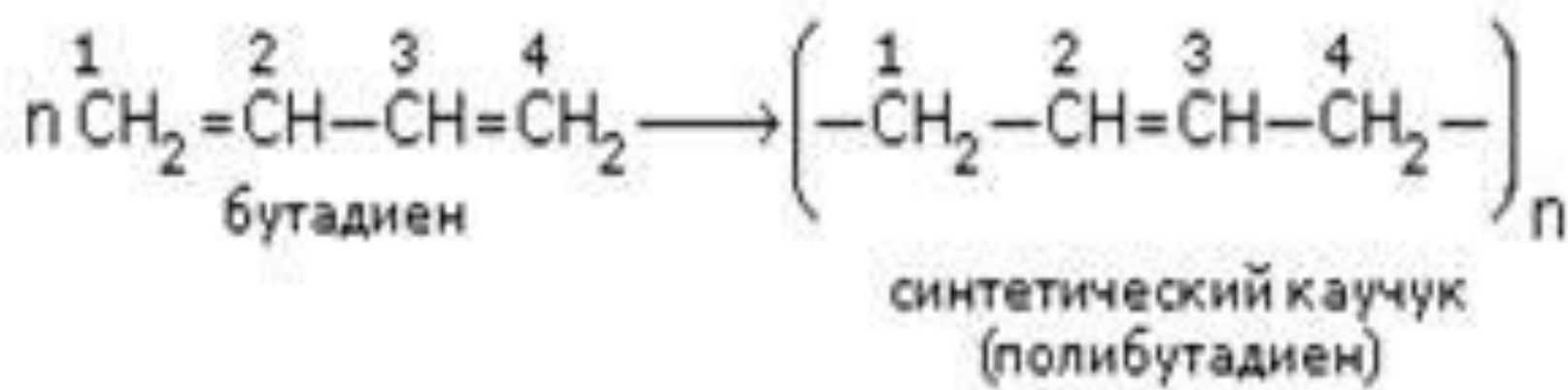
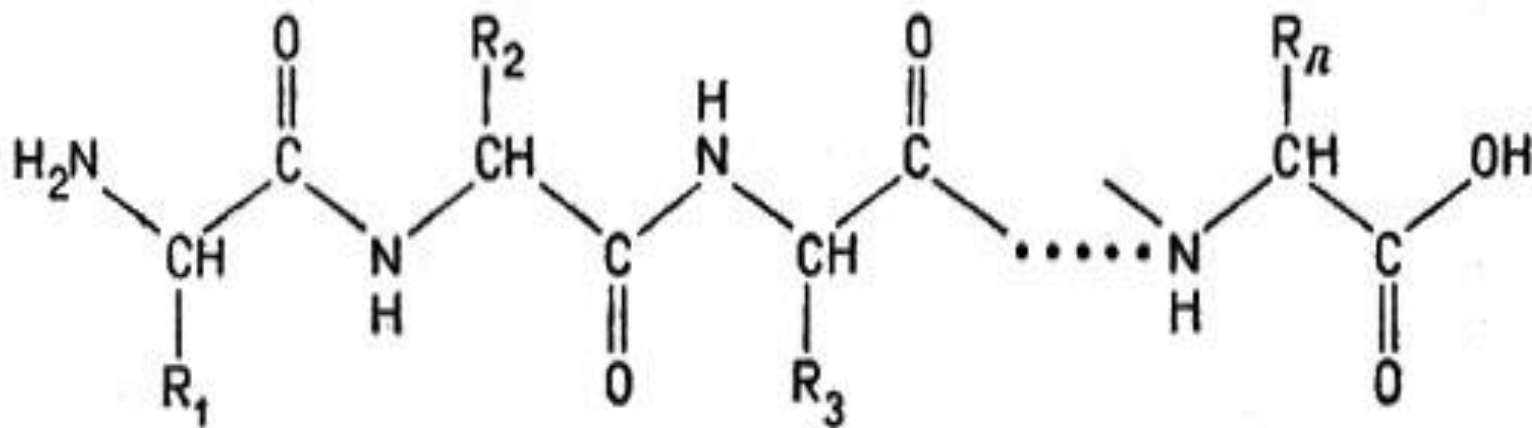


Высокомолекулярные соединения (ВМС) (гидрофильные золи)

- Высокомолекулярные соединения (ВМС)-макромолекулы с молекулярной массой от нескольких тысяч до нескольких миллионов.
- ПОЛИМЕРЫ, образующиеся в результате реакций полимеризации или поликонденсации небольших молекул (мономеров)



