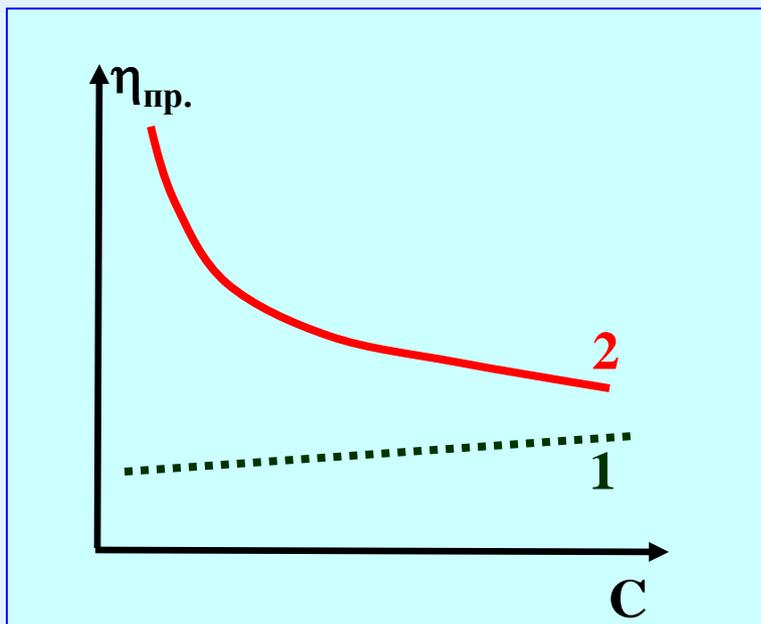


Рис. 1. Зависимость величины pK от степени ионизации для низкомолекулярной кислоты (1), поликислоты в отсутствии (2) и в присутствии (3) низкомолекулярного электролита.

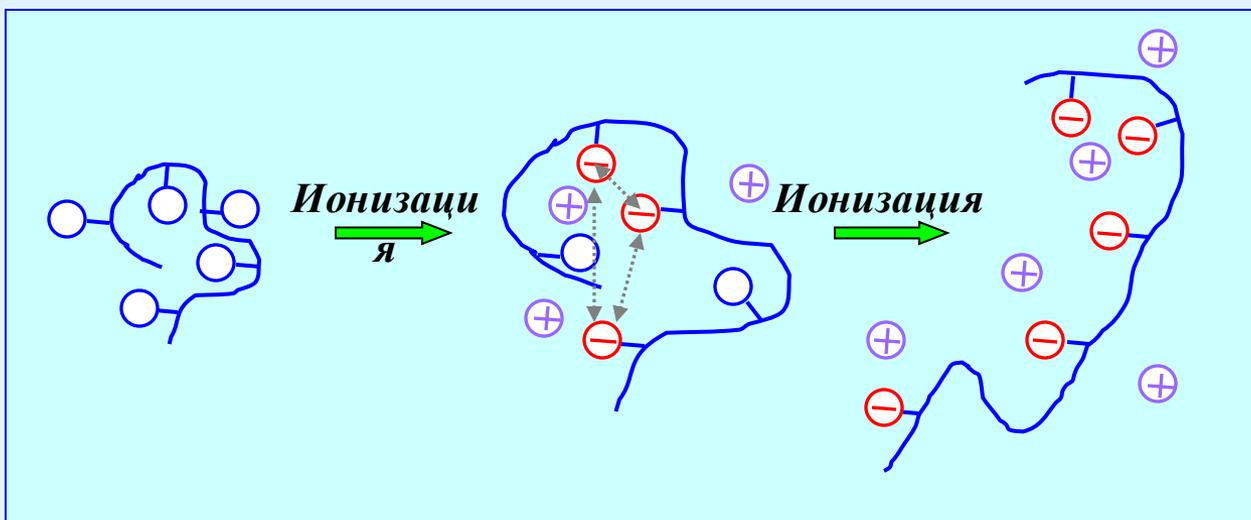
$$pH = pK_{эфф}(\alpha) + \lg\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right) = pK_0 + \Delta pK(\alpha) + \lg\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)$$



