

Программа дисциплины «Высокомолекулярные соединения»

I. Название дисциплины – ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

II. Шифр дисциплины - присваивается Управлением академической политики и организации учебного процесса

III. Цели и задачи дисциплины

Цель дисциплины - ознакомить студентов с особым классом химических веществ – высокомолекулярными соединениями, дать практические навыки использования полученных знаний для решения учебных и исследовательских задач в области химии и физики биополимеров (белков, нуклеиновых кислот, полисахаридов).

Задача дисциплины – дать студентам теоретические знания и практические навыки о:

- основных понятиях химии высокомолекулярных соединений;
- методах синтеза полимеров;
- структуре макромолекул;
- физико-химических особенностях поведения полимеров;
- полимерах как особом классе современных материалов;
- методологии применения основных понятий химии высокомолекулярных соединений к анализу физико-химических свойств природных полимеров (белков, полисахаридов, нуклеиновых кислот).

IV. Место дисциплины в структуре ООП

Дисциплина «Высокомолекулярные соединения» относится к базовой части учебного плана бакалавриата по программе интегрированного магистратуры (ИМ) по направлениям «Биохимия и молекулярная биология», «Биоинженерия и биотехнология», «Генетика, клеточная биология, эмбриология», «Физиология» и изучается в 3-м семестре на 2-м курсе бакалавриата.

Для освоения дисциплины необходимо освоение следующих дисциплин: общей химии, органической химии, физической химии.

Форма промежуточной аттестации – контрольная работа.

V. Форма проведения дисциплины – лекции.

VI. Распределение трудоемкости по разделам и темам, а также формам проведения занятий с указанием форм текущего контроля и промежуточной аттестации

| № п/п | Наименование разделов и тем дисциплины/наименование разделов (этапов практики) | Трудоемкость (в ак. часах) по формам занятий (для дисциплин) и видам работ (для практик) | | | Самостоятельная работа | Форма контроля |
|-------|--|--|--|--|------------------------|--------------------|
| | | Лекции | Практические занятия (семинары) / полевые работы | Лабораторные работы / камеральная работа | | |
| I. | РАЗДЕЛ I: ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ. | | | | | |
| 1. | Введение. | 2 | | | | |
| 2. | Синтез макромолекул – цепная полимеризация. | 2 | | | | |
| 3. | Синтез макромолекул – поликонденсация и химическая модификация. | 2 | | | | |
| 4. | Изомерия макромолекул. Классификация полимеров. Номенклатура. | 2 | | | | |
| 5. | Основные представители синтетических и природных полимеров, области их практического применения. | 2 | | | | |
| | Письменная контрольная работа № 1 по материалам РАЗДЕЛА I (Темы 1 – 5) | 2 | | | | Контрольная работа |
| II. | РАЗДЕЛ II: СВОЙСТВА ИЗОЛИРОВАННЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ | | | | | |
| 6. | Конформационный анализ изолированных макромолекул. Модели. | 2 | | | | |

| | | | | | | |
|---|---|---|--|--|--|--------------------|
| 7. | Конформационный анализ изолированных макромолекул. Понятие статистического сегмента. | 2 | | | | |
| 8. | Основные понятия физической химии растворов полимеров. | 2 | | | | |
| 9. | Экспериментальные методы исследования макромолекул в растворах Абсолютные методы. | 2 | | | | |
| 10. | Экспериментальные методы исследования макромолекул в растворах. Относительные методы. | 2 | | | | |
| | Письменная контрольная работа № 2 по материалам РАЗДЕЛА II (Темы 6 – 10) | 2 | | | | Контрольная работа |
| РАЗДЕЛ III: ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ | | | | | | |
| 11. | Электролитическая диссоциация в растворах полимеров. Полиэлектролиты. | 2 | | | | |
| 12. | Конформационный анализ полиэлектролитов в растворах. | 2 | | | | |
| РАЗДЕЛ IV: ОСНОВЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ БИОПОЛИМЕРОВ КАК ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ | | | | | | |
| 13. | Строение и свойства изолированных макромолекул биологических полимеров – белков и нуклеиновых кислот. | 2 | | | | |
| 14. | Белки и нуклеиновые кислоты как полиэлектролиты. | 2 | | | | |
| 15. | Интерполимерные комплексы. | 2 | | | | |
| | Письменная контрольная работа № 3 по материалам РАЗДЕЛОВ III и VI (Темы 11 – 15) | 2 | | | | Контрольная работа |

VII. Содержание дисциплины

Раздел I. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ.

Тема № 1. Введение.

