

The background features a central, large, 3D-rendered blue DNA double helix. Surrounding it are numerous smaller, semi-transparent DNA double helix structures arranged in vertical columns, creating a sense of depth and repetition. The overall color palette is a gradient of blues.

РАСТВОРЫ ВМС

КЛАССИФИКАЦИЯ ВМС

ВМС – это вещества с $M=10^4 - 10^6$ моль/л. Макромолекулы состоят из повторяющихся звеньев (мономер).

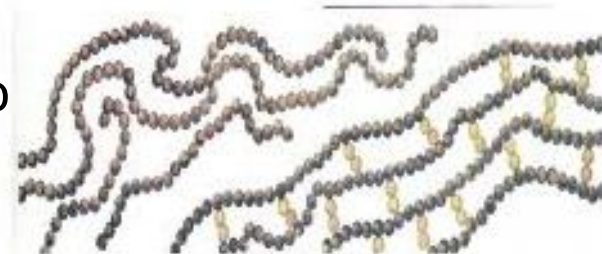
По происхождению высокомолекулярные соединения делят на:

- 1) **природные**, или биополимеры (белки, нуклеиновые кислоты, каучук, полисахариды и др.);
- 2) **синтетические** (полиэтилен, полистирол, капрон и др.).

В зависимости от строения различают:

- 1) **линейные ВМС** - открытая, линейная, цепь (каучук натуральный) или вытянутая в линию последовательность циклов (целлюлоза);
- 2) **разветвленные ВМС** - линейная цепь с ответвлениями (амилопектин, гликоген);
- 3) **сетчатые ВМС** - трехмерные сетки, образованные отрезками ВМС цепного строения (отвержденные феноло-альдегидные смолы, вулканизованный каучук (резина)).

СТРОЕНИЕ КАЧУКА



СТРОЕНИЕ РЕЗИНЫ



Амилопектин



Гликоген

Особенности строения полимеров

Отметим две особенности:

1. Существование двух типов связи:

- химические связи;