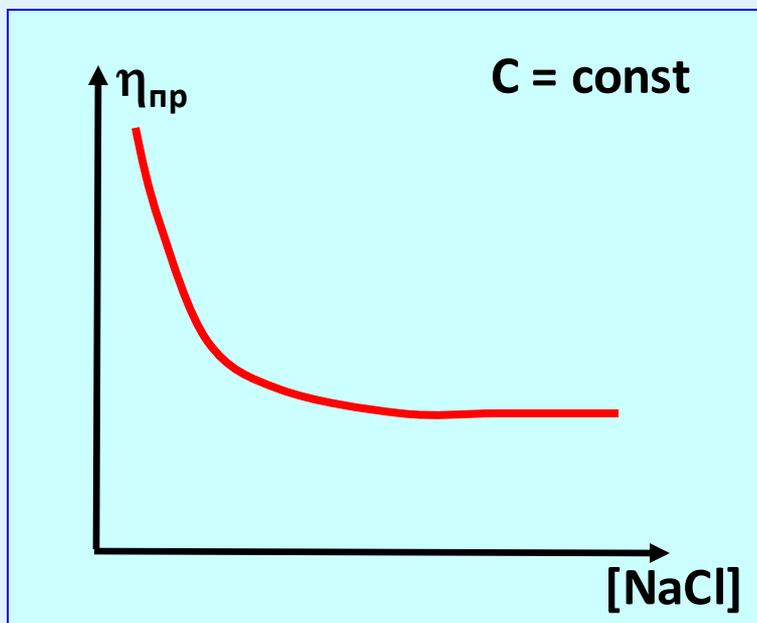
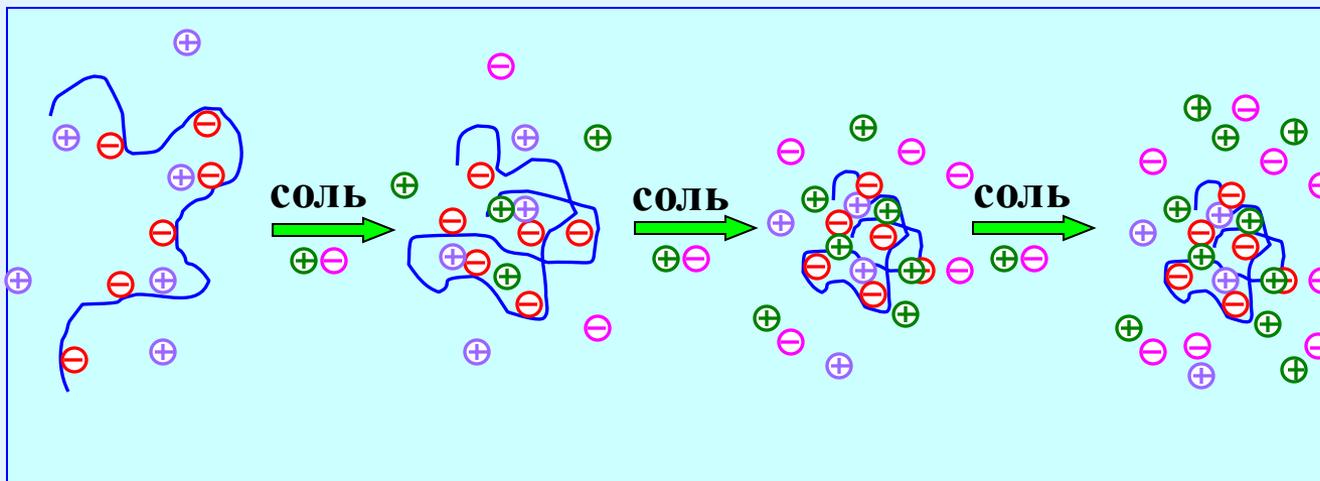
C – концентрация полимера в г/дл