полипептид

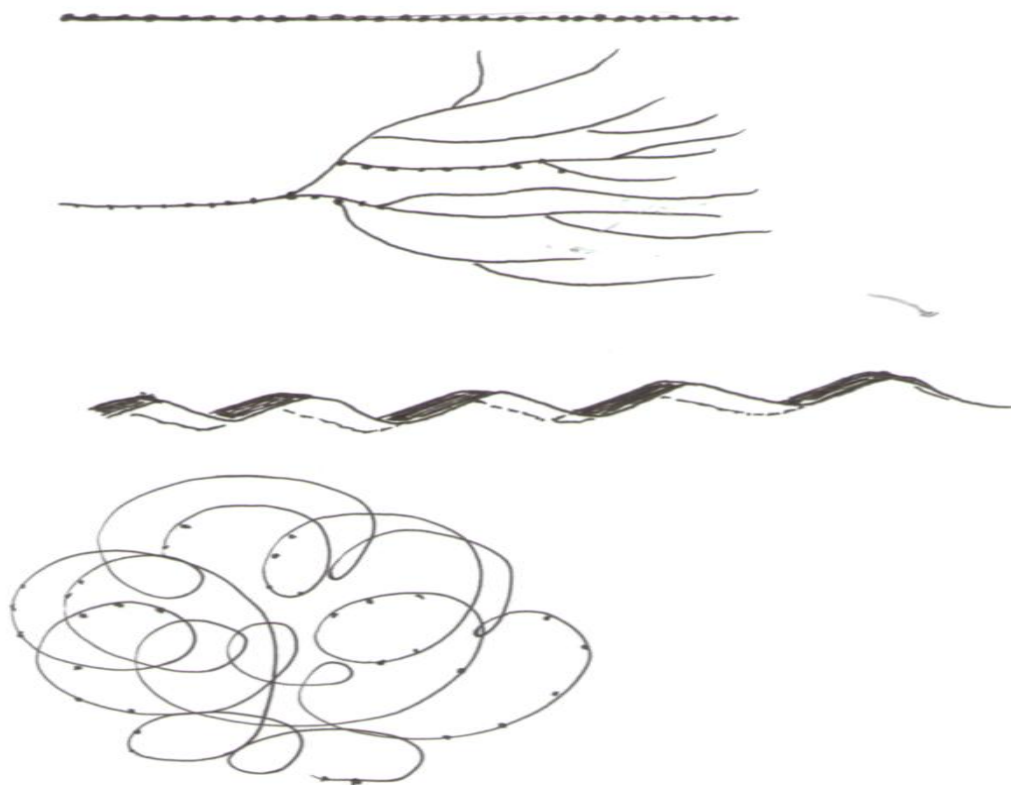


- Аминокислоты
- Непредельный углеводороды
- Некоторые эфиры
- Непредельные кислоты

Структуры макромолекул

- Линейная (полиэтилен)
- Разветвленная (амилопектин)
- Спиральная (альбумин)
- Складчатая (бета-кератин)

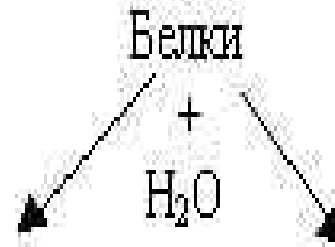
Структуры макромолекул





глобулярная — правозакрученная спираль (α -спираль), которая изогнута таким образом, что в пространстве образуется некая сфера — глобула. Белки хорошо растворимы в воде и солевых растворах, они - гидрофильны

фибриллярная - β -структура.
Биополимеры, обладающие такой
структурой легко представить в виде
складчатого листа, они имеют
волокнистое строение и не растворимы
в воде, т.е. гидрофобны



Растворимые
глобулярные

(«globules» от лат. «шарик»)

Белок яйца – альбумин

Белок молока – казеин

Нерастворимые
фибрилярные

(«fibrilla» от лат. «волоконце, нить»)

кератин (волос, ногти, перья)

коллаген (мускулы, сухожилия)

Фиброин – шелк

Некоторые белки + $H_2O \rightarrow$ коллоидные растворы

Свойства растворов ВМС

Свойства растворов ВМС, характерные для истинных растворов:

- гомогенность;
- термодинамическая устойчивость;
- самопроизвольность образования (растворяются в определенных жидкостях, не требуя стабилизаторов);
- обратимость коагуляции

Свойства растворов ВМС

Аналогичные коллоидным растворам

- Одинаковый размер частиц
- Небольшая скорость диффузии
- Диализ
- Эффект Фарадея-Тиндаля
- Коагуляция под действием внешних факторов
- Электрофорез и электроосмос

Свойства растворов ВМС

- специфические
- более высокая вязкость;
- набухание;
- способность к желатинированию (гелеобразованию)