- Ван-дер-Ваальсовы
макромолекулы

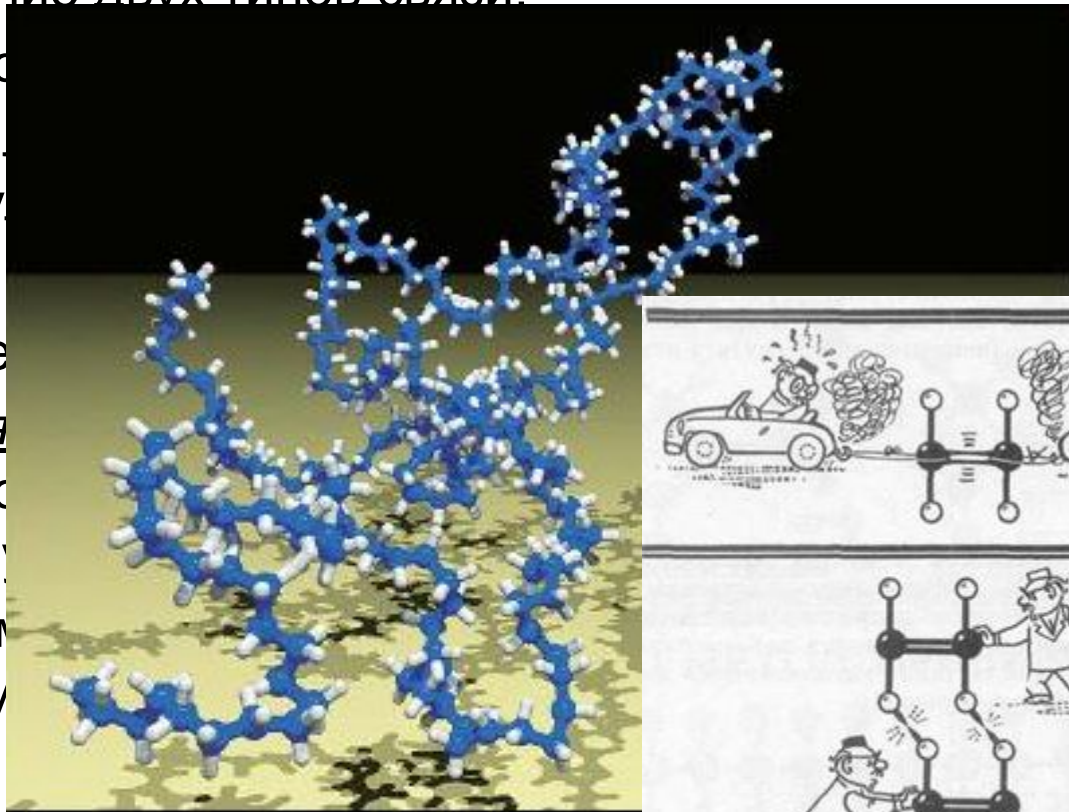
Способствует

2. Гибкость цепи

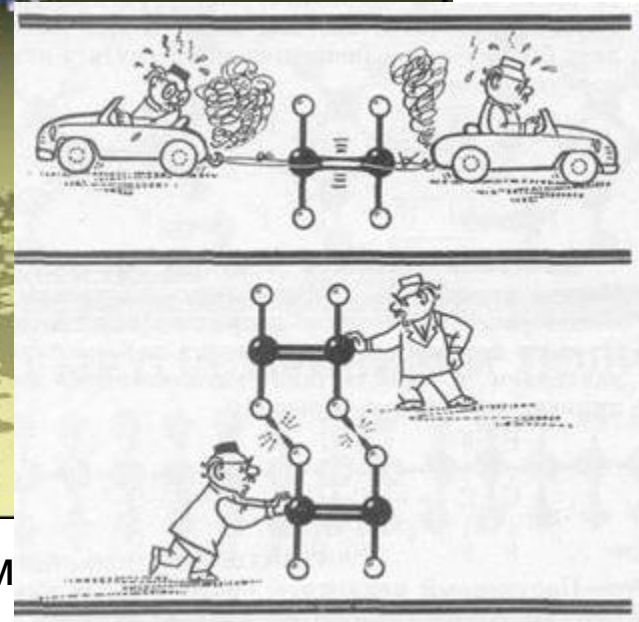
Конформация

формы макро-
звеньев вокруг

В результате м
клубка, глобу



еги;



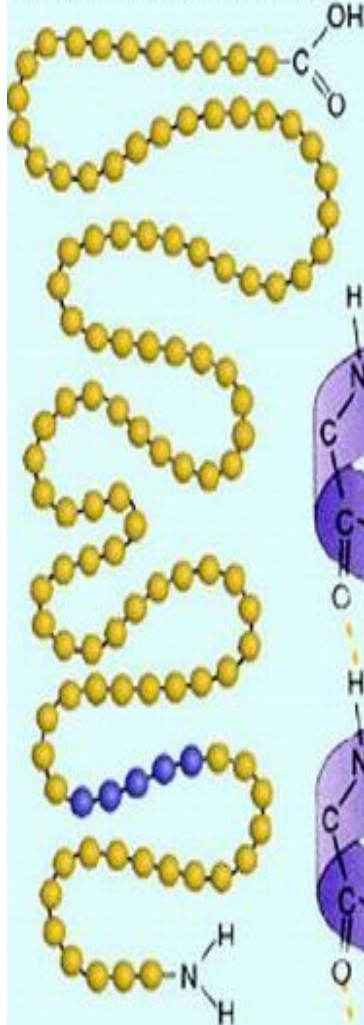
е

Две конформации одной и той же полим

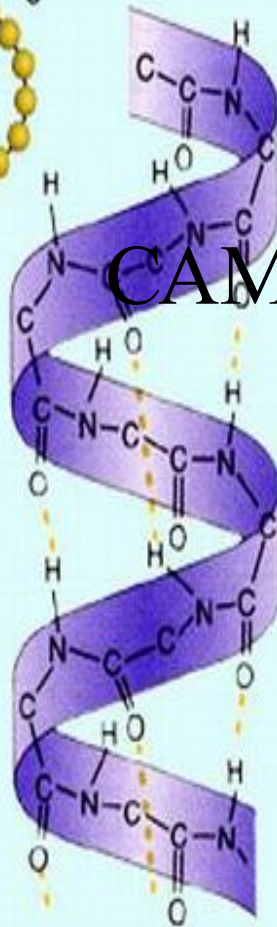
ла

Строение белковой молекулы

Первичная структура
(цепочка аминокислот)



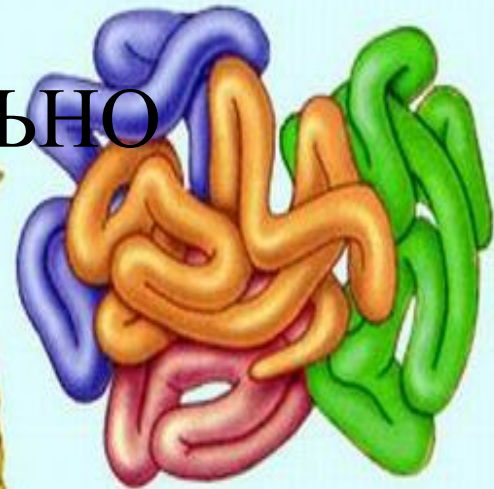
Вторичная структура
(α -спираль)



Третичная структура



Четвертичная структура
(соединение нескольких
полипептидных цепей в
единую структуру)



САМОСТОЯТЕЛЬНО



СВОЙСТВА ВМС

- 1.** Набухание и растворение.
- 2.** Осмотическое давление.
- 3.** Вязкость.