Предмет «Высокомолекулярные соединения». Основные понятия и определения: высокомолекулярное соединение, макромолекула, полимер, мономер, олигомер, мономерное звено, полимеризация, деполимеризация, деструкция. Молекулярная масса и степень полимеризации. Основные отличия свойств полимеров от свойств низкомолекулярных соединений, обусловленность этих отличий высокими значениями молекулярной массы и цепочным строением полимерных молекул. Полимеры как материалы. Роль макромолекул в структурной организации и функционировании живой материи.

Задания для самостоятельной работы: Самостоятельно составить таблицу основных отличий высокомолекулярных соединений от низкомолекулярных.

Тема № 2. Синтез макромолекул – цепная полимеризация.

Основные методы синтеза полимеров: цепная полимеризация, поликонденсация, химическая модификация природных полимеров. Радикальная полимеризация: химизм, термодинамика, кинетическое уравнение для скорости полимеризации. Причины появления полидисперсности у полимерных образцов. Среднемассовая и среднечисленная молекулярные массы полимеров. Понятия о молекулярно-массовом распределении (ММР), интегральной и дифференциальной функциях распределения полимеров по молекулярным массам, коэффициенте полидисперсности образцов. Регулирование молекулярной массы при радикальной полимеризации. Понятие о катионной и анионной полимеризации.

Задания для самостоятельной работы: Самостоятельно рассчитать предельные температуры полимеризации для выбранных преподавателем полимеров.

Тема № 3. Синтез макромолекул – поликонденсация и химическая модификация.

Понятие о поликонденсации, примеры, уравнение зависимости степени полимеризации от степени конверсии, влияние неэквивалентного соотношения реагентов и наличия монофункциональных добавок. Равновесная и неравновесная поликонденсация. Регулирование молекулярной массы полимеров при проликонденсации. Особенности биосинтеза белков и нуклеиновых кислот как регулируемой поликонденсации. Химическая модификация полимеров на примере получения производных целлюлозы.

Задания для самостоятельной работы: Самостоятельно рассчитать среднечисловые степени полимеризации поликонденсационных полимеров для выбранных условий синтеза

Тема № 4. Изомерия макромолекул. Классификация полимеров. Номенклатура.

Понятие о конфигурационной изомерии макромолекул. Особенности конфигурационной изомерии синтетических полимеров: голова-голова, голова-хвост, цис-, транс-. Стереорегулярные синтетические полимеры (изо- и

синдиотактические), примеры, описание с использованием проекций Фишера. Особенности синтеза стереорегулярных полимеров. Химическая классификация полимерных соединений. Природные и синтетические полимеры. Карбоцепные и гетероцепные полимеры. Гомополимеры и сополимеры (статистические, чередующиеся, блочные и привитые). Линейные, разветвленные, лестничные, звездообразные и сшитые полимеры. Номенклатура высокомолекулярных соединений.

Задания для самостоятельной работы: Самостоятельно составить классификацию полимеров по выбранному признаку. Привести примеры.

Тема № 5. Основные представители синтетических и природных полимеров, области их практического применения.

Важнейшие представители синтетических полимеров (полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полиметилметакрилат, полиизопрен, тефлон, полиамиды, полиэферы и полисилоксаны). Роль полимеров как материалов (пластмассы, эластомеры, волокна, адгезивные материалы). Белки, нуклеиновые кислоты и полисахариды как важнейшие представители биополимеров.

Задания для самостоятельной работы: Самостоятельно выписать все области практического применения для выбранного полимера.

Письменная контрольная работа № 1 по материалам Раздела I (темы 1-5).

Раздел II. СВОЙСТВА ИЗОЛИРОВАННЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ.

Тема № 6. Конформационный анализ изолированных макромолекул. Модели.

Понятие о гибкости макромолекул и конформации. Характеристики статистического клубка - среднее квадратичное расстояние между концами цепи, среднее квадратичное радиус инерции. Модель свободно-сочлененной цепи. Контурная длина макромолекулы и среднее квадратичное расстояние между концами цепи. Степень свернутости макромолекулы. Модель цепи с фиксированными валентными углами и свободным внутренним вращением.

Задания для самостоятельной работы: Самостоятельно рассчитать геометрические параметры макромолекулы данной молекулярной массы, исходя из выбранной модели.

Тема № 7. Конформационный анализ изолированных макромолекул. Понятие статистического сегмента.

Понятие о статистическом сегменте Куна. Его физический смысл. Использование сегмента Куна для расчета геометрических параметров изолированных макромолекул. Связь гибкости макромолекул с их химическим строением: факторы, влияющие на гибкость реальных цепей.

Задания для самостоятельной работы: Самостоятельно рассчитать геометрические параметры макромолекулы данной молекулярной массы, исходя из значений сегмента Куна.

Тема № 8. Основные понятия физической химии растворов полимеров.

Особенности процесса растворения полимеров. Концентрационный режим. