



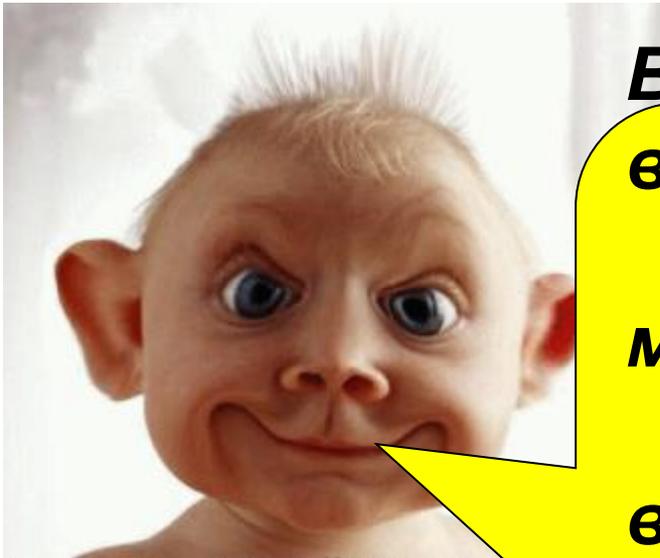
**ОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА ХИМИИ**

Свойства растворов высокомолекулярных веществ. Набухание

- 1. Основные понятия. Классификация.**
- 2. Свойства растворов.**
- 3. Набухание.**

**Лектор: Ирина Петровна Степанова,
доктор биологических наук, профессор,
зав. кафедрой химии**

Медико-биологическое значение темы



**Высокомолекулярные
вещества**

**(полимеры) (греч. πολύ- –
много;**

**μέρος – часть) – это
вещества**

**с молекулярной массой от
десяти тысяч до нескольких**

миллионов единиц.

**Размеры молекул ВМВ в вытянутом
состоянии могут достигать 1000 нм.**

Медико-биологическое значение темы

ВМВ используют как лекарственные средства (ферменты, полисахариды т.д.).



Медико-биологическое значение темы

Большие успехи достигнуты в создании сополимерных заменителей плазмы крови, противовирусных веществ, пролонгаторов лекарственных средств, противораковых препаратов.



Медико-биологическое значение темы



Бактериальная целлюлоза

Чайный гриб – симбиоз дрожжеподобного гриба *Saccharomyces ludwigii* и бактерий *Acetobacter xylinum*

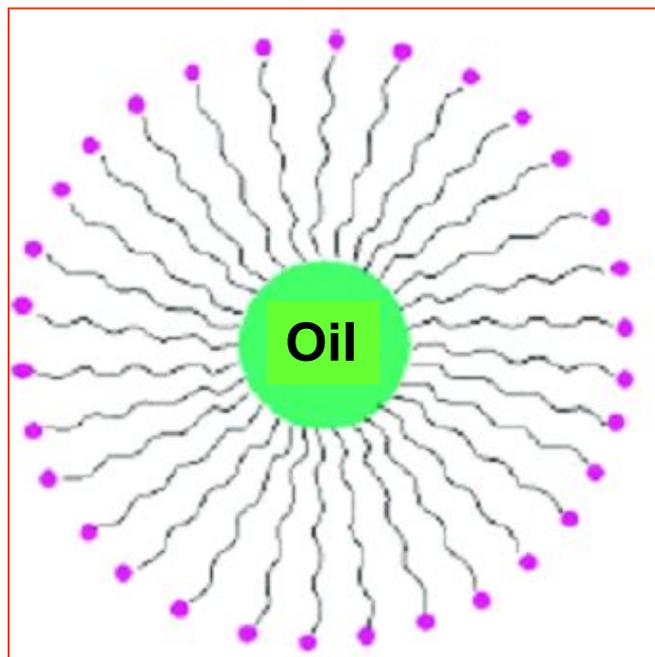
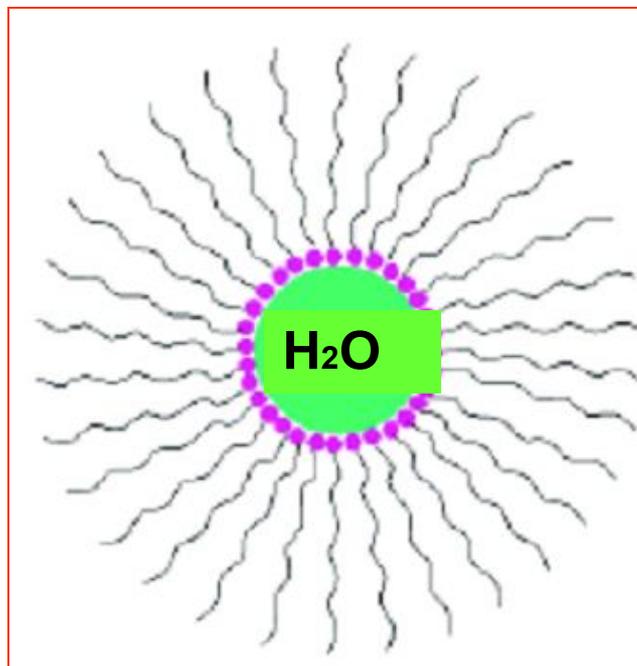
Медико-биологическое значение темы



**Плазмозаменяющий
раствор – полиглюкин
содержит частично
гидролизованный декстран,
полученный из *Leuconostoc
mesenteroides*.**

Медико-биологическое значение темы

ВМВ применяются как вспомогательные вещества при приготовлении различных лекарственных форм (эмульгаторы, стабилизаторы, солюбилизаторы).



Медико-биологическое значение темы

ВМВ применяется в качестве упаковочного материала при отпуске лекарственных препаратов, для изготовления флаконов, пленок, пробок, банок и других упаковочных материалов.



Медико-биологическое значение темы

К биополимерам относятся нуклеиновые кислоты.

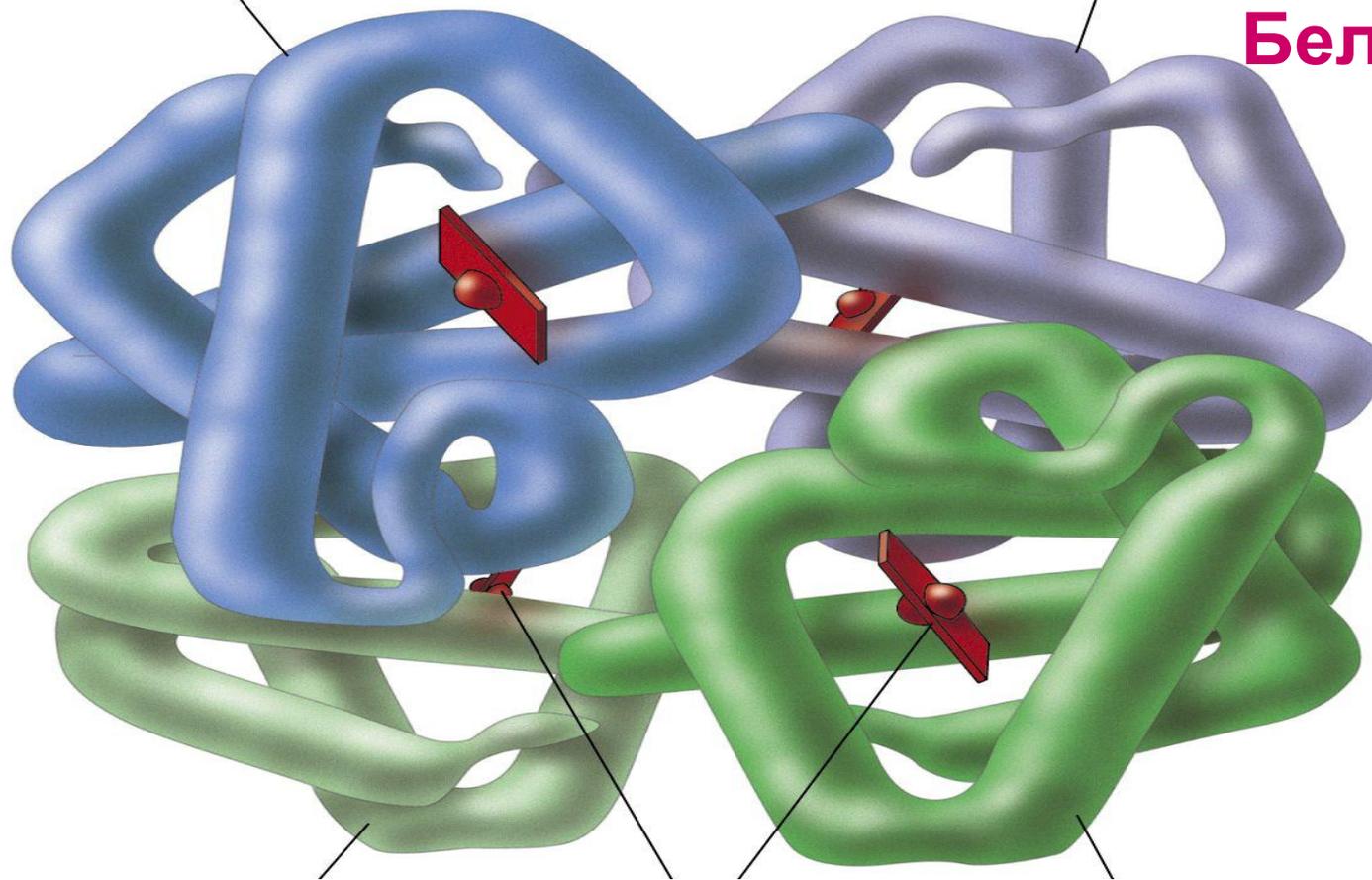


Медико-биологическое значение темы

Полипептидные
цепи

Полипептидные
цепи

Белки – это ВМВ.

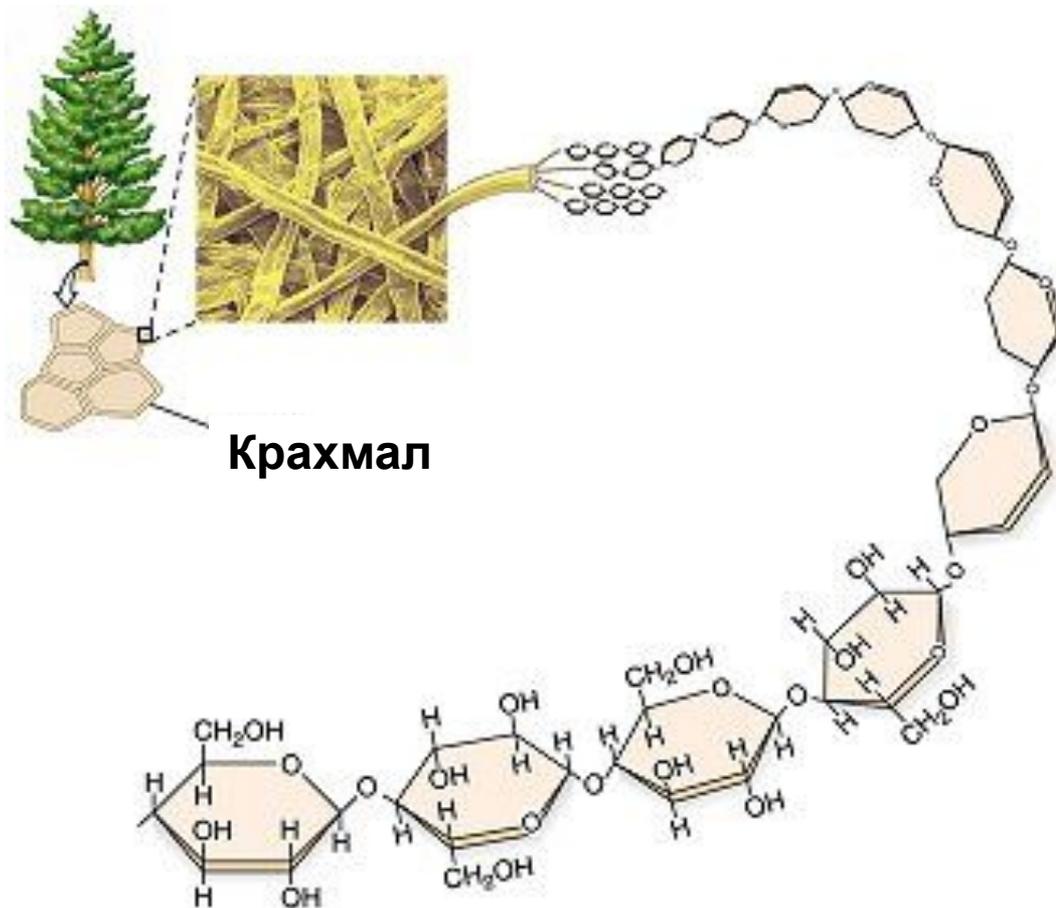


Полипептидные
цепи

ГЕМ

Полипептидные
цепи

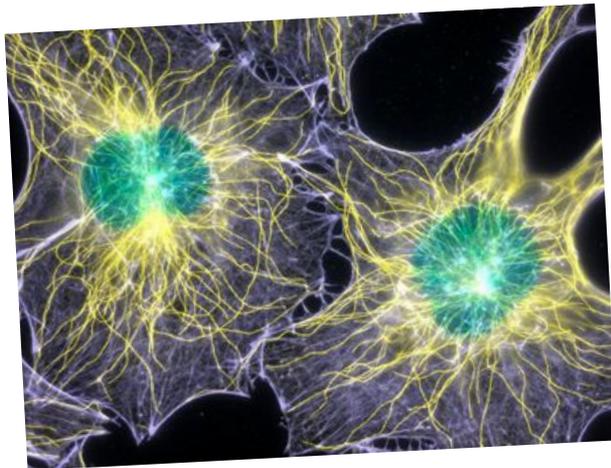
Медико-биологическое значение темы



Полисахариды
– это ВМВ.