Осмотическое давление в растворах ВМС

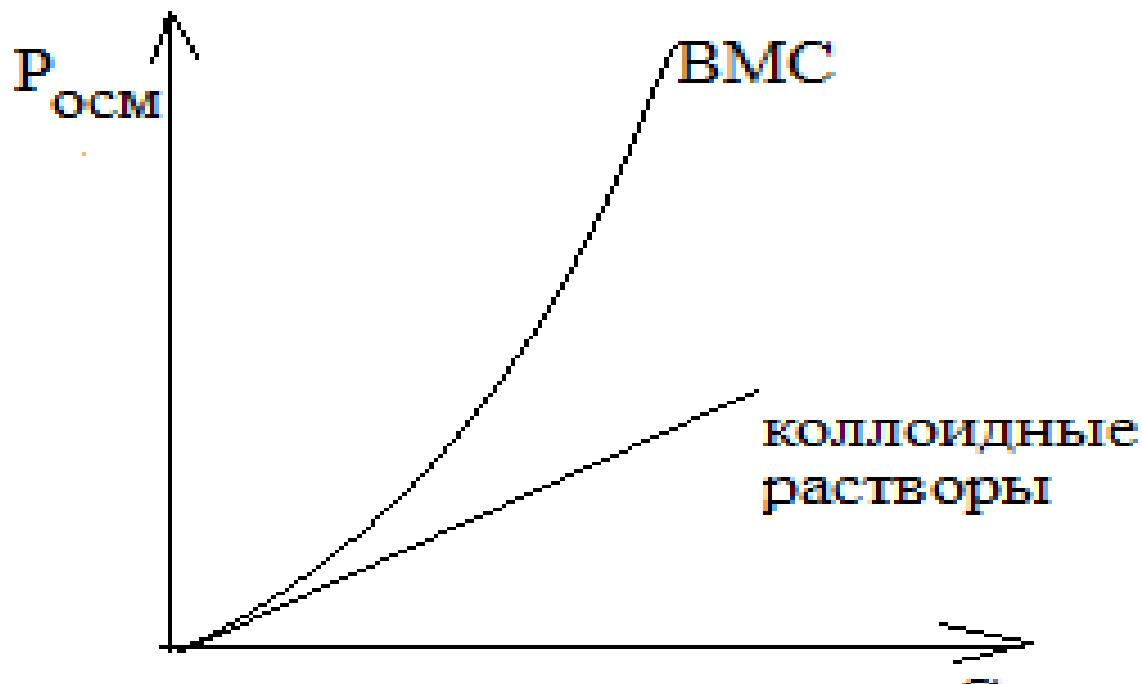
Закон Вант-Гоффа

$$P_{\text{осм}} = C_{\text{м}} * R * T$$

$C_{\text{м}}$ – молярная концентрация раствора,

R – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/моль * К ; 0,082 л*атм/моль*К),

T – абсолютная температура, (К).



Определяется по уравнению

$$P_{осм} = CRT / M + bc^2 \quad (\text{уравнение Галлера})$$

M - молярная масса,

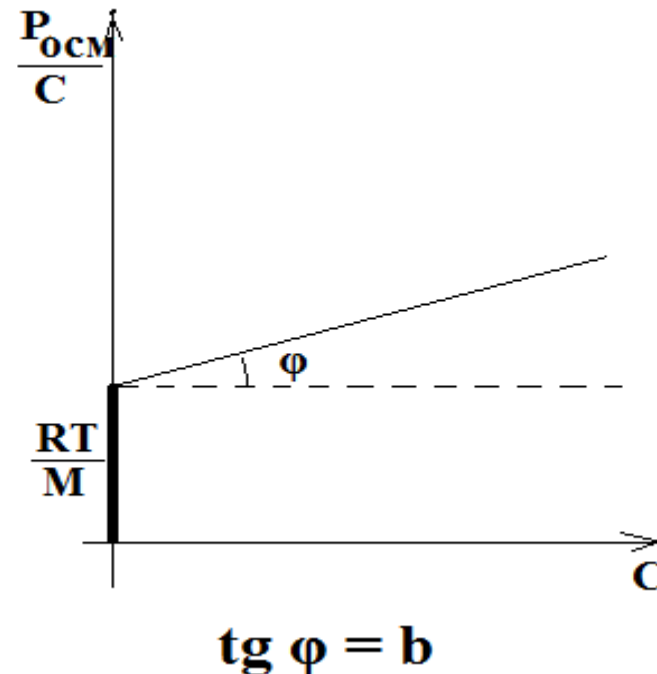
C – весовая концентрация ВМС (г/л),

b - величина, зависящая от природы растворителя.

Определение молекулярной массы ВМС с помощью уравнения Галлера

$$P_{\text{осм}} / C = f(C)$$

$$P_{\text{осм}} / C = RT / M + bC$$



**Осмотическое давление в биологических
жидкостях влияет на:**

**распределение в тканях организма воды,
солей, питательных веществ.**

**Зависит от концентрации как
низкомолекулярных веществ, так и ВМС,
белков.**

Осмотическое давление крови, которое обусловлено наличием высокомолекулярных соединений, называется *онкотическим*, его величина составляет $\approx 0,04$ атм. Общее осмотическое давление крови $7,7 \pm 8,1$ атм.

Вязкость растворов ВМС

Вязкость растворов ВМС выше, чем у истинных и большей части коллоидных растворов. Определяют вязкость вискозиметрическим методом.