1. НАБУХАНИЕ И РАСТВОРЕНИЕ ВМС

Набухание – увеличение объема и массы полимера при контакте с растворителем.

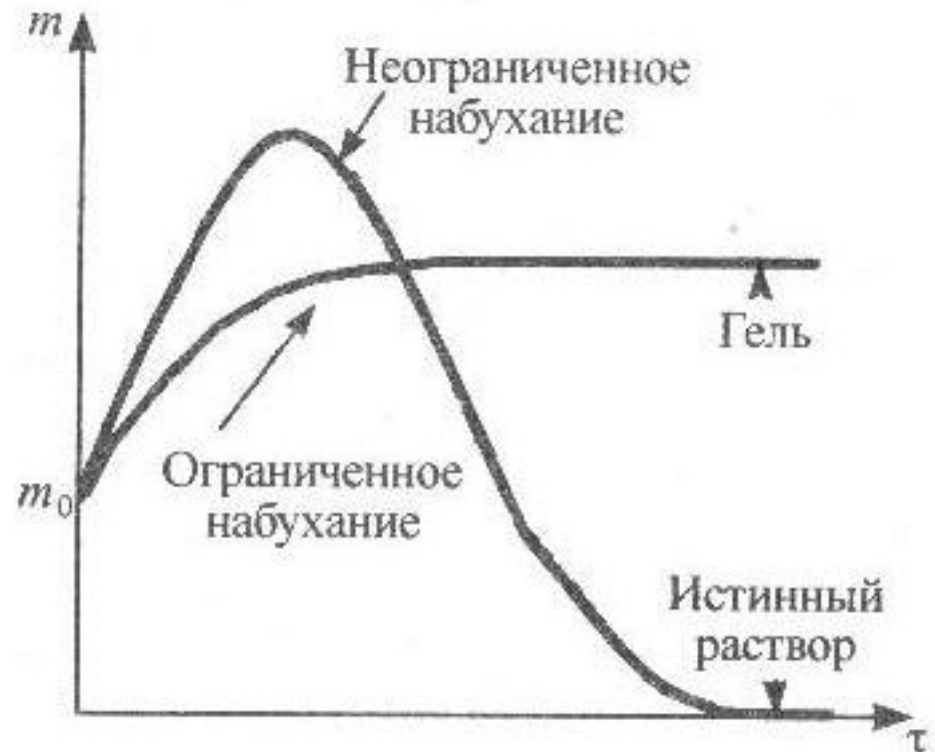
Количественной мерой является **степень набухания (α)**:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100\%$$

или

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0} \cdot 100\%$$

Набухание может быть ограниченным (достигая предельных значений) и неограниченным (растворение).



Факторы, влияющие на набухание

1. Природа полимера и растворителя. *Полярные полимеры набухают в полярных жидкостях, неполярные — в неполярных.*