Медико-биологическое значение темы

В клинической практике используются эквиваленты различных органов, тканей, костей, суставов, сосудов; полупроницаемые мембраны (аппараты «искусственная почка», «искусственное сердце», «печень» и т. д.).



Медико-биологическое значение темы

Медицинское оборудование – это биополимеры.



Классификация ВМВ по происхождению

- **Природные**
- **Искусственные**
- ***Синтетические***

Природные биополимеры?

- а) белки;
- б) нуклеиновые кислоты;
- в) полисахариды;
- г) биополимеры смешанного типа – гликопротеины, нуклеопротеины, липопротеины и др.)

ПРАВИЛЬНО



НЕПРАВИЛЬНО



Ответ 1: а

Ответ 2: а, б

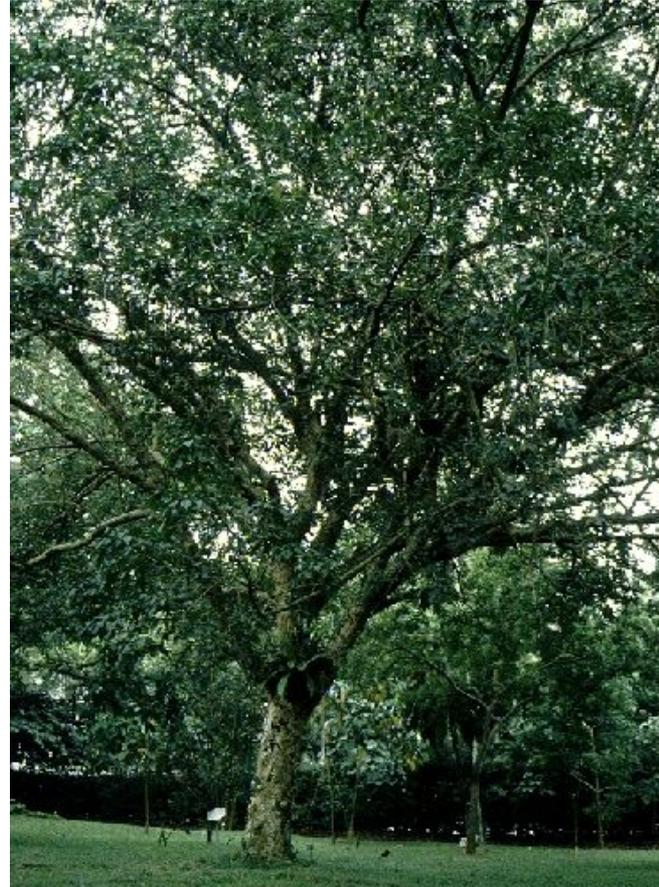
Ответ 3: а, б, в

Ответ 4: а, б, в, г

Природный каучук выделяют из латекса каучуконосных растений.



Hevea brasiliensis



Гутту выделяют из гуттоносных растений растений. В СССР гутту получали из Бересклета бородавчатого.



***Palaquium*
Obovatum (Малайзия)**



***Euonymus*
verrucosa Scop**

Синтетические (каучук, полиэтилен, синтетические смолы) и **искусственные** ВМВ получаются в результате химического синтеза.

При этом искусственные ВМВ изготавливают на основе *природных* ВМВ с заранее заданными свойствами.

В качестве исходных веществ для получения полимеров используют низкомолекулярные, ненасыщенные или полифункциональные соединения – мономеры.

Методы синтеза основаны на реакциях полимеризации, поликонденсации и сополимеризации.

Степенью полимеризации n называется число повторяющихся звеньев в макромолекуле.

Любой синтетический полимер состоит из макромолекул разной степени полимеризации и характеризуется полидисперсностью.

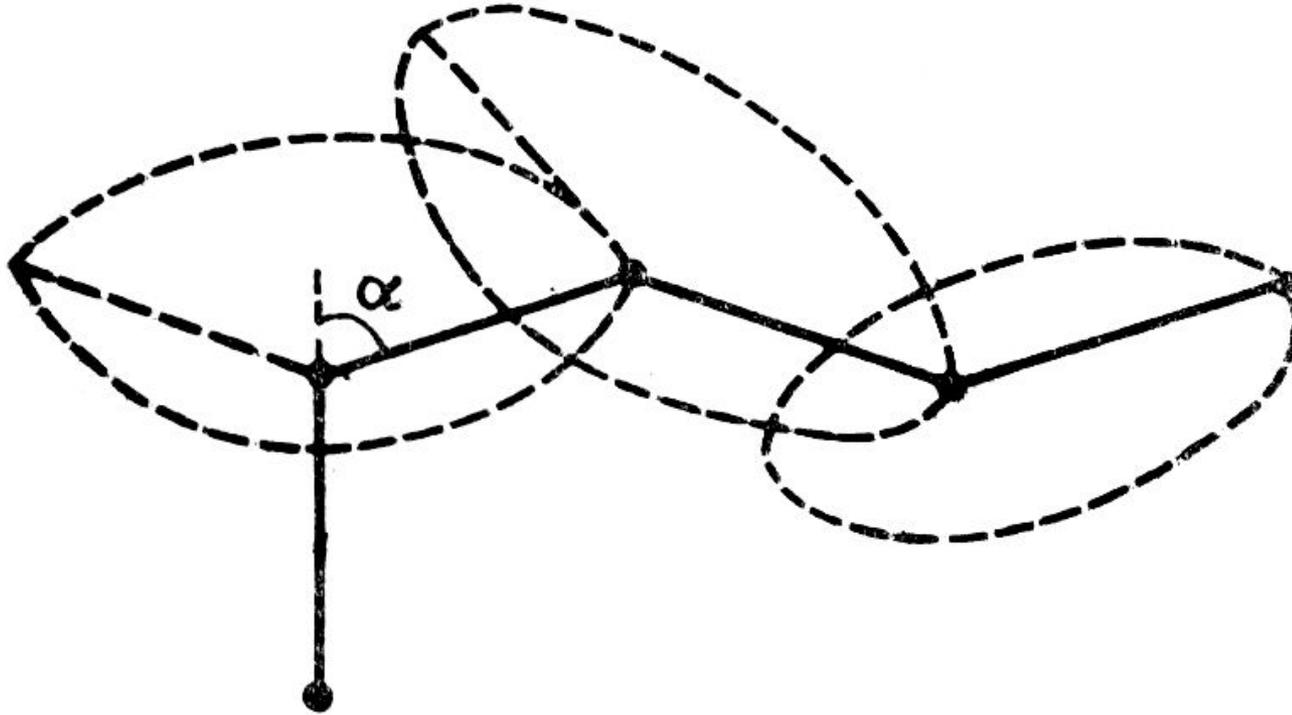
Полимеры имеют две особенности строения молекул:

1. *Существование двух типов связи:*

- химические связи (энергия связи порядка десятков и сотен кДж / моль);
- межмолекулярные силы Ван-дер-Ваальса (энергия связи порядка единиц и десятков кДж / моль).

2. *Гибкость цепей,* обусловленная внутренним вращением звеньев.

Гибкость свободно-сочлененной цепи



**Вращение участка цепи,
ограниченное валентным углом α .**

Гибкость реальной цепи

Гибкость как свойство молекулы обуславливает эластичность как свойство материала (например, эластичность волос, кожи).



Благодаря гибкости макромолекула ВМВ может принимать различные конформации.

**Конформация -
пространственная форма
макромолекул,
соответствующая
максимуму энтропии.**

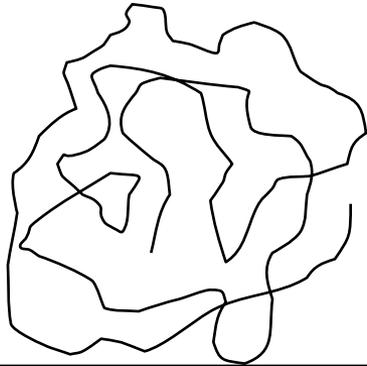


В результате конформационных изменений макромолекулы могут принимать различную форму: линейную, клубка, глобул.

Конформации и различные состояния объясняются стремлением к самопроизвольному уменьшению энергии Гиббса ($\Delta G < 0$), которое происходит при условии:

$$T \cdot \Delta S > \Delta H$$

Конформации линейной макромолекулы



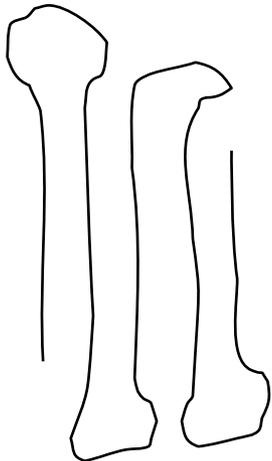
статистический клубок



глобула



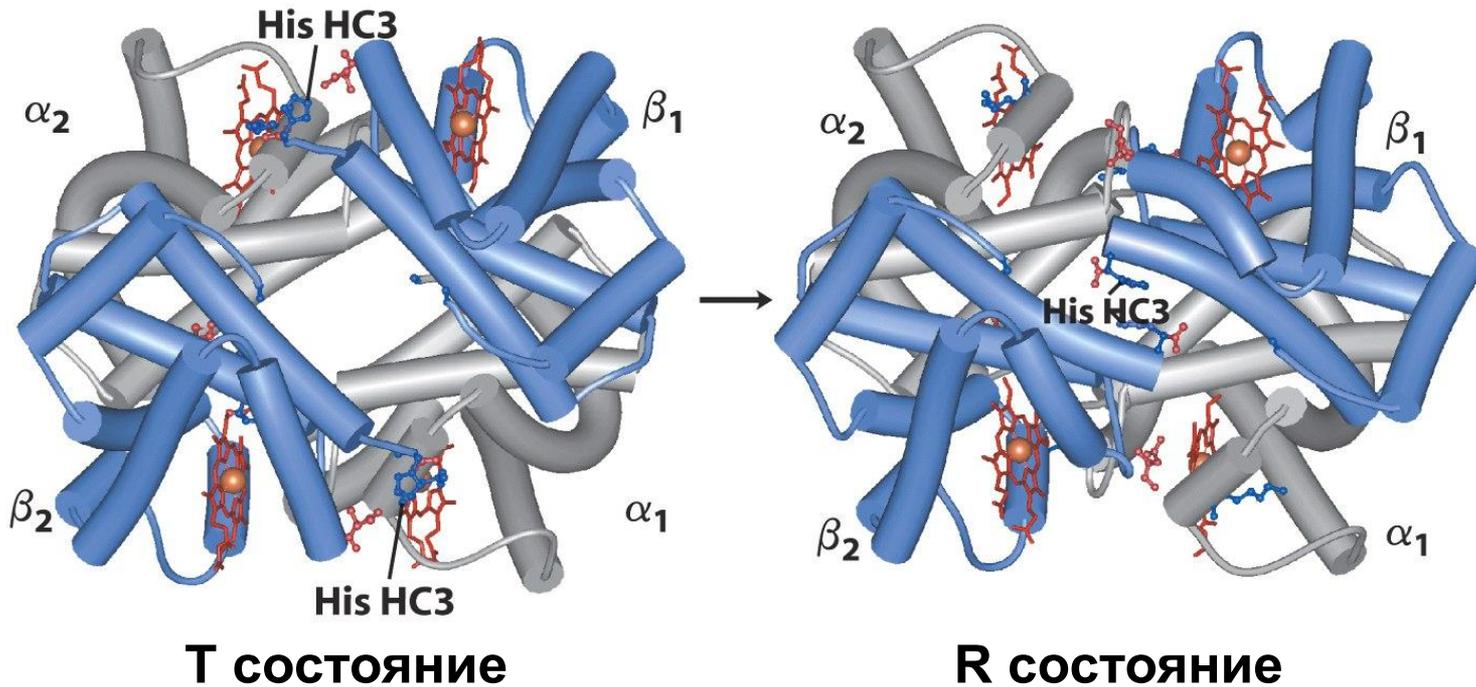
стержень



складчатая

Конформационными переходами можно объяснить многие процессы, происходящие в организме, например, регуляцию активности ферментов.