Относительная и удельная вязкости

Различают относительную и удельную вязкости (η – «эта») растворов

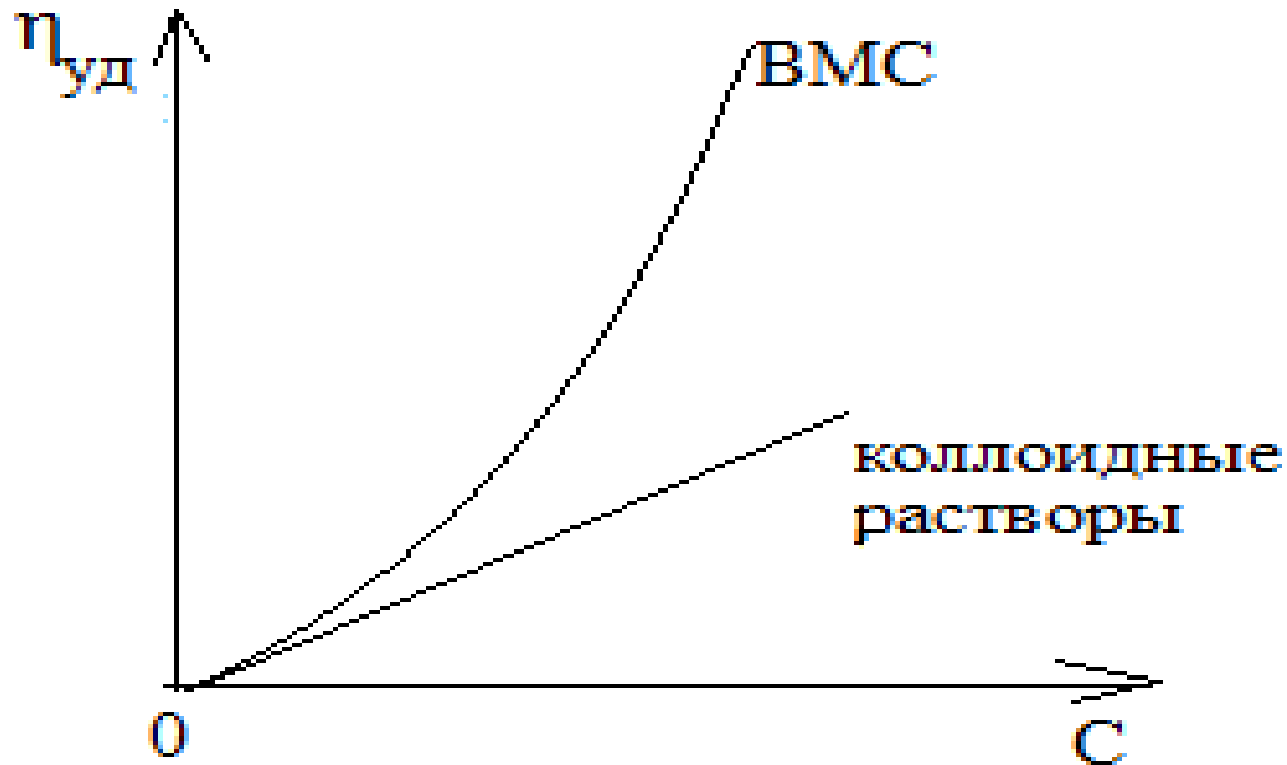
$$\eta_{отн} = \frac{\eta_{раствора}}{\eta_{растворителя}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0}$$

- t - время истечения раствора из вискозиметра
- t_0 - время истечения из вискозиметра того же объема растворителя.

Вязкость растворов зависит от

- **формы молекул:** для растворов с асимметрической формой молекул вязкость выше;
- **температуры:** чем выше температура, тем ниже вязкость;
- **концентрации:** чем больше концентрация ВМС, тем вязкость больше;
- **давления:** с увеличением давления вязкость увеличивается

Зависимость удельной вязкости раствора от концентрации



Удельная вязкость

Удельная вязкость показывает относительное повышение вязкости раствора по отношению к вязкости растворителя:

$$\eta_{уд} = \frac{\eta_{раствора} - \eta_{растворителя}}{\eta_{растворителя}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$$

- Удельная вязкость ВМС не прямо пропорциональна концентрации

Уравнение Штаудингера:

Удельная вязкость зависит и от молярной массы, в соответствии с уравнением Штаудингера:

$$\eta_{уд} = k C M ,$$

- C – весовая концентрация, (г/л)
- k – постоянная, зависящая от природы полимера.

Желатинирование

Желатинирование - процесс превращения раствора ВМС в студень или гель.

Макромолекулы связываются между собой, переплетаются, образуя рыхлую сетку, промежутки которой заполняет растворитель. В результате этого система теряет текучесть и превращается в гель.

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



На процесс желатинирования влияет

- **форма молекул:** для растворов с асимметрической формой молекул желатинируются при более низких концентрациях;
- **температура:** понижение температуры способствует желатинированию

- **концентрация:** повышение концентрации усиливает желатинирование;
- **кислотности** растворов (pH): наибольшая при pH, соответствующему изоэлектрическому состоянию

Набухание

Набухание - процесс увеличения массы и объёма полимера за счёт избирательного по-глощения растворителя. Процесс набухания характеризуется степенью набухания i .

Механизм

- 2 процесса:
- Гидратация (идет без заметного изменения объема)
- Распределение растворителя в полимере (сопровождается значительным увеличением объема и массы полимера)

$$i = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100\%$$

m – масса ВМС после набухания;

m_0 - масса сухого ВМС.