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

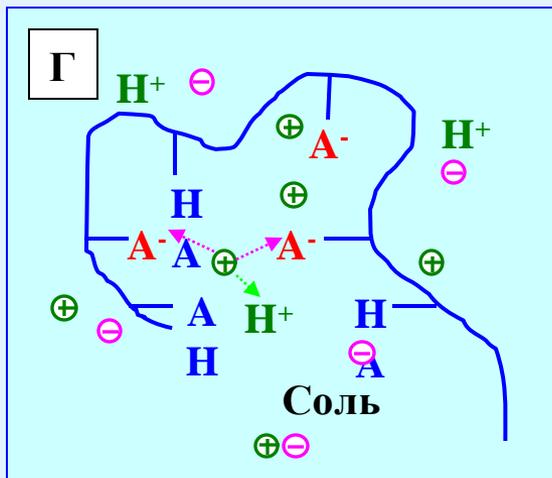
2 – Аномальное поведение полиэлектролита – возрастание приведенной вязкости при разбавлении – это явление получило название «полиэлектролитного набухания».



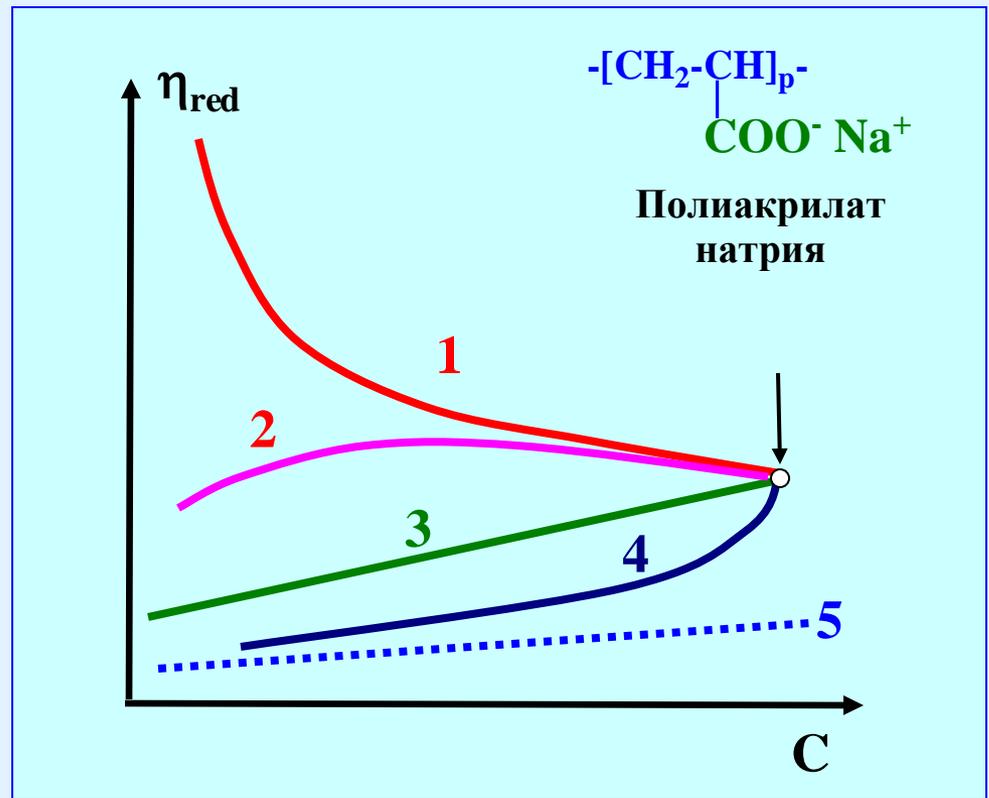
Введение соли подавляет эффект полиэлектролитного набухания



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 Na^+ в клубок и ослаблению притяжения между ионами 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)