Конформации гемоглобина



Низкое сродство к кислороду \rightleftharpoons Высокое сродство к кислороду

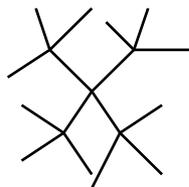
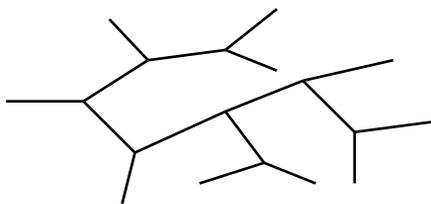
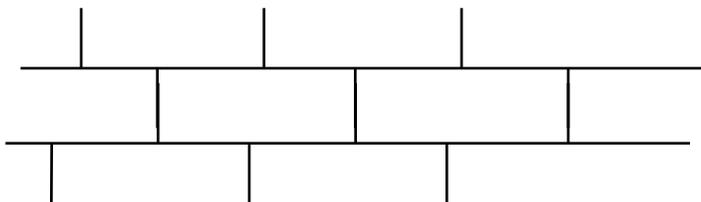
Строение полимеров

- **Линейное**
- **Разветвленное**
- **Пространственное**

Например,

- ***целлюлоза*** (растительный полисахарид) - имеет линейную структуру,
- ***гликоген*** (животный полисахарид) – имеет разветвленную структуру,
- ***фенопласты*** – имеет пространственную сетчатую структуру.

Конфигурация синтетических полимеров



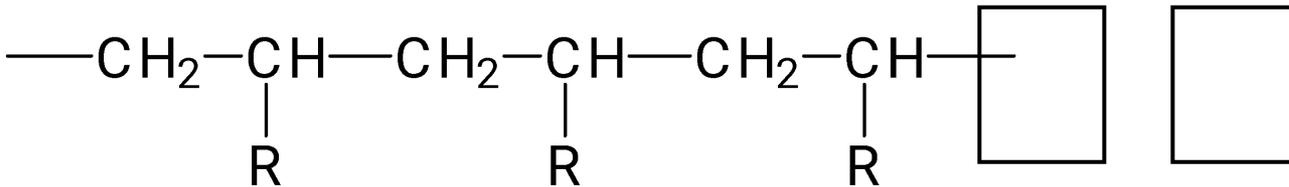
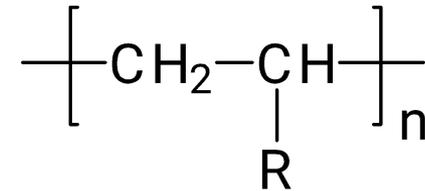
**линейны
е
разветвленн
ые**

**сшиты
е**

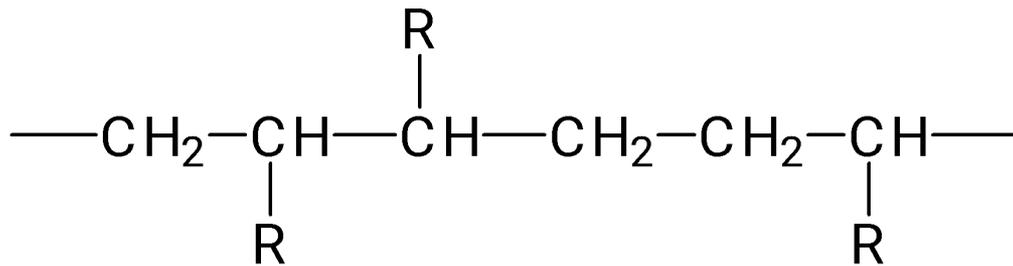
**дендример
ы**

**сверхразветвленн
ые**

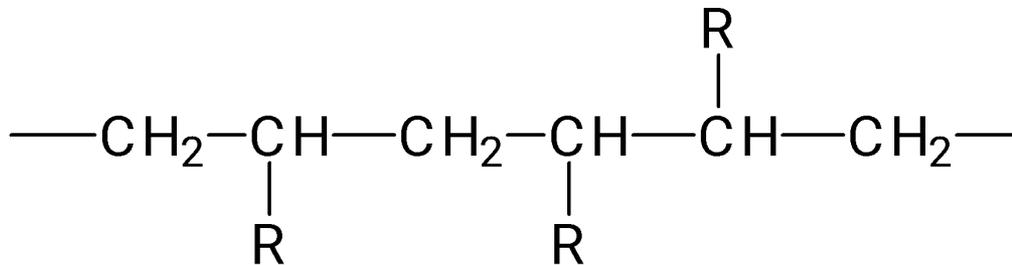
Нерегулярности цепи



**ГОЛОВА
К ХВОСТУ**



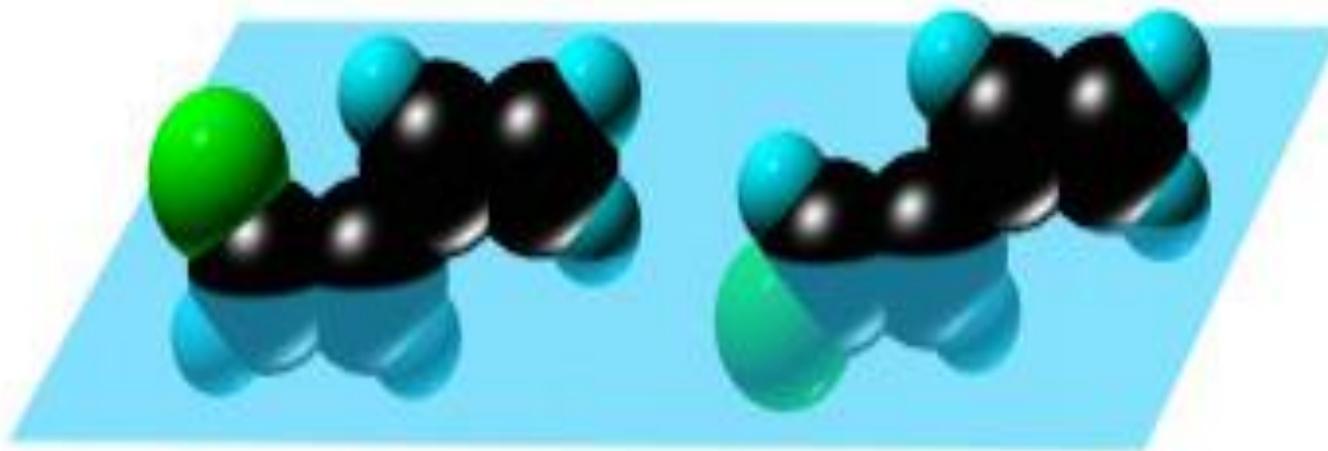
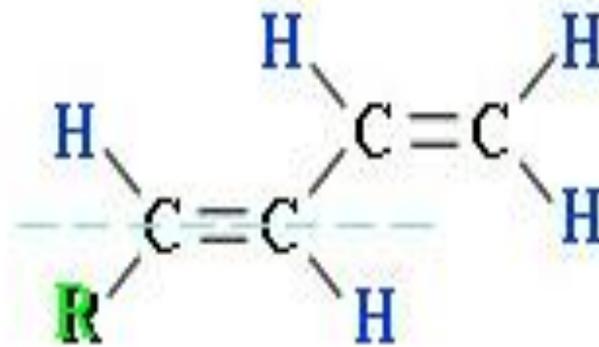
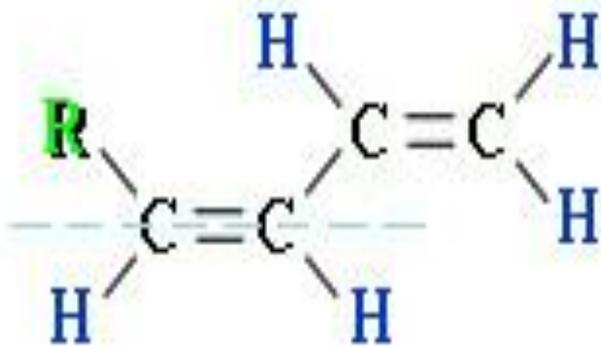
**ГОЛОВА
К ГОЛОВЕ**



СМЕСЬ

Цис-транс изомерия

Пространственные изомеры диенов

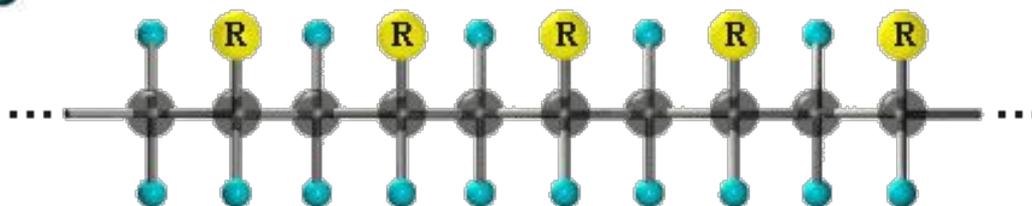
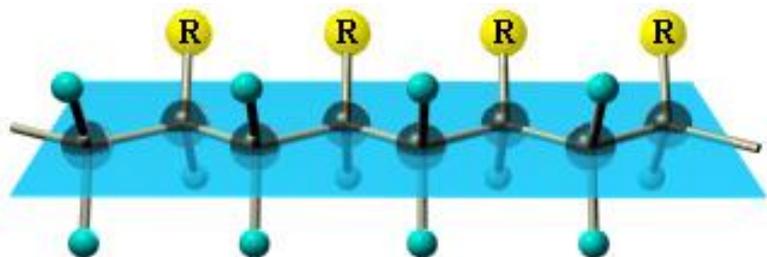
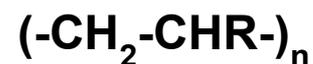