Степень набухания численно равна количеству граммов жидкости, поглощенной 1г сухого ВМС

На процесс набухания влияют:

- Температура: повышение способствует набуханию
- Кислотность среды, (pH):
наименьшее в ИЭТ

- Электролиты:

- ✓ Катионы не играют существенной роли

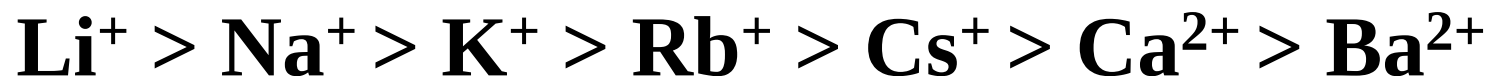
- ✓ Анионы- существенно (хорошо гидратирующиеся затрудняют набухание)

Лиотропные ряды Гофмейстера

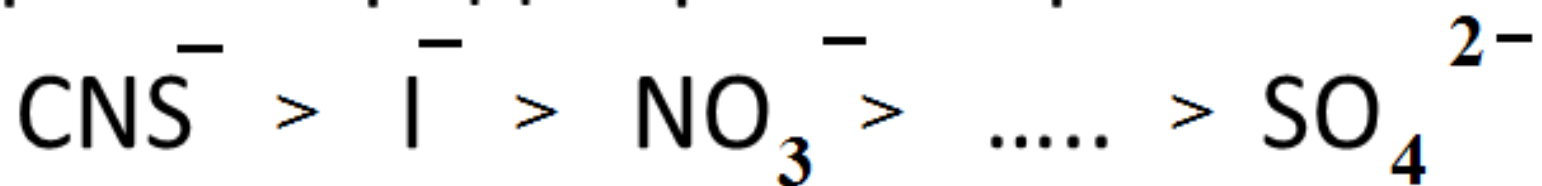
Анионы:



Катионы:



Обратный ряд Гофмейстера



уменьшение набухания

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.

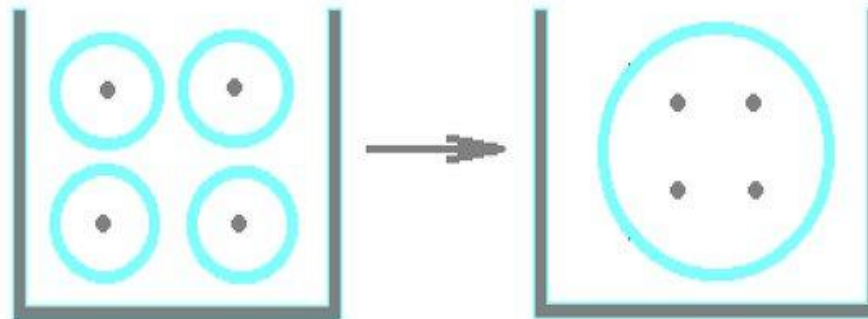
Лиофильность понижается и при добавлении растворителя, в котором полимер хуже растворим.

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

Осаждение ВМС

Растворы ВМС устойчивы и самопроизвольно не осаждаются

- Коацервация – слияние водных оболочек нескольких частиц без объединения самих частичек (используется при микрокапсулировании лекарств)
- Ультрацентрифугирование
- Высаливание – осаждение ВМС в концентрированных растворах электролитов



Высаливание

Процесс осаждения белков с помощью концентрированных растворов солей.

Для высаливания чаще всего используют соли Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, фосфаты. Наибольшее - в ИЭТ белка, что используется для ее определения.

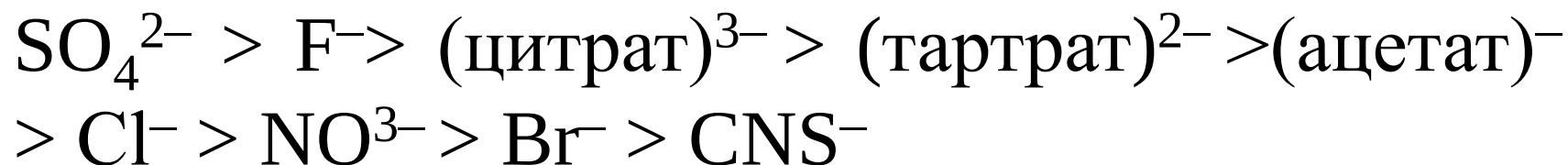
Механизм высаливания

- Заключается в понижении устойчивости растворов ВМС в концентрированных растворах электролитов.
- Малые концентрации солей - осаждение наиболее крупных, тяжелых и обладающих наименьшим зарядом.
- При повышении концентрации-осаждение более крупных и устойчивых белковых фракций.