2. Набухание
измельчен

**Глина и вода
(реакционноспособные почвы)**

ени



3. «Возраста полимера». *Чем моложе полимер, тем больше набухание.*

Глина увлажняется,
становится липкой и
набухает

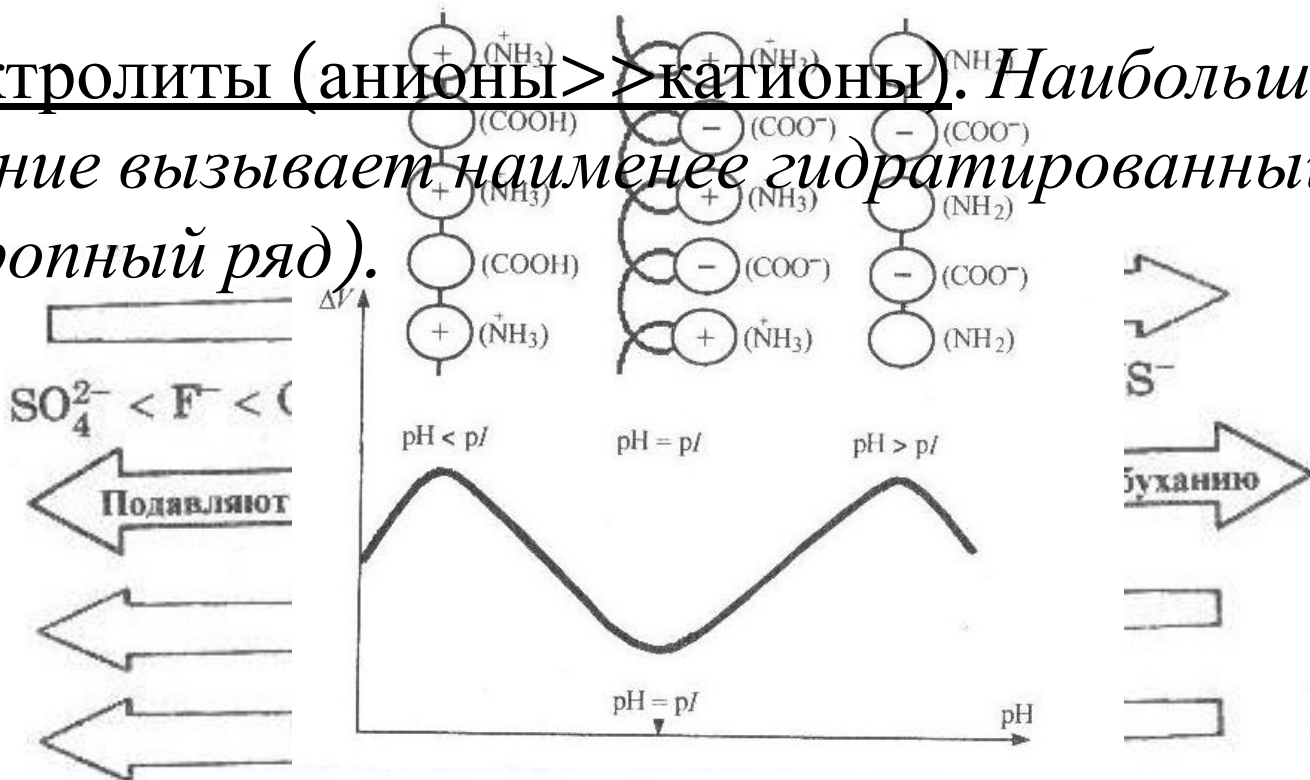
является с

водой

Факторы, влияющие на набухание

4. pH среды. Чем сильнее pH среды отклоняется от изоэлектрической точки (ИЭТ), тем больше будут гидратироваться заряженные частицы и тем больше будет идти набухание.

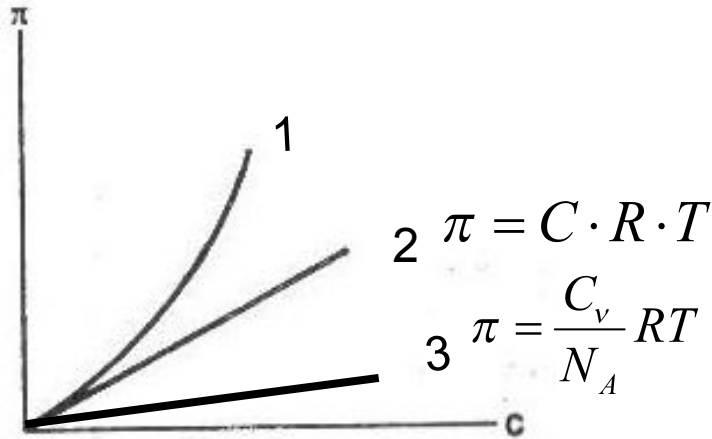
5. Электролиты (анионы >> катионы). Наибольшее набухание вызывает наименее гидратированный ион (лиотропный ряд).



Биологическое значение процессов набухания

- а/ сильное набухание коллоидов в период утробной жизни младенца и у детей младшего возраста обеспечивает интенсивный обмен веществ;
- б/ прорастание семян, рост и развитие растений связаны с набуханием;
- в/ начальный акт пищеварения — набухание;
- г/ регенерация тканей;
- д/ воспаление;
- е/ регуляция водного баланса внутри и вне клетки и др.

2. ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ растворов ВМС



2 $\pi = C \cdot R \cdot T$
 3 $\pi = \frac{C_v}{N_A} RT$

Экспериментальное π для растворов ВМС значительно превышает вычисленное по закону Вант-Гоффа, т.к. макромолекула из-за больших размеров и гибкости ведет себя как несколько молекул меньшего размера.

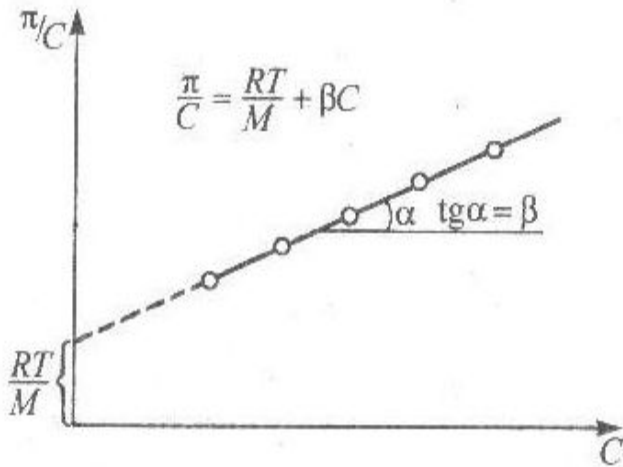
Зависимость осмотического давления от концентрации: 1- ВМС; 2-неэлектролита; 3-золя

Для расчета π растворов ВМС используется **уравнение Галлера:**

$$\pi = \frac{RT}{M} C + \beta C^2$$

где C - концентрация ВМС, M - его молярная масса, β – коэффициент, учитывающий гибкость и форму ВМС.