цис-изомер

транс-изомер

Цис-транс изомерия полимеров

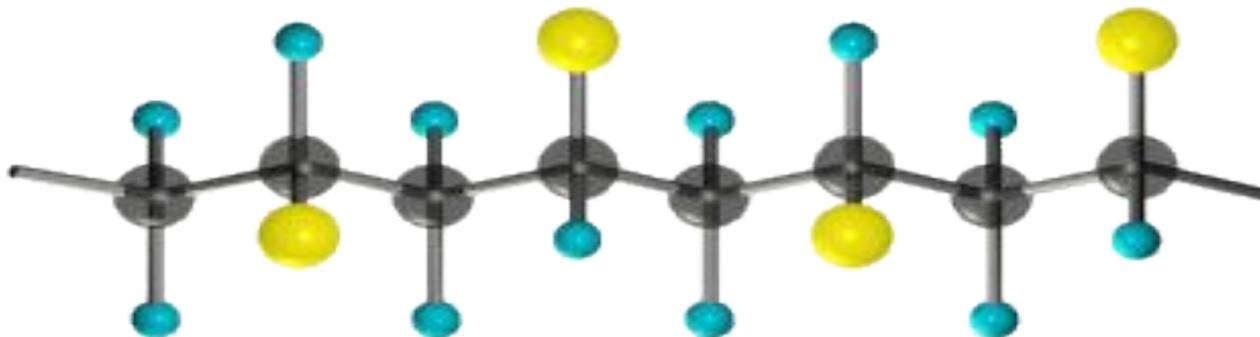
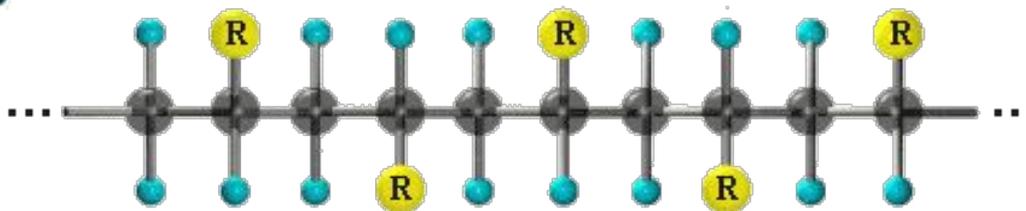
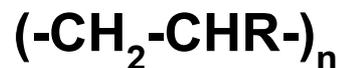
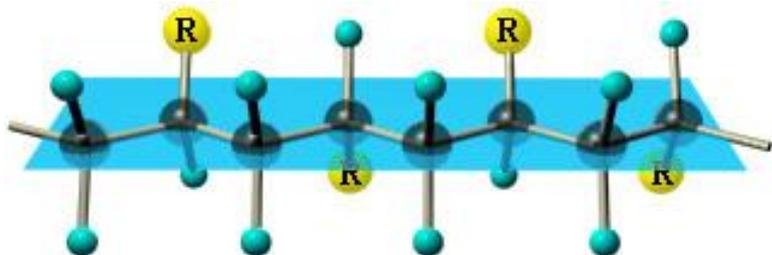
Пространственное строение
макромолекул



Заместители R расположены по одну сторону
от плоскости главной цепи.

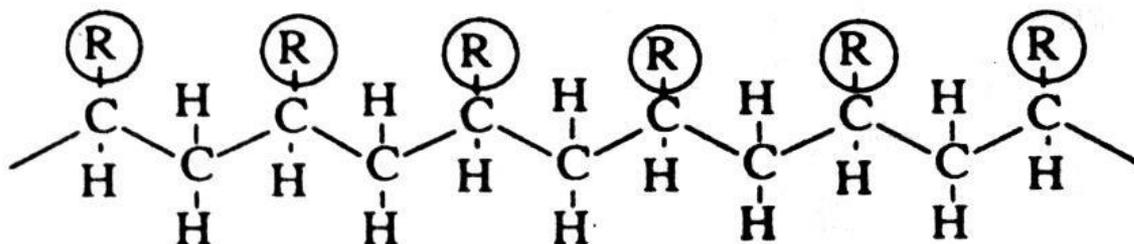
Цис-транс изомерия

**Пространственное строение
макромолекул**

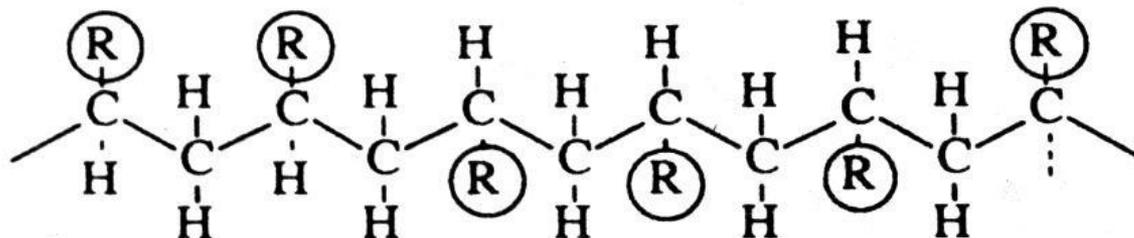


Заместители R находятся по разные стороны от главной цепи.

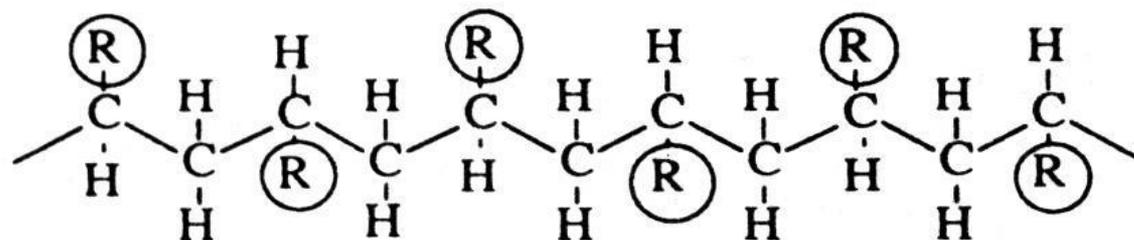
Стереοизомерия



Изотактические



Атактические



Синдиотактические

Стереои́зомерия



**В животном организме
присутствуют в основном
плохорастворимые полимеры
разветвленной и
пространственной структур!**

Фазовое состояние полимеров

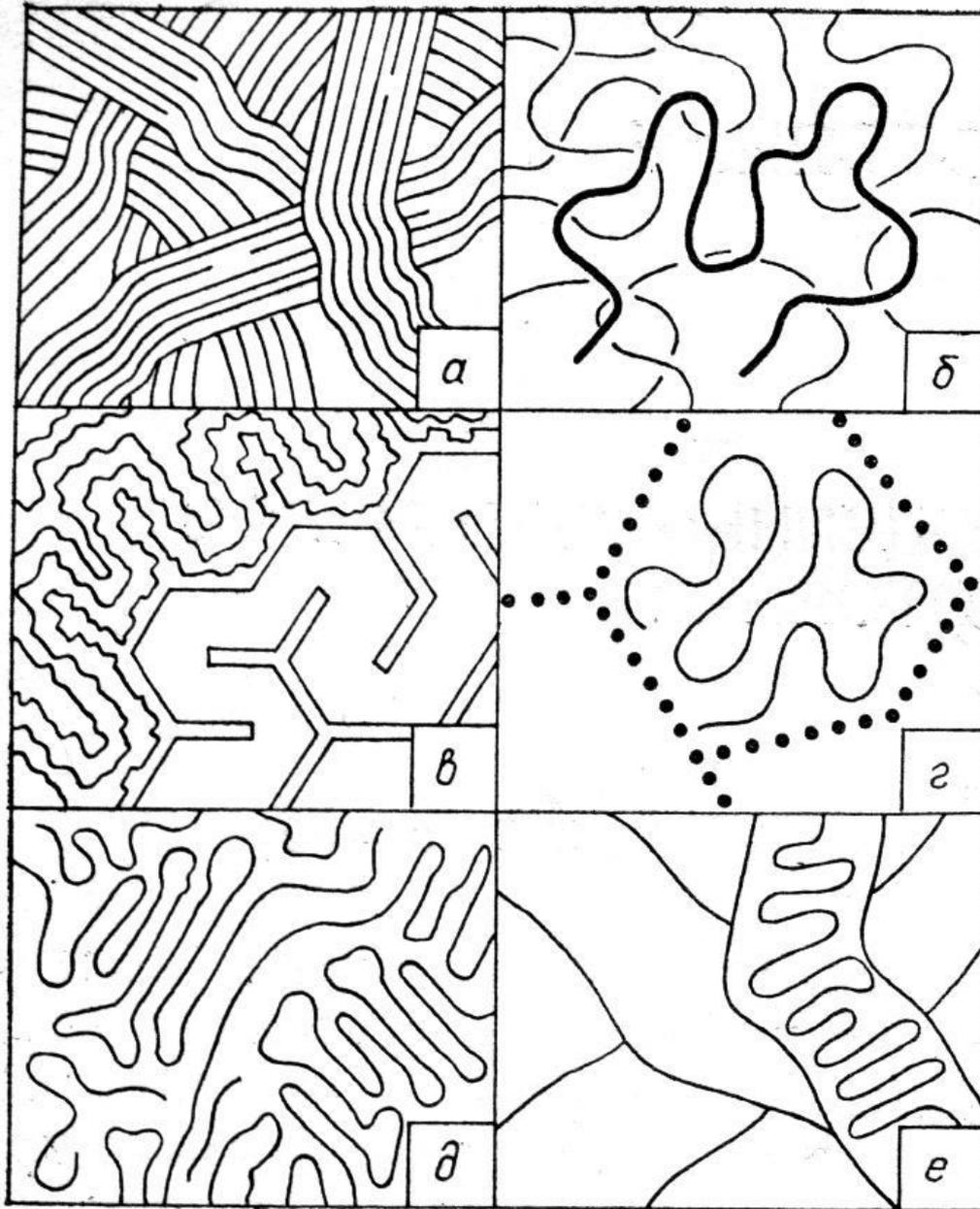
- Кристаллическое
- Жидкокристаллическое
- Аморфное
- Изотропный расплав (раствор)

Фазовое состояние полимеров

В кристаллическом состоянии макромолекулы ВМС образуют единообразно сложенные надмолекулярные образования: стержни, пластинки, сферы. Внутри, этих образований у макромолекул одинаковая конформация.

В аморфных полимерных веществах надмолекулярные образования представляют собой пространственные структуры из хаотически сложенных макромолекул в разных конформациях.

Модели аморфного состояния



- а - пачки**
- б - клубки**
- в - меандры**
- г - коллоидные клубки**
- д - мицеллярные зерна**
- е - слоеные фибриллы**

Аморфные полимеры в зависимости от температуры могут находиться в трех физических состояниях:

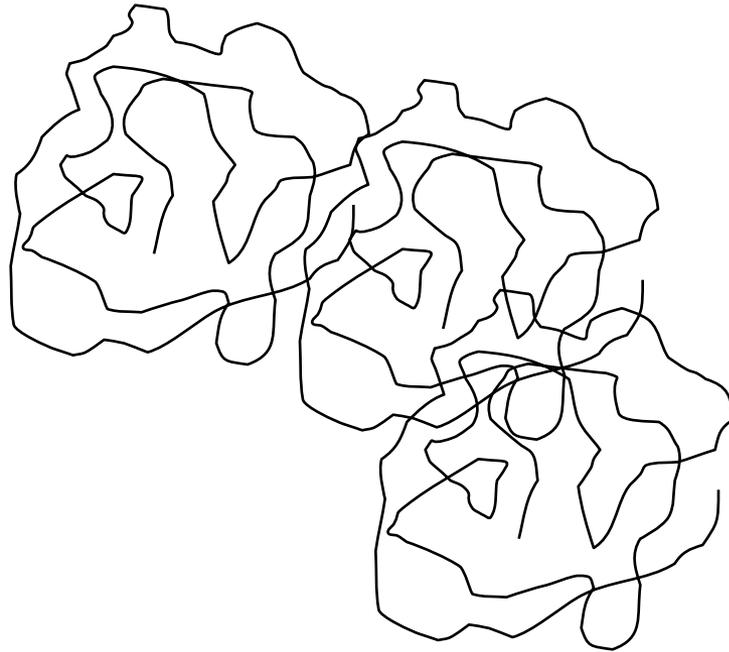
стеклообразном: макромолекулы еще сохраняют одинаковую жесткость, но уже не образуют правильных надмолекулярных структур;

высокоэластическом: отдельные звенья молекулы приобретают подвижность;

вязкотякучем: макромолекулы приобретают подвижность относительно друг друга.