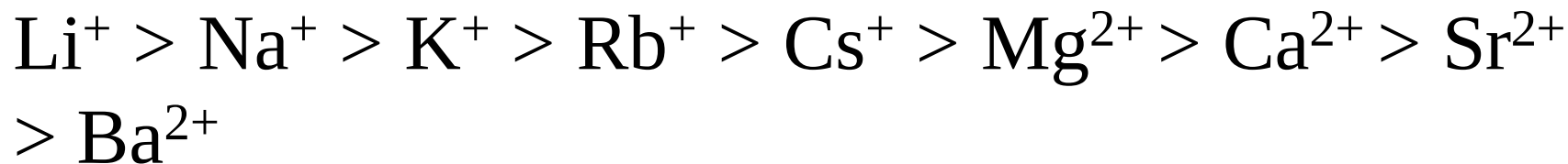
- При высаливании необходимо удалить гидратную оболочку (спиртом или ацетоном) и снять заряд электролитом. Последовательность этих действий не имеет значения. Для осаждения многих белков достаточно большой концентрации одного электролита, особенно сульфатов, которые обеспечивают снятие и заряда, и дегидратацию частицы.
- Процесс высаливания используется для приготовления некоторых лечебных сывороток и противокорревого α -глобулина, а также для разделения белков на фракции.

Высаливающее действие электролитов зависит от способности их ионов гидратироваться.

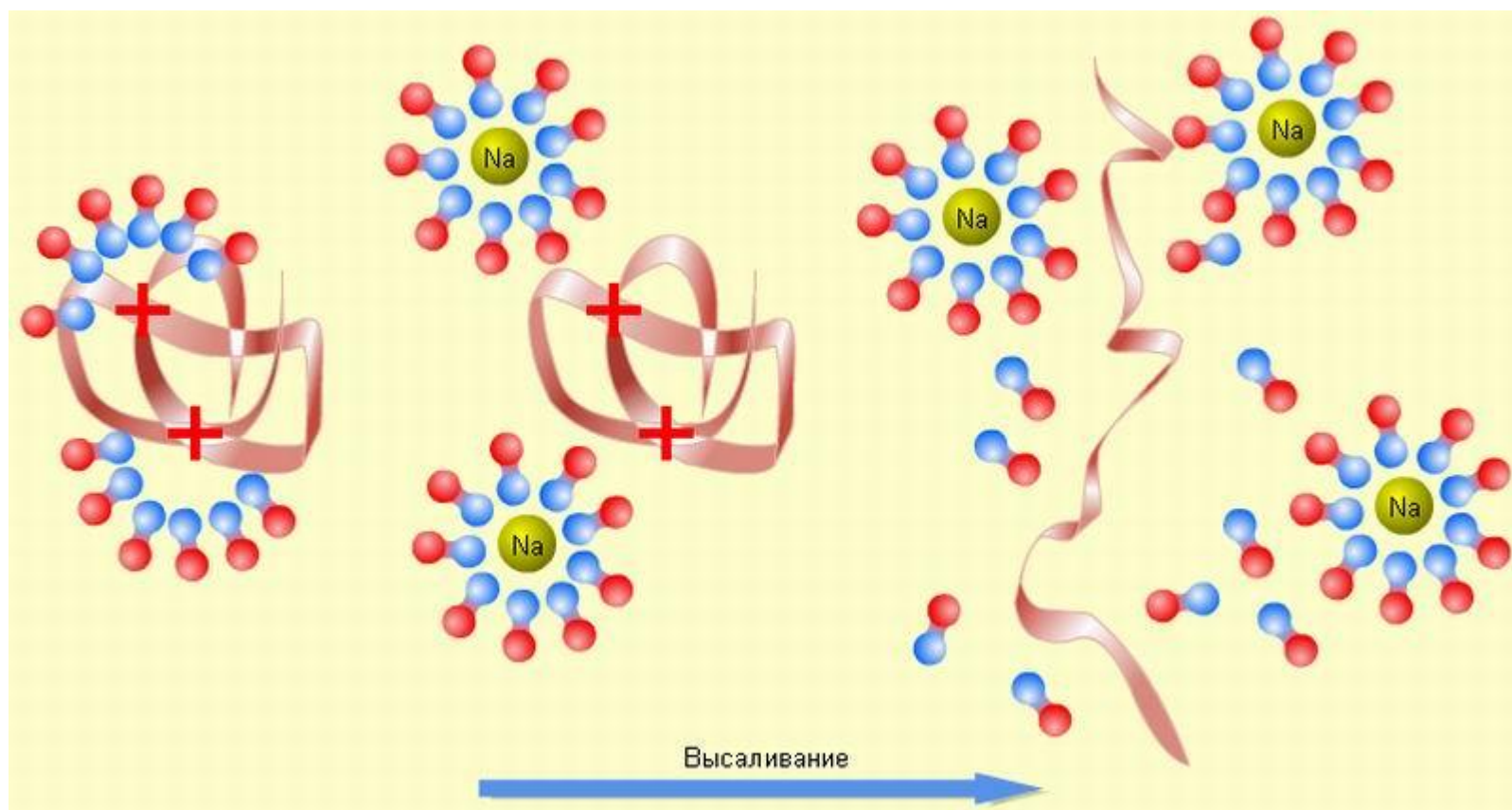
Лиотропный ряд анионов:



Лиотропный ряд катионов:



- Максимальный высаливающий эффект вызывают первые члены лиотропных рядов
- Последние члены лиотропного ряда анионов препятствуют высаливанию, поскольку адсорбируются на молекулы ВМС, принося собственную гидратную оболочку.