Нахождение средней молекулярной массы полимера и коэффициента β возможно с помощью графической зависимости π/c от C .



ОНКОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ

В сл
неэл
КОМ
ОСМ
бел
тп(к
С



система он(кровь), содержащих
и белки, каждый из этих
(«почечные» или «голодные»)
вклад в суммарное
ад, обусловленный наличием



кПа (0,5%)
нениям.



Роль онкот



МЕМБРАННОЕ РАВНОВЕСИЕ ДОННАНА

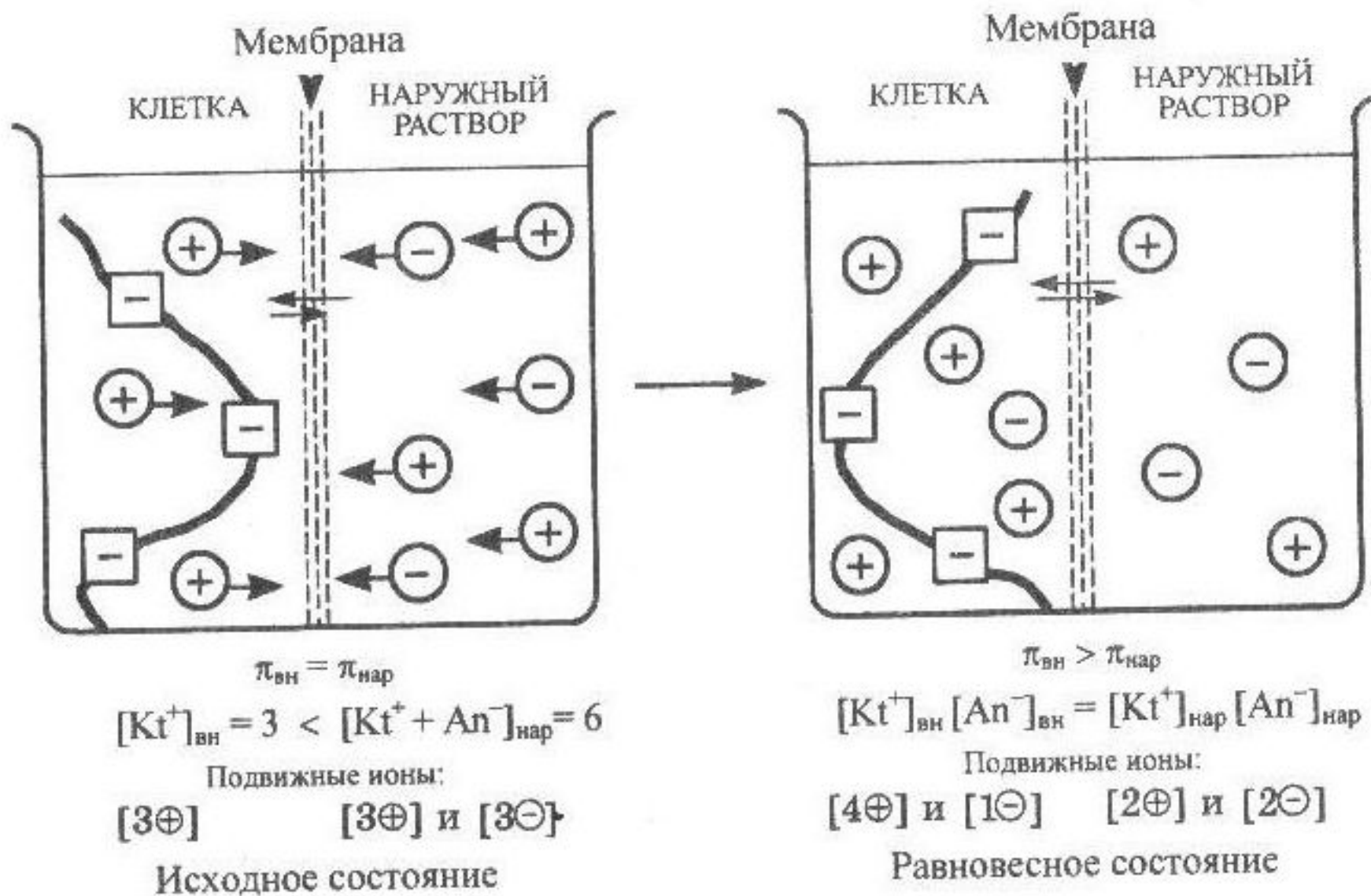
Наличие в клетке ионов белков, которые, в отличие от ионов обычных электролитов, не могут диффундировать сквозь мембрану, приводит к установлению *мембранного равновесия Доннана*.