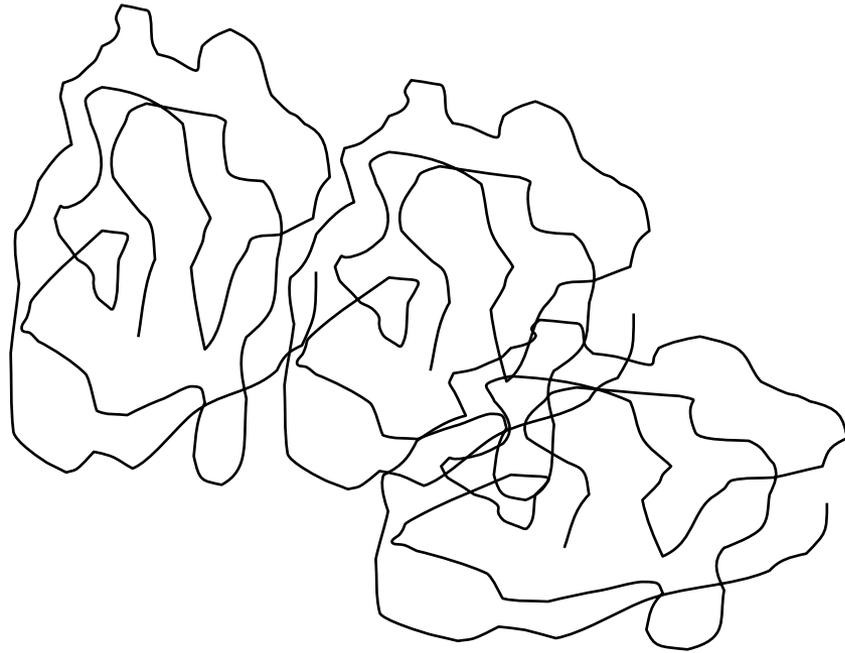
Фазовое состояние полимеров

Вязкотекучее состояние



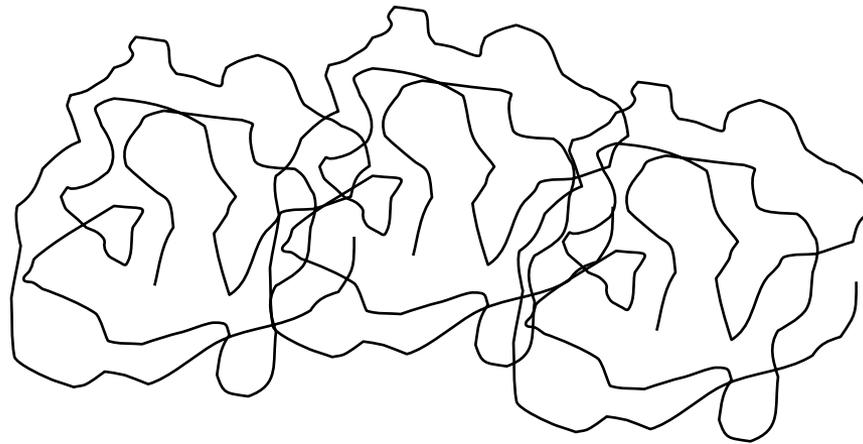
Фазовое состояние полимеров

Вязкотекучее состояние



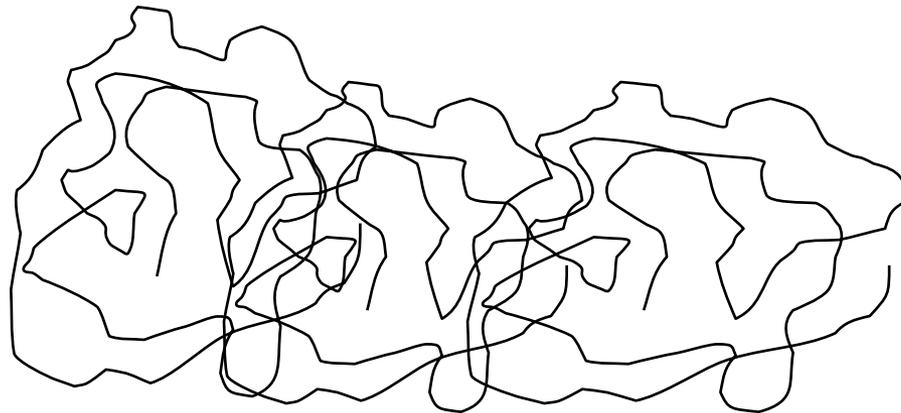
Фазовое состояние полимеров

Вязкотекучее состояние



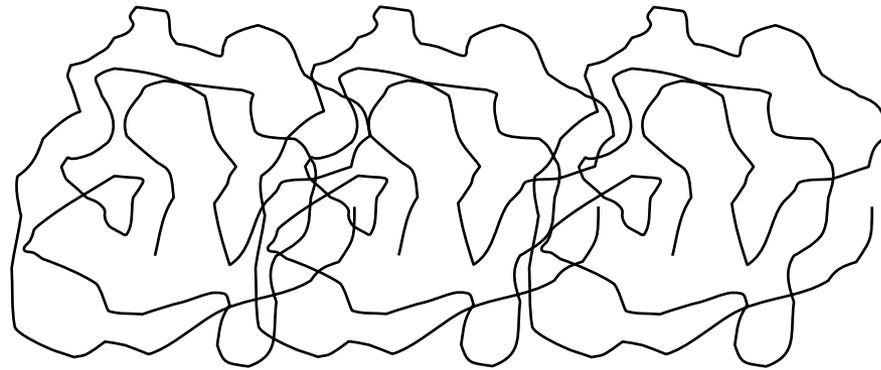
Фазовое состояние полимеров

Вязкотекучее состояние



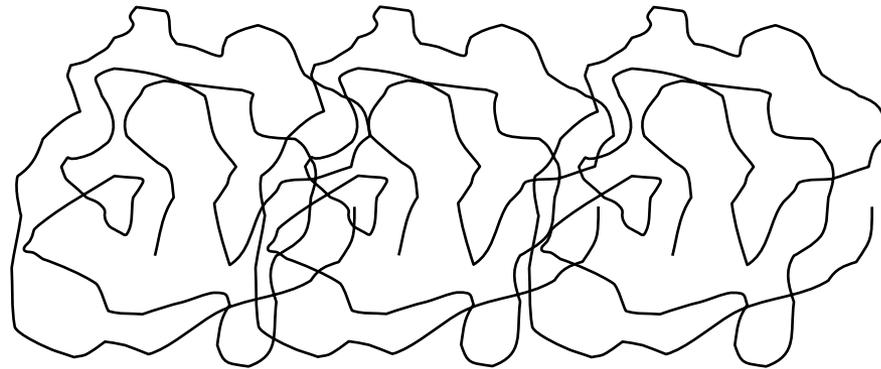
Фазовое состояние полимеров

Вязкотекучее состояние



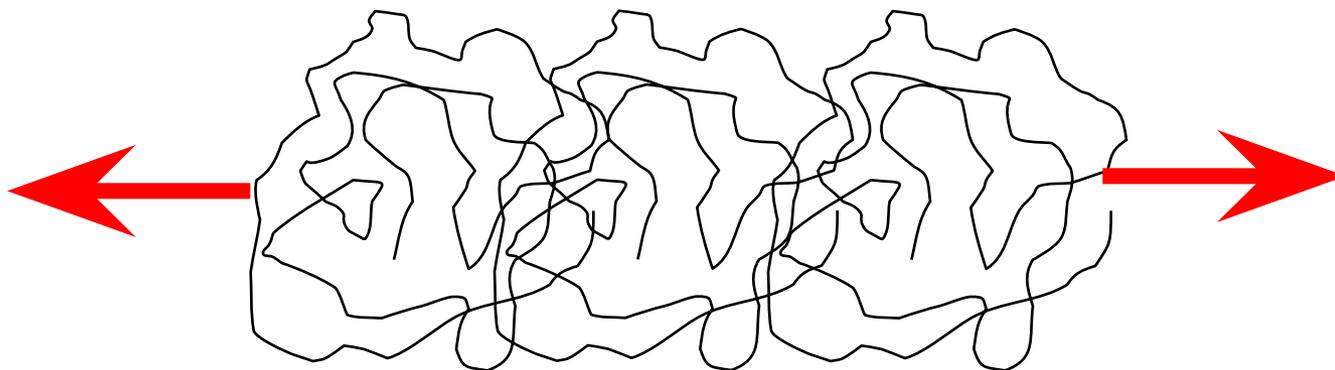
Фазовое состояние полимеров

Высокоэластическое состояние



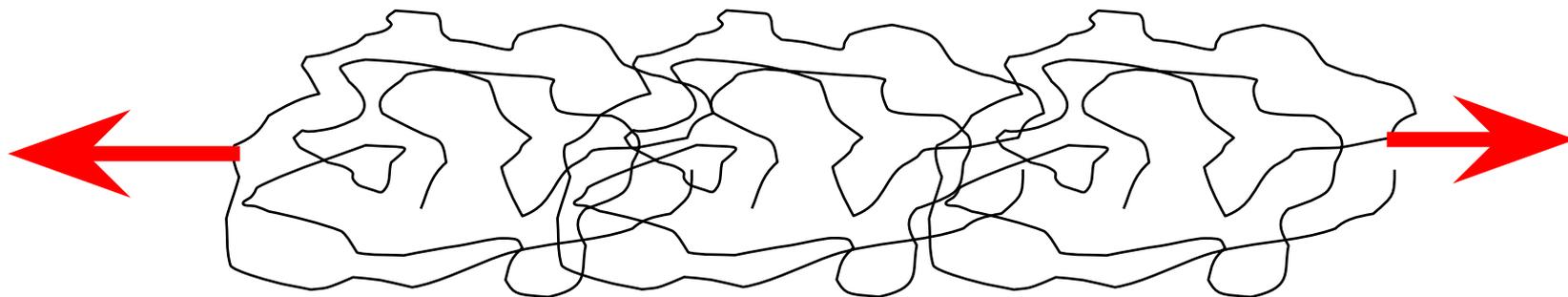
Фазовое состояние полимеров

Высокоэластическое состояние



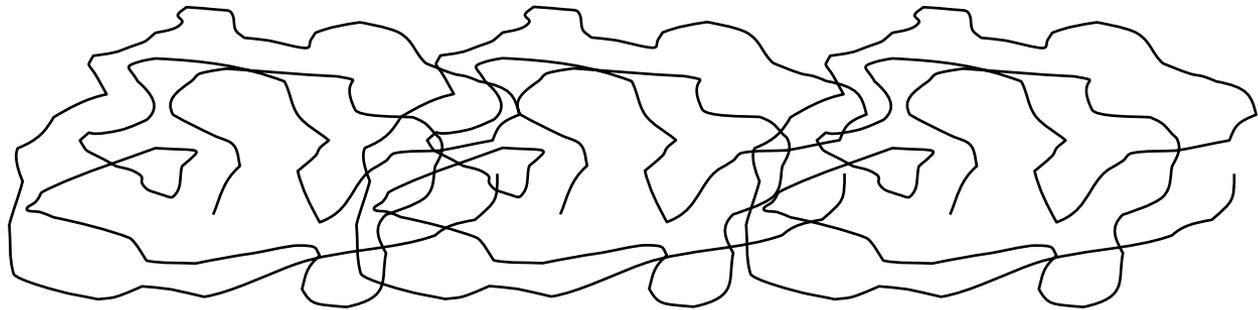
Фазовое состояние полимеров

Высокоэластическое состояние



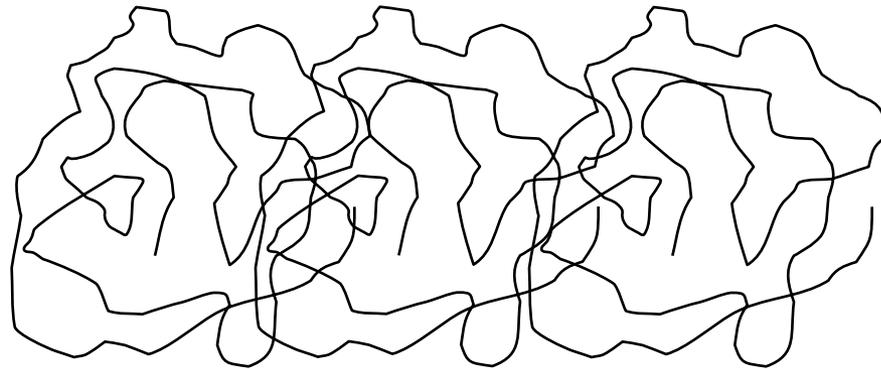
Фазовое состояние полимеров

Высокоэластическое состояние



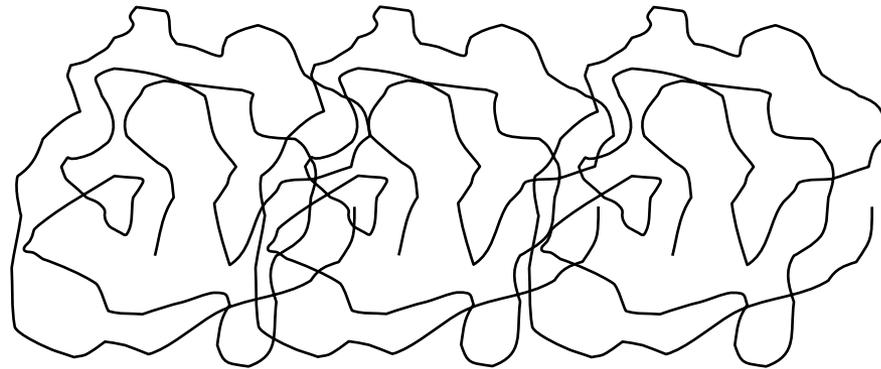
Фазовое состояние полимеров

Высокоэластическое состояние



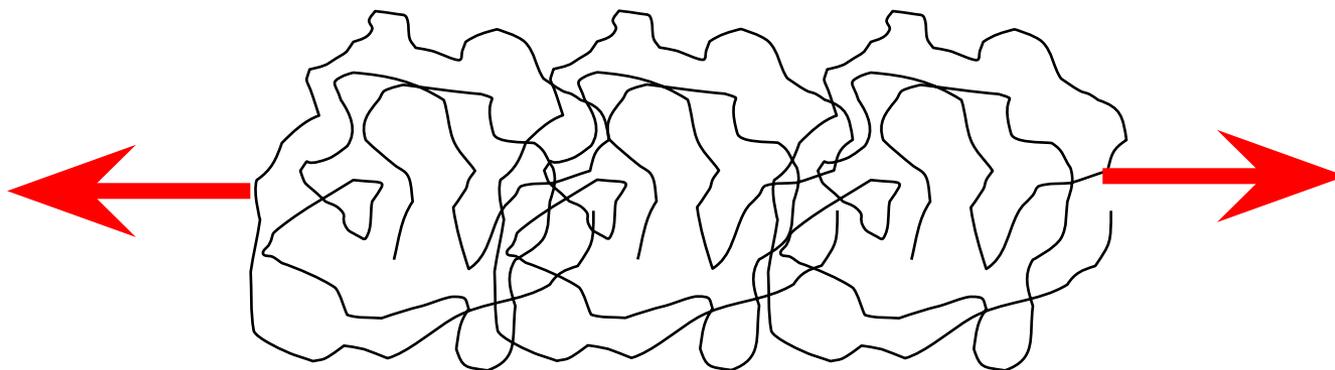
Фазовое состояние полимеров

Стеклообразное состояние



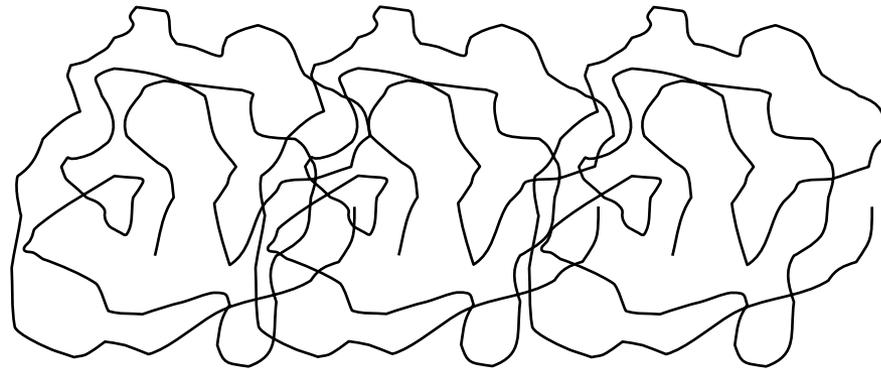
Фазовое состояние полимеров

Стеклообразное состояние



Фазовое состояние полимеров

Стеклообразное состояние



По способности к электролитической диссоциации ВМВ делятся на:

- неэлектролиты,
- **полиэлектролиты.**

Полиэлектролиты подразделяются на поликислоты, полиоснования и полиамфолиты.

Свойства растворов ВМВ



Растворы ВМВ являются лиофильными коллоидными системами.

Для них характерны свойства как общие с растворами низкомолекулярных веществ и коллоидными системами, так и специфические.

I. Растворы ВМС с истинными растворами низкомолекулярных веществ имеют ряд общих свойств:

- **Образуются самопроизвольно.**
- **Являются термодинамически устойчивыми и не требуют присутствия стабилизаторов.**
- **Макромолекулы ВМВ способны диссоциировать на ионы.**
- **В растворах ВМВ отсутствует четко выраженная поверхность раздела фаз, их можно разбавлять и концентрировать.**

II. С коллоидными гидрофобными системами растворы ВМВ объединяют:

- **Бликие размеры частиц ($d = 10^{-5}$ - 10^{-7} см).**
- **Растворы ВМВ рассеивают падающий свет и при боковом освещении можно наблюдать размытый конус Тиндаля.**
- **ВМВ не проходят через полупроницаемую мембрану, поэтому способы очистки растворов ВМВ от электролитов сходны со способами очистки коллоидных растворов (диализ, гемофильтрация, ультрафильтрация).**

Свойства растворов ВМВ

**К специфическим свойствам растворов ВМВ относят:
набухание,
вязкость,
осмотическое давление!**



**Пожалуйста,
расскажи об
этих свойствах
подробнее!**



Набухание

Набухание – это увеличение объема и массы полимера в результате избирательного поглощения низкомолекулярного вещества из жидкой или газообразной среды.

При набухании молекулы растворителя заполняют пространство между макромолекулами, проникая в петли структур.

Различают:

неограниченное и ограниченное набухание.

Неограниченное набухание заканчивается растворением полимера. Например, растворение белка в воде.

Ограниченное набухание сопровождается увеличением объема и массы полимера без его растворения.

Ограниченное набухание характеризуется степенью набухания (α).

Степень набухания показывает отношение приращения объема или массы полимера к первоначальному объему или массе.