Порог высаливания

- Порог высаливания — минимальная концентрация электролита, при которой происходит осаждение полимера.
- Внешне процесс сходен с коагуляцией, однако требует большей концентрации электролита, не подчиняется правилу Шульце-Гарди и является обратимым процессом

2. Осаждение белков

- Обратимое (высаливание)

При обработке хлоридом натрия раствор белка выпадает в осадок (раствор становится мутным)



Факторы устойчивости ВМС

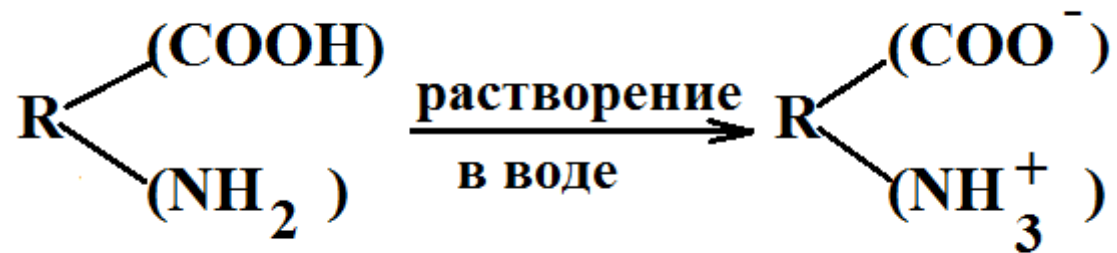
Главным фактором устойчивости является гидратная оболочка макромолекул, которая образуется за счет гидрофильных групп поверхности белка.

COOH – 4 молекулы воды, OH⁻ (гидрокси-) – 3, =C=O (карбонильная группа) – 2, пептидная связь – 2/3 всей гидратационной воды

Изоэлектрическое состояние (ИЭТ)

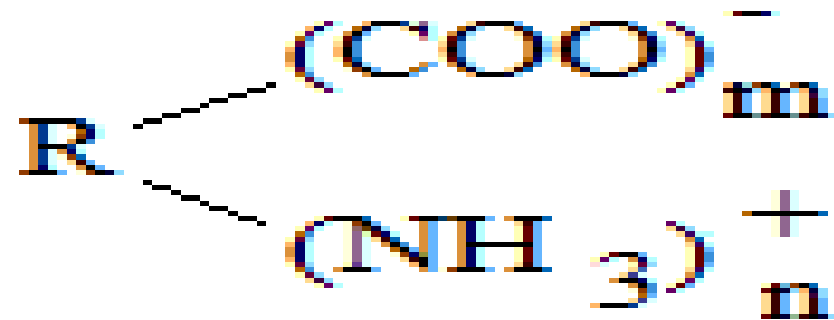
- Состояние, при котором суммарный заряд макромолекулы равен 0.
- Значение pH, соответствующее изоэлектрическому состоянию-
ИЗОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ТОЧКА

Электрический заряд



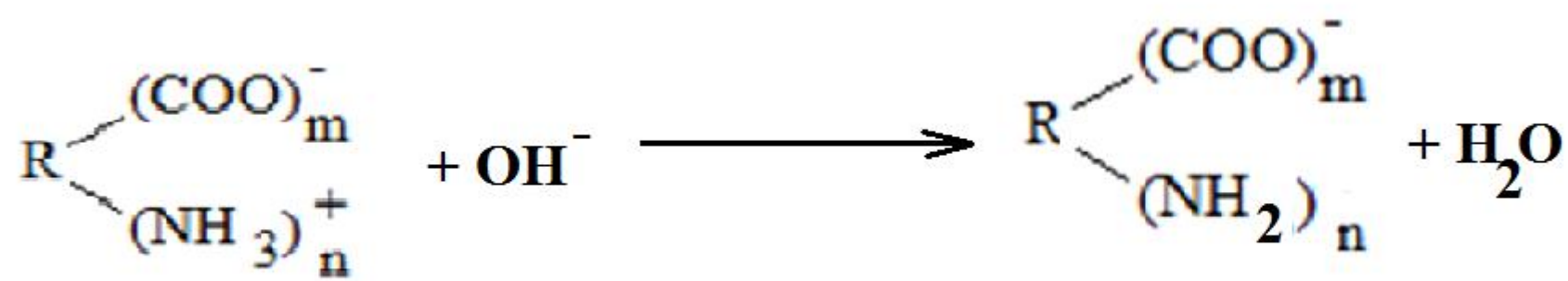
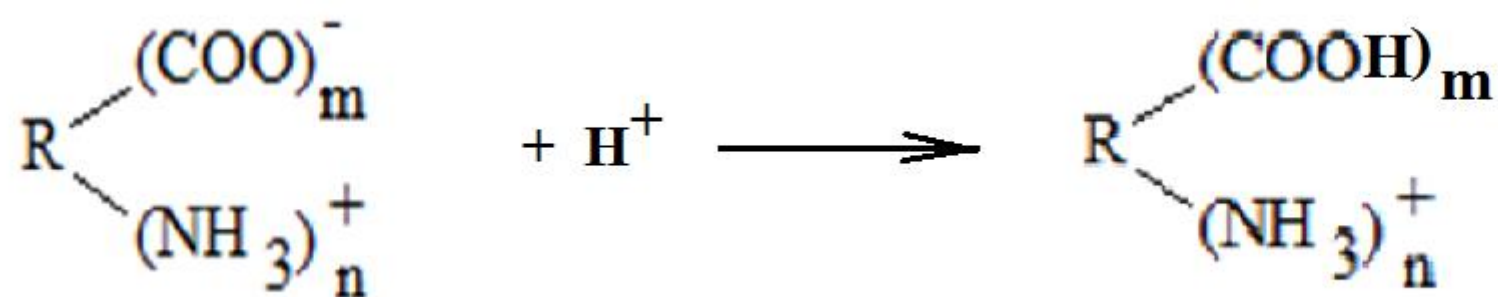
- Гидратная оболочка
макромолекулы
- Электрический заряд
макромолекулы