Фредерик Доннан
1870-1956

Мембранным равновесием Доннана называют равновесие, устанавливающееся в системе растворов, разделенных мембраной, непроницаемой хотя бы для одного вида ионов, присутствующих в системе. Условием этого равновесия является равенство произведения концентраций подвижных ионов по обе стороны мембраны.

МЕМБРАННОЕ РАВНОВЕСИЕ ДОННАНА

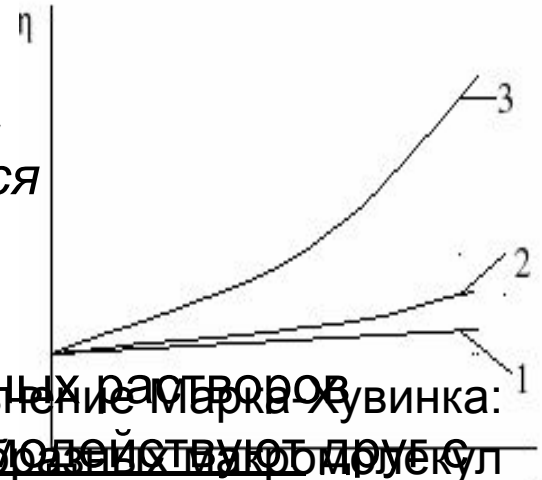


3. ВЯЗКОСТЬ ВМС

Вязкость – мера сопротивления среды движению.

Зависит от:

1. Концентрации полимера. *Высокая вязкость, даже при низкой концентрации, объясняется наличием гибких макромолекул увеличивающих силу трения между слоями.*



Для характеристики вязкости очень разбавленных растворов для гибких полимерных молекул применяется уравнение Марка-Хувинка: $[\eta] = K M^{\alpha}$, где $[\eta]$ – вязкость, M – молекулярная масса, K – константа, зависящая от природы полимера, α – степень свертывания и гибкости цепи. Данное уравнение применимо для жестких и полужестких молекул друг с другом, Штаудингером предложено следующее уравнение:

$$\eta_{уд} = \frac{\eta - \eta_0}{C} = K M^{\alpha}$$

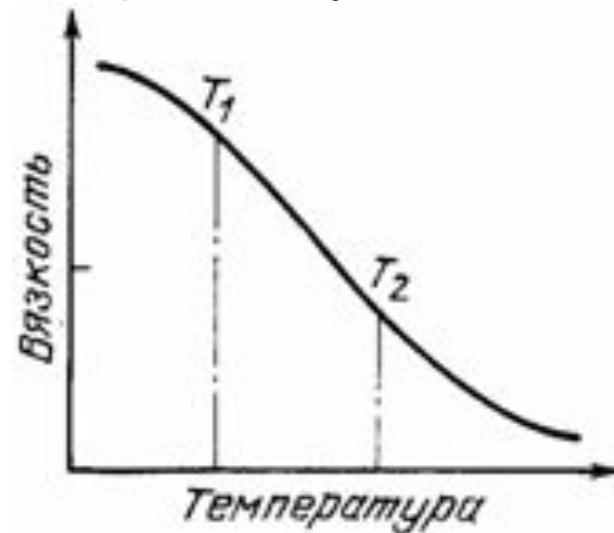
Зависимость вязкости раствора от его концентрации:

где α – степень свертывания и гибкости цепи; $\eta_{уд}$ – для раствора низкомолекулярного вещества; 2 – для раствора полимера.

где η , η_0 – вязкость раствора и растворителя соответственно; $\eta_{уд}$ – удельная вязкость раствора; K – константа, зависящая от природы полимера, M – молекулярная масса полимера; C – концентрация раствора. На этой зависимости основан один из методов определения молекулярной массы полимеров.

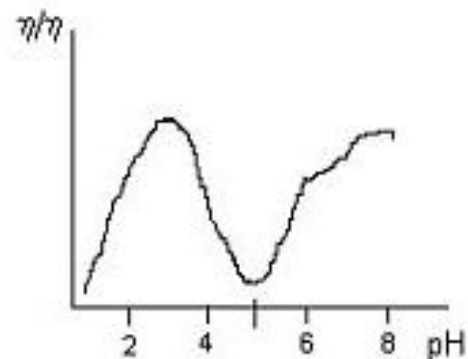
2. Природы растворителя. Чем лучше полимер растворяется в данном растворителе, тем более вытянуты макромолекулы и тем больше вязкость раствора.