$$\alpha = \frac{(m - m_0)}{m_0}$$

$$\alpha = \frac{(V - V_0)}{V_0}$$

Набухание

Кинетика набухания.

Изменение степени набухания за единицу времени называется скоростью набухания.

$$J_H = \frac{d\alpha}{d\tau}$$

Набухание

Набухание протекает по механизму реакции первого порядка. α_{∞} и α_{τ} – максимальная степень набухания и степень набухания за определенное время.

$$\mathcal{Q} = k(\alpha_{\infty} - \alpha_{\tau})$$

Термодинамика набухания

Процесс неограниченного набухания протекает в две стадии:

1. Стадия истинного набухания.
2. Стадия истинного растворения.

На первой стадии выделяется теплота, энтальпия системы уменьшается ($\Delta H < 0$).

Термодинамика набухания

На второй стадии энтальпия практически не меняется ($\Delta H \approx 0$). Энтропия растет ($\Delta S > 0$), т.к. увеличивается число свободных конформаций макромолекул.

Такая совокупность изменений **снижает энергию Гиббса ($\Delta G < 0$)**, поэтому в соответствии со вторым законом термодинамики **набухание и растворение ВМС являются самопроизвольными процессами.**

Факторы, влияющие на степень набухания?

- а) природа полимера и растворителя;
- б) температура;
- в) присутствие электролитов;
- г) рН среды.

ПРАВИЛЬНО



НЕПРАВИЛЬНО



Ответ 1: а

Ответ 2: а, б

Ответ 3: а, б, в

Ответ 4: а, б, в, г

Набухание

На степень набухания влияют:

1) Природа полимера и растворителя

Полярные ВМВ лучше набухают в полярных растворителях (например, белки в воде), неполярные в неполярных (например, каучук в бензоле).

2) Температура

Процесс набухания осуществляется в 2 стадии:

II. Сольватация молекул полимера. Это экзотермический процесс, $\Delta H < 0$.

Поэтому на этой стадии при повышении температуры степень набухания понижается.

II. Основная стадия набухания - увеличение объема и массы полимера - как правило, идет без теплового эффекта, иногда это эндотермический процесс.

Увеличение температуры на данной стадии приводит к повышению степени набухания полимера.

3) Присутствие электролитов



Анионы способствуют набуханию в большей степени, чем катионы.

По способности увеличивать степень набухания составлены **лиотропные ряды**:



Из катионов: K^+ и Na^+ способствуют набуханию, Ca^{2+} - препятствуют.

4) pH среды.



Наименьшая степень набухания полимера, в частности белков, наблюдается в их изоэлектрической точке.



Вопросы для самоконтроля

- 1. Какие соединения называются высокомолекулярными? Как их можно классифицировать по происхождению, строению молекул?**
- 2. Какой процесс называется набуханием?**
- 3. В чем состоят особенности неограниченного и ограниченного набухания?**
- 4. Охарактеризуйте факторы, влияющие на набухание.**

**СПАСИБО
ЗА ВАШЕ
ВНИМАНИЕ!**



**ОМСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ МЕДИЦИНСКАЯ
АКАДЕМИЯ
КАФЕДРА ХИМИИ**

**Свойства растворов
высокомолекулярных
веществ. Вязкость. Агрегативная
устойчивость. Студнеобразование**

- 1. Изoeлектрическое состояние белков.**
- 2. Вязкость.**
- 3. Осмотическое давление.**
- 4. Агрегативная устойчивость белков. Высаливание.
Денатурация. Коацервация.**
- 5. Студни. Студнеобразование.**

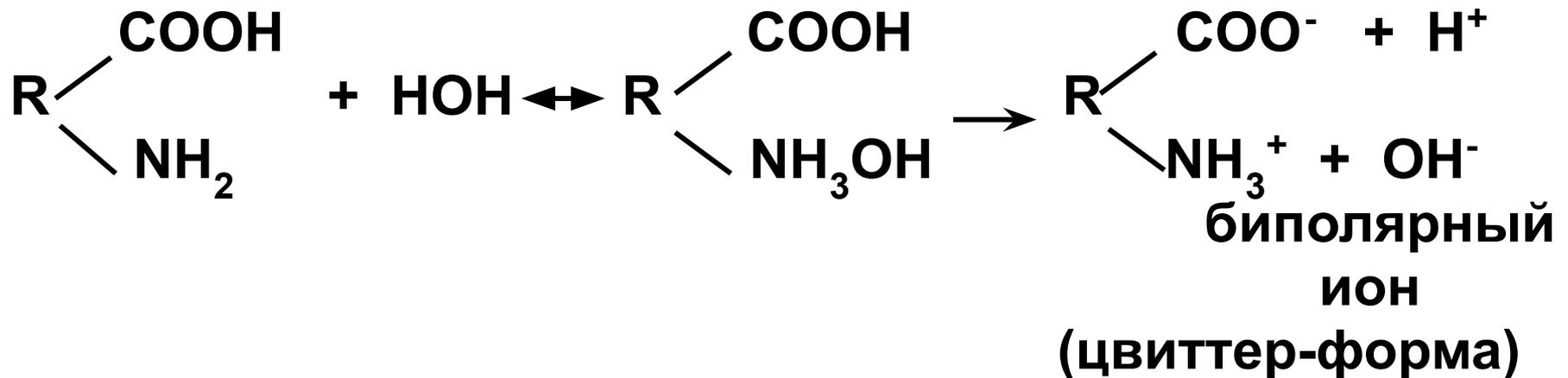
**Лектор: Ирина Петровна Степанова,
доктор биологических наук, профессор,
зав. кафедрой химии**

Изоэлектрическая точка белка (pI)

Молекула белка имеет электрический заряд.