Изоэлектрическое состояние



Изоэлектрическое
состояние

$$\text{n} = \text{m}$$



- **В сильно кислой среде** белок ведет себя как основание, при этом диссоциация карбоксильной группы подавляется, белок заряжается положительно.
- **В щелочной среде**, наоборот, подавляется диссоциация основной группы-макромолекула заряжается отрицательно-белок ведет себя как кислота.

Методы определения изоэлектрической точки

1. По электрофоретической подвижности
2. По степени коагуляции
3. По скорости желатинирования
4. По величине набухания

По электрофоретической подвижности

- Белок подвергается электрофорезу в буферном растворе. При значении pH равном изоэлектрической точке белок — электронейтрален и перемещаться не будет

По степени коагуляции

- Наиболее выраженная коагуляция наблюдается в растворе при **рН, соответствующему изоэлектрическому состоянию**

По скорости желатинирования

- **Желатинирование** произойдет быстрее в буферном растворе, рН, которого
соответствует
изоэлектрической точке

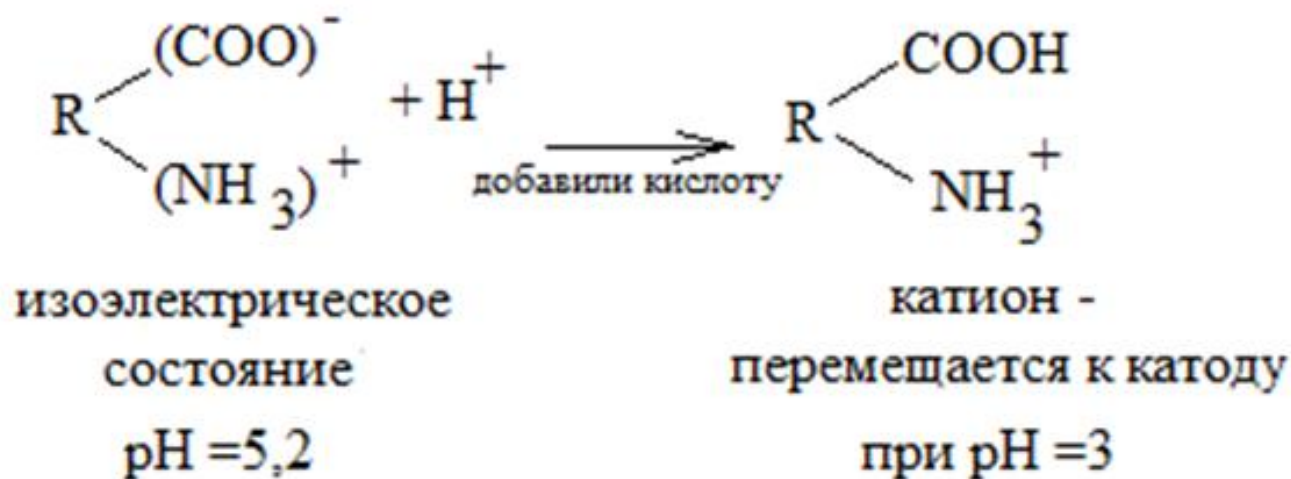
По величине набухания

- Набухание белка окажется минимальным в буферном растворе рН, которого соответствует изоэлектрической точке

Значение ВМС в медицине

- Производство полимеров для изготовления протезов(суставов, сердечных клапанов, хрусталиков)
- Использование в качестве шовного материала
- Изготовление аппаратуры для переливания крови, катетеров, медицинских трубок

К какому из электродов при электрофорезе будет двигаться макромолекула белка ИЭТ = 5,2 при pH = 3?



При каком значении **pH** раствора **3, 5** или **8** желатирование ВМС (ИЭТ = **4,75**) произойдет быстрее, а набухание медленнее?

шкала значений pH