3. Температуры. Повышение температуры увеличивает интенсивность молекулярного движения, препятствует образованию ассоциатов и структур и, следовательно, снижает вязкость растворов полимеров.



4. Время. Со временем происходит структурирование полимера, что приводит к увеличению вязкости

5. pH. Наименьшая вязкость в области изоэлектрической точки белка, т.к. молекулы свернуты в плотные клубки.



Нарушение устойчивости растворов ВМС

Основным фактором устойчивости растворов ВМС является их высокая гидрофильность. В них гидратированы $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ – группы, пептидные связи. Для данных растворов не характерно явление коагуляции.

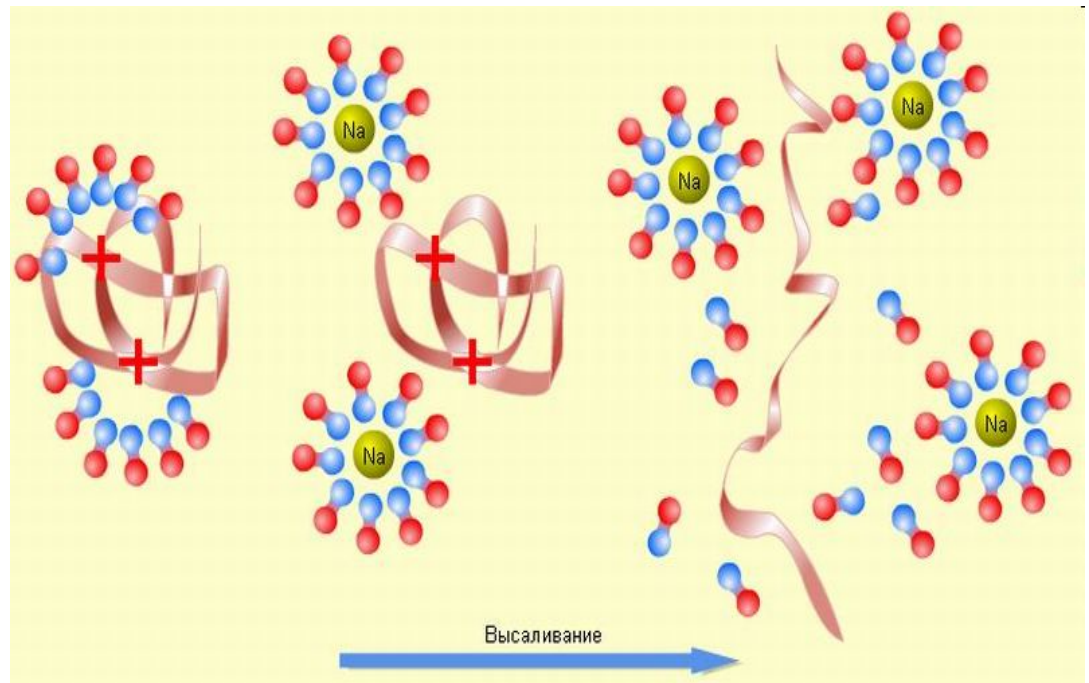
Выделить белки из раствора можно с помощью концентрированных растворов солей – **высаливание**.

Лиотропные ряды по влиянию ионов на набухание ВМС имеют обратную последовательность по высаливанию.

Лиофильность понижается и при добавлении растворителя, в котором полимер хуже растворим.

Например, этанол, метанол и ацетон высаливают желатин, белки из воды.

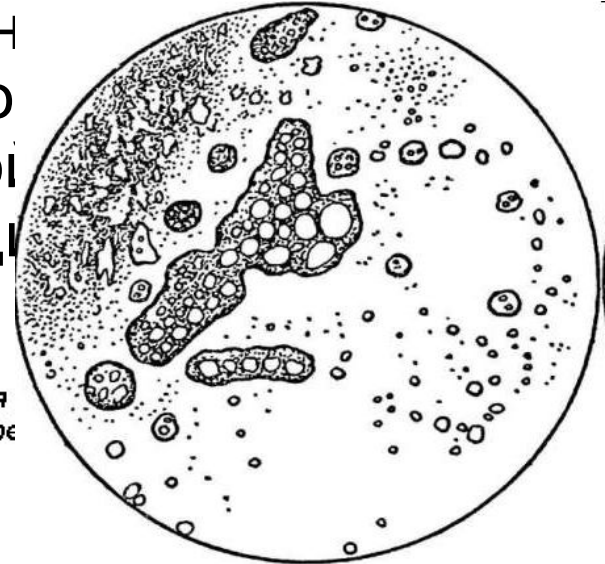
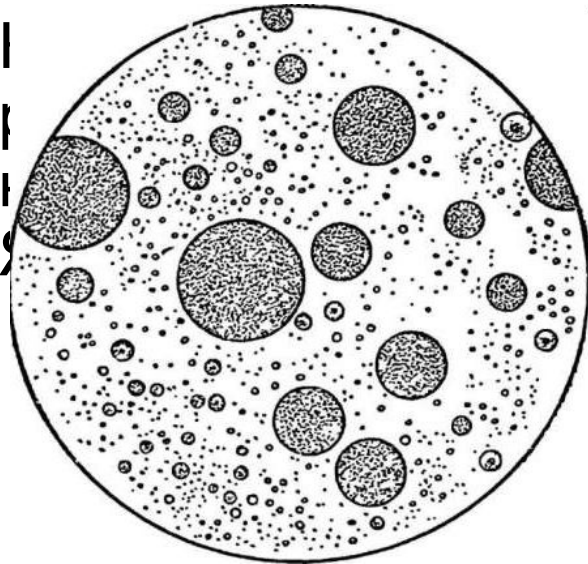
Механизм процесса высаливания