В нейтральной среде заряд белковой молекулы определяется соотношением количества свободных групп $-\text{COOH}$ и $-\text{NH}_2$ и степенью их диссоциации.

Схематично диссоциацию (с учетом гидратации) можно представить в виде:



Изоэлектрическая точка белка

Чем больше карбоксильных групп –COOH, тем выше отрицательный заряд, и белок будет проявлять свойства слабой кислоты.

Преобладание амино-групп –NH₂ сообщает белку основные свойства и положительный заряд.

В кислой среде белок заряжается положительно, в щелочной отрицательно.

Изоэлектрическая точка белка



Значение рН, при котором белок находится в изоэлектрическом состоянии, т.е. число разноименных зарядов в белковой молекуле одинаково и ее общий заряд равен нулю, называется изоэлектрической точкой данного белка (pI).

Методы определения P_I :

- По скорости коагуляции (max);
- По скорости желатинирования (max);
- По степени набухания (min);
- По электрофоретической подвижности (в изоэлектрическом состоянии белок неподвижен в электрическом поле).

Изоэлектрическая точка белков

Miss Mellow, a yellow character with a blue bow, is pointing towards the text.

Из-за электрического заряда белки разделяются на фракции при электрофорезе.

Miss Giggles, a purple character wearing a red hat with a yellow band and a white flower, is looking surprised.

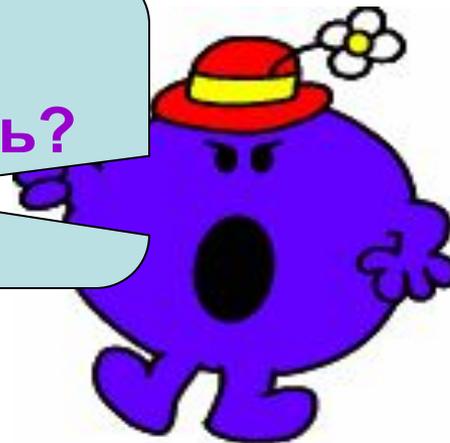
Это можно использовать в диагностических целях!

ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ ВМВ



**Растворы ВМВ
отличаются аномально-
высокой вязкостью!**

Чем это можно объяснить?



Вязкость

Это обусловлено следующими причинами:

1) Силами сцепления гидрофильных макромолекул ВМВ (белков или полисахаридов) с молекулами растворителя.

Чем лучше полимер растворяется в растворителе, тем более сольватированы его молекулы, что приводит к увеличению сил сцепления и повышению вязкости.

2) Образованием ассоциатов при взаимодействии макромолекул между собой.

При этом, чем выше концентрация раствора, тем больше макромолекул взаимодействуют между собой, образуя различные структуры, что приводит к увеличению вязкости.

Следует отметить, что при увеличении внешнего давления структуры разрушаются, растворитель высвобождается, что приводит к уменьшению вязкости.

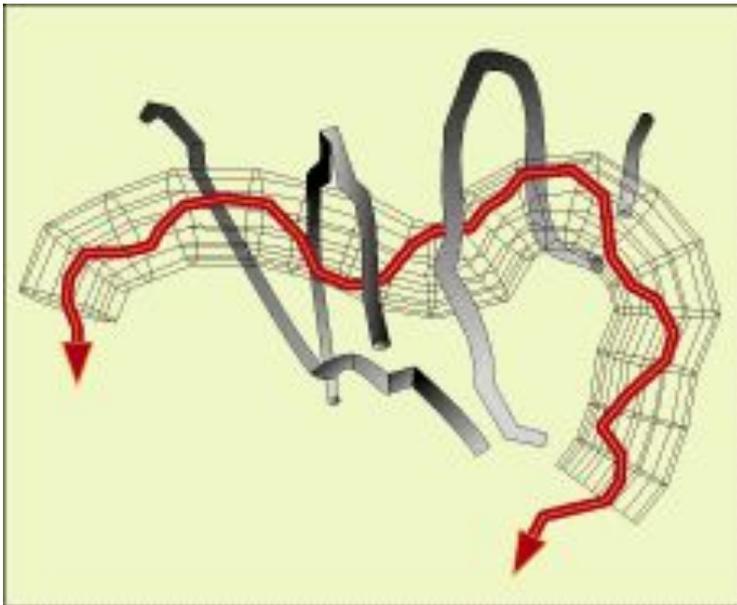
3) На аномально-высокую вязкость оказывает влияние форма и гибкость макромолекул полимера.

Линейные частицы, особенно если они расположены поперек потока, оказывают большее сопротивление течению жидкости, чем сферические, поэтому вязкость раствора ВМВ с линейными частицами выше.

Вязкость

4) При протекании жидкости через сосуд отдельные части могут перемещаться с различными скоростями (у стенок слой молекул практически неподвижен, последующие слои движутся со все большей скоростью).

Это создает дополнительную вязкость – гидродинамическую.





Вязкость растворов ВМВ

Различают
относительную,
удельную,
приведенную,
характеристическую
вязкость.

Относительная вязкость

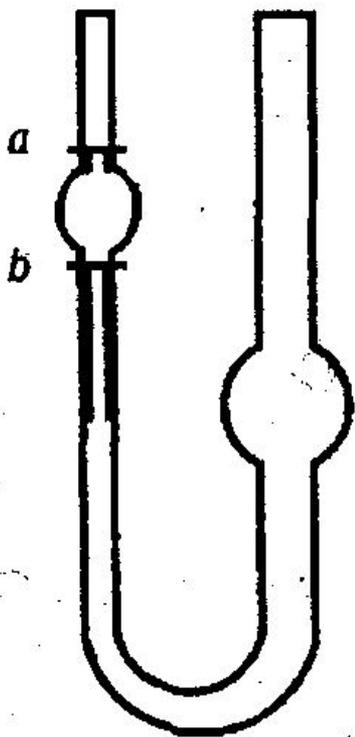
Относительная вязкость $\eta_{отн}$ - это отношение вязкости раствора к вязкости растворителя.

Её определяют экспериментально при помощи прибора - вискозиметра.

Вискозиметрические методы исследования используют в медицине с целью исследования биологических жидкостей, содержащих биополимеры (кровь, лимфа, слюна).

Вискозиметрия

В широкое колено наливают жидкость, затем заполняют узкое колено, дают вытечь жидкости, при этом по секундомеру отмечают время прохождения мениска от метки а до метки б.



Вискозиметр

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\tau \rho}{\tau_0 \rho_0}$$

**Удельная вязкость.
Уравнения Штаудингера и Эйнштейна**

Удельная вязкость $\eta_{уд}$ - относительное приращение вязкости растворителя при введении в него полимера.

$$\eta_{уд} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \eta_{отн} - 1, \text{ где}$$

η – вязкость раствора ВМВ [$\text{г см}^{-1}\text{с}^{-1}$],

η_0 – вязкость чистого растворителя [$\text{г см}^{-1}\text{с}^{-1}$].

Для линейной формы макромолекул удельную вязкость рассчитывают по уравнению Штаудингера:

$$\eta_{\text{уд.}} = k \cdot M_r(X) \cdot C(X)$$

M_r – относительная молекулярная масса полимера [а. е. м.];

$C(X)$ – весовая концентрация полимера [$\text{г} \cdot \text{м}^{-3}$];

k – константа, характеризующая особенности гомологического ряда полимера.

Вязкость

• Для частиц сферической формы удельную вязкость рассчитывают по уравнению Эйнштейна:

$$\eta_{\text{уд.}} = \frac{2,5 \cdot n \cdot V_1}{V}$$

n – число частиц ВМВ в определенном объеме раствора [ед.];

V_1 – объем одной макромолекулы [м^3];

V – общий объем раствора [м^3].

Определение молярной массы ВМС

Приведенная вязкость $\eta_{пр}$ – зависимость удельной вязкости от концентрации. Она выражается уравнением Хаггинса; где $[\eta]$ - характеристическая вязкость, c – концентрация раствора, k – константа Хаггинса, зависящая от природы растворителя не зависящая от молекулярной массы полимера (в «хороших» растворителях $k = 0,2-0,3$).

$$\eta_{пр} = \frac{\eta_{уд}}{c} = [\eta] + k[\eta]^2 \cdot c$$

Вязкость

Характеристическая вязкость $[\eta]$ отражает гидродинамическое сопротивление молекул полимера потоку жидкости, выражается эмпирическим уравнением Штаудингера:

$$[\eta] = KM^\alpha, \text{ где}$$

K и α – константы, характерные для исследуемого полимера в данном растворителе, определяемые эмпирически.

Осмотическое давление растворов ВМВ

Часть осмотического давления крови, обусловленная ВМВ, в основном белками, называется онкотическим давлением.

Оно невелико: около 0,04 атм, но играет важную роль в биологических процессах.

В растворах ВМВ осмотическое давление имеет ряд особенностей. Это связано с тем, что макромолекула ВМВ может рассматриваться как совокупность молекул меньшего размера.

Осмотические св-ва р-ров ВМС. Равновесие Доннана

Это учитывает уравнение Галлера, где b - коэффициент, учитывающий гибкость и форму макромолекулы в растворе.

$$\pi = \frac{c}{M} RT + bc^2$$

Факторы, влияющие на осмотическое давление?

- а) концентрация ВМВ;
- б) температура;
- в) рН среды.

ПРАВИЛЬНО



НЕПРАВИЛЬНО



Ответ 1: а

Ответ 2: а, б

Ответ 3: а, б, в

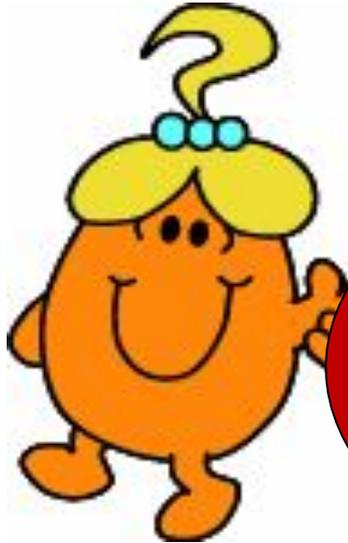
Факторы, влияющие на осмотическое давление ВМВ:

- **Концентрация** - с повышением концентрации ВМВ осмотическое давление возрастает.
- **Температура** - при повышении температуры осмотическое давление возрастает.
- **pH** - в изоэлектрической точке осмотическое давление будет минимальным, при смещении pH от изоэлектрической точки в кислую или щелочную области оно увеличивается.

*Агрегативная устойчивость белков.
Высаливание. Денатурация. Коацервация*

Агрегативная устойчивость – это способность системы сохранять определенную степень дисперсности, не объединяясь в более крупные агрегаты.

Агрегативная устойчивость белков



**Агрегативная
устойчивость определяется:**

- наличием дзета-потенциала;
- плотностью гидратной оболочки

**А можно нарушить
агрегативную
устойчивость
белков?**



Агрегативная устойчивость белков

Нарушить агрегативную устойчивость можно:

- нейтрализацией заряда, т.е. снижением величины ζ -потенциала;
- добавлением водоотнимающего средства, т.е. нарушением гидратной оболочки.



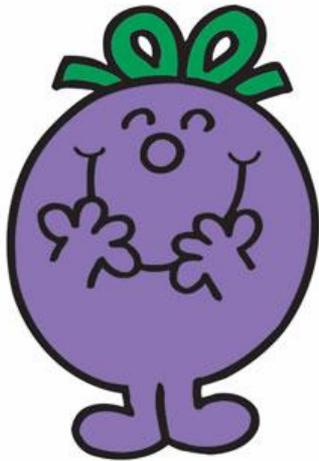
Процесс осаждения белков с помощью концентрированных растворов солей называется высаливанием.

При этом используют растворы Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, соли магния, фосфаты.

Наиболее эффективно высаливание проходит в изоэлектрической точке белка.

Механизм высаливания:

Ионы солей притягивают молекулы воды, нарушая таким образом гидратную оболочку белка, что уменьшает растворимость белка и белок выпадает в осадок.