Осаждение белков проводится в мягких условиях без нарушения их нативной природы. После промывки от электролитов белки могут быть снова переведены в растворенное состояние.

КОАЦЕРВАЦИЯ

при нарушении
ложно образ
, обогащенно
я – коацерваци



водная
коацерват

молекулы
белка

Коацерватные капельки под
микроскопом.

Вырастая, коацерваты образуют
более сложные соединения.

По теории академика А.И. Опариным, с образованием
коацерватов связан процесс зарождения жизни.

В экспериментах их используют как модель клетки и ее
отдельных структур.

молекулы
белка в
растворе

сближение молекул
белка с потерей воды

образование
коацерватной
капли

A laboratory flask is being filled with a red liquid from a test tube. The background is a solid green color with a subtle pattern of white chevrons at the bottom. The text is centered over the flask.

Структурообразование в растворах ВМС

К явлениям нарушения устойчивости коллоидов и полимеров относят и протекающие в них процессы структурообразования.

Для наименования структурированных систем приняты термины *гель* и *студень*.

Понятие ***гель*** и ***гелеобразование*** относят к переходу лиофобных ДС (золей, суспензий) в вязкодисперсное состояние.

Переход растворов полимеров (ВМС) к нетекучей эластичной форме обозначают понятием ***студень*** и ***студнеобразование***.

Разнятся эти понятия только по природе компонентов, но близки по механизму образования и свойствам. В последнее время их не разделяют и отдают предпочтение термину *гель* (от лат *gelo*-застываю).

При органиченном набухании ВМС или частичном испарении растворителя раствор ВМС теряет текучесть и превращается в студень (гель).

Студень (гель) – связнодисперсная система, содержащая сплошную пространственную сетку из частиц полимера (ДФ), в ячейках которой заключен растворитель.



Студнеобразование напоминает процесс коагуляции, но при коагуляции ДСи разделяется на две фазы – ДС и ДФ. При студнеобразовании (геле-) разделение не происходит. Растворитель остается в системе, а концентрация во всех частях студня (геля) остается неизменной.

Процессу способствует: повышение концентрации ВМС (ДФ), понижение температуры, изменение рН среды (лучше в ИЭТ), введение электролитов (действие противоположно их влиянию на набухание).

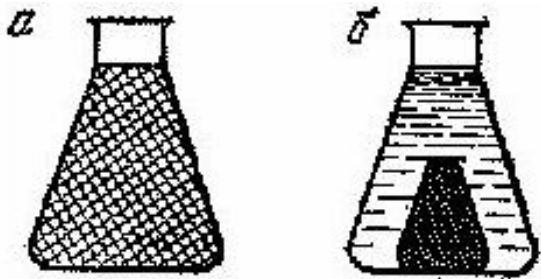
СВОЙСТВА ГЕЛЕЙ

Многие студни (гели) под влиянием механических воздействий могут разжижаться и самопроизвольно восстанавливать свои свойства в состоянии покоя – **тиксотропия**.

Например, при сотрясении мозга и последующем восстановлении его структур или встряхивание кефира, кетчупа в бутылке.



Для студней (гелей) характерно старение во времени – **синерезис**. Уплотнение пространственной сетки студня за счет выдавливания части воды; при этом он уменьшается в объеме, но сохраняет исходную форму. Необратимый процесс.



Явление синерезиса: а-гель до синерезиса; б- разделение геля на две фазы.

Например, процесс старения (мясо старых животных плотнее, а кости тоньше, чем у молодых); очерствение хлеба; «отмокание» мармелада, желе, фруктовых джемов.

Денатурация

Денатурация – разрушение природной (нативной) конформации макромолекулы белка под внешним воздействием.

Подробно разбирается на лабораторных занятиях