*Применяя растворы солей
различных
концентраций,
можно осадить белки по
фракциям!*

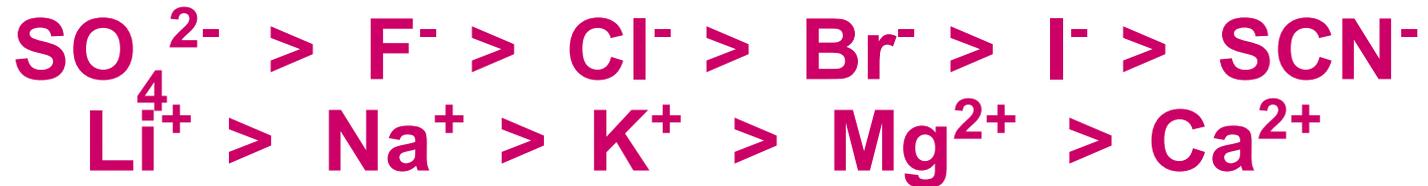
Если концентрация соли мала, то осаждаются наиболее крупные и тяжелые частицы, обладающие наименьшим зарядом,

если концентрация велика – то более мелкие и устойчивые белковые фракции.

Например, в ненасыщенном растворе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ выпадают глобулины, в насыщенном – альбумины.

Высаливание

По влиянию на процесс высаливания анионы и катионы располагаются в лиотропные ряды:



Высаливание белков проводят в мягких условиях при пониженных температурах, без нарушения нативной природы белка, чтобы не вызвать его денатурацию.

Денатурация

Денатурация белка — это нарушение первоначальных свойств белка, вызванное изменением пространственной структуры его макромолекулы и сопровождающееся изменением физико-химических и биологических свойств белка.

Белки в процессе денатурации:

- теряют гидрофильные свойства,
- **нарушаются форма и размеры макромолекул,**
- **увеличивается вязкость растворов,**
- **уменьшается растворимость белков и степень набухания,**
- **денатурированные белки быстрее перевариваются ферментами ЖКТ по сравнению с нативными.**

Факторы, вызывающие денатурацию белков?

- а) повышение температуры;
- замораживание и оттаивание;
- б) ультразвук;
- в) высокое давление;
- г) проникающая радиация;
- д) химические факторы.

ПРАВИЛЬНО



НЕПРАВИЛЬНО



Ответ 1: а, б

Ответ 2: а, б, в

Ответ 3: а, б, в, г

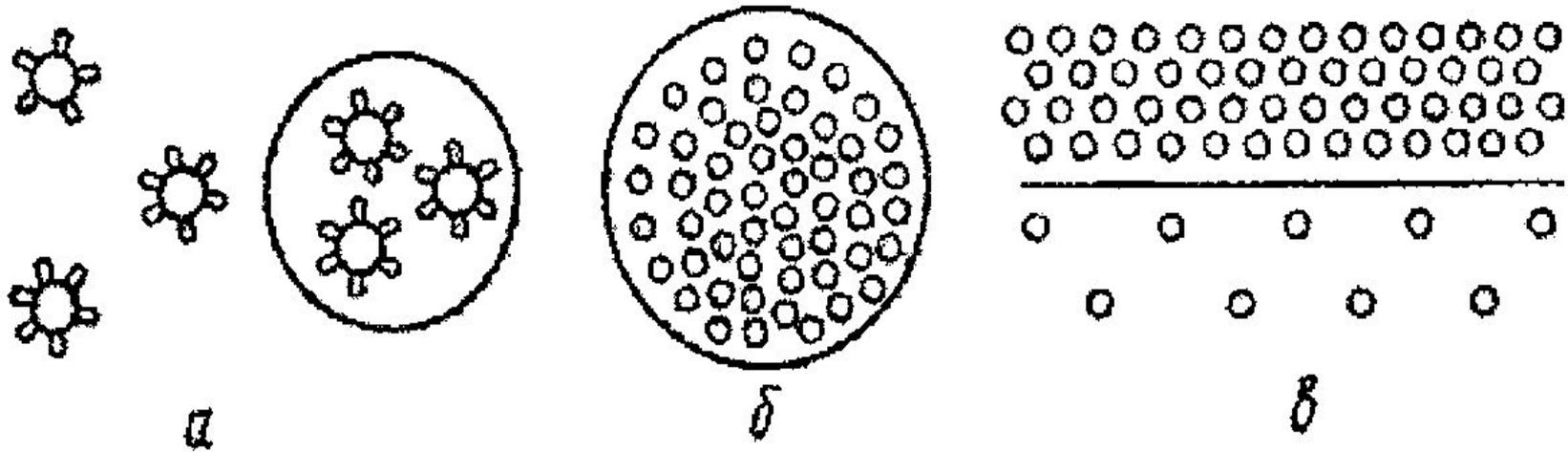
Ответ 4: а, б, в, г, д

Коацервация

Коацервация – это аномальное явление в процессе высаливания – слияние водных оболочек нескольких частиц без объединения самих частиц.

При этом в растворе появляется новая фаза, обогащенная белком. В результате чего происходит расслоение раствора по плотности или концентрации белка.

Устойчивость растворов ВМС



Явление коацервации: а - образование первичной ультрамикроскопической капельки из гидратированных макромолекул; б - вторичная капелька из «роя» первичных; в -расслоение раствора с коацерватом наверху.

Коацервация

Коацервацию используют для микрокапсулирования лекарств. Лекарственное вещество диспергируют в раствор полимера, а затем, изменяя температуру или рН среды, испаряя часть растворителя или вводя высаливатель, выделяют из раствора фазу, обогащенную полимером. Мелкие капли этой фазы отлагаются на поверхности капсулируемых частиц, образуя сплошную оболочку.

Микрокапсулирование лекарств обеспечивает устойчивость, пролонгирует действие, маскирует неприятный вкус лекарств.

Студни

При ограниченном набухании образуются студни.



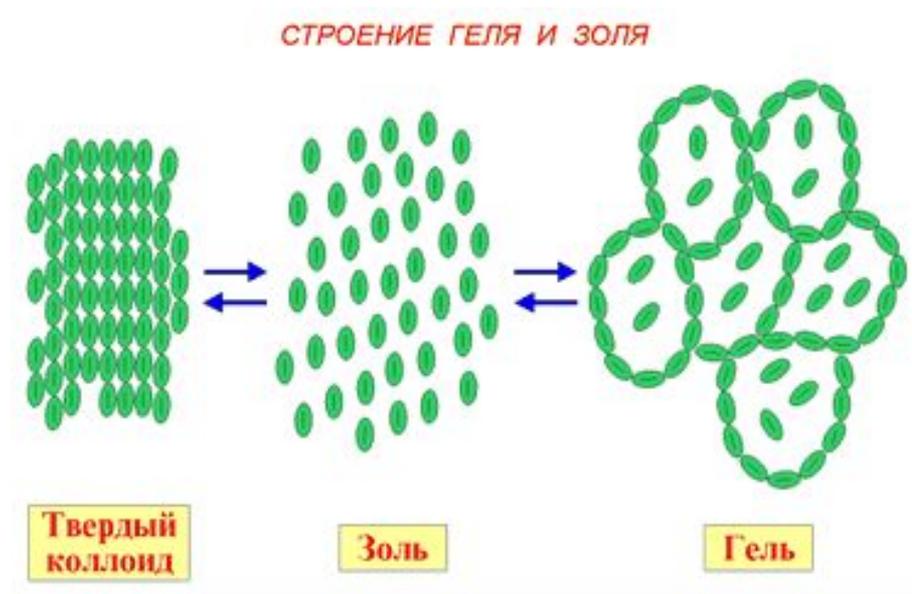
Студни - это структурированные системы «полимер-растворитель», содержащие связанную и свободную жидкость, обладающие признаками жидкости и твердого тела.

Студни получают из растворов *ВМС* (застудневание или желатинирование) или в результате ограниченного набухания *ВМС*. Обладают эластичностью.

Студнеобразование - это процесс появления и постепенного упрочнения в застудневающей системе пространственной сетки.

Гели – коллоидные системы, потерявшие текучесть в результате образования внутренних структур.

Они обычно эластичны, но могут быть хрупкими. Эластичными гели являются в том случае, если в местах контактов частиц остаются прослойки ДСр.



Свойства студней во многом сходны со свойствами гелей. Однако, есть и принципиальные отличия. Студни образуются в результате взаимодействия отдельных макромолекул и их следует рассматривать как *гомогенные* системы. Гели же образуются в результате взаимодействия коллоидных частиц и являются, следовательно, *гетерогенными* системами.

Факторы влияющие на студнеобразование

- 1. Влияние концентрации полимера. Повышение концентрации раствора ВМС способствует застудневанию.** Для различных полимеров концентрация, при которой начинается студнеобразование, может быть различной (желатин – 1%, агар-агар 0,2%).
- 2. Влияние формы и размера макромолекул.** Для студнеобразования наиболее выгодным является состояние при котором макромолекулы не свертываются в клубок, а остаются открытыми для взаимодействий.

3. Влияние механического воздействия



Тиксотропия - способность студня разжижаться при механическом воздействии и самопроизвольно восстанавливать свои свойства в состоянии покоя.

В живых системах тиксотропия наблюдается, например, при сотрясении мозга и последующем восстановлении его исходных структур.

4. Влияние температуры

Понижение температуры ускоряет процесс студнеобразования.

Существует определенная температура, при которой наблюдается переход студня в раствор (бесструктурную систему), называемую температурой плавления студня.

За точку застудневания принимают некоторую условную температуру, соответствующую такой вязкости, при которой система не может течь через капилляр, или температуру, при которой мениск в трубке при наклоне ее не деформируется.

5. Влияние времени

Синерезис - необратимый процесс старения студня, сопровождаемый упорядочением структуры с сохранением первоначальной формы, сжатием сетки и выделением из нее растворителя.

При старении студней происходит сжатие каркаса и выдавливание воды - преимущественно свободной, а не той которая входит в состав гидратных оболочек.



6. Влияние индифферентных электролитов

Электролиты могут действовать чрезвычайно разнообразно в зависимости от их концентрации и химической природы.

Электролиты, уменьшающие растворимость полимера, обычно способствуют студнеобразованию.

На застудневание в основном влияют анионы.

Анионы по их действию на студнеобразование можно разделить на две группы:

- **анионы, в сравнении с водой ускоряющие застудневание:**

сульфат-ион > цитрат-ион > ацетат-ион

- **анионы, в сравнении с водой затрудняющие застудневание:**

$Cl^- > NO_3^- > Br^- > I^- > NCS^-$

7. Влияние неэлектролитов

Влияние неэлектролитов на студнеобразование чрезвычайно специфично.

Если неэлектролиты являются ПАВ и могут адсорбироваться на поверхности частицы, придавая ей лиофильные свойства, то студнеобразование не происходит.

Неэлектролиты, мало меняющие поверхностное натяжение раствора, такие как сахара, ускоряют студнеобразование, причем виноградный сахар в большей степени, чем тростниковый сахар в сравнении с водой.

8. Влияние pH

Влияние pH на застудневание заметно, если **ВМС** является амфотерным (белок).

Застудневание лучше всего идет при значении pH , отвечающем изоэлектрической точке.

Зависимость способности к застудневанию у растворов белков от pH изменяется по седлообразной кривой, как и другие свойства.

С явлением застудневания связан процесс свертывания крови.

Студни в виде тонких мембран способствуют избирательному поглощению и переносу различных веществ, обмену веществ, использованию и превращению различных форм энергии.

Большое значение имеют в живых организмах процессы старения студней.

В результате старения студнеобразных мембранных клеток и соединительных тканей происходит их уплотнение, понижение проницаемости, что, в свою очередь, ведет к нарушению обмена вещества между клеткой и окружающей средой. Старение приводит к снижению способностей студней тканей и органов связывать воду (онтогенетическое высыхание), так как при старении уменьшаются величина электрического заряда частиц и степень гидратации.



Вопросы для самоконтроля

- 1. Что называется изоэлектрической точкой белка?**
- 2. В чем заключается особенность осмотического давления ВМВ?**
- 3. Охарактеризуйте агрегативную устойчивость белков. Что Вы понимаете под высаливанием белков, денатурацией, коацервацией?**
- 4. Перечислите факторы, влияющие на процесс студнеобразования.**

**СПАСИБО
ЗА ВАШЕ
ВНИМАНИЕ!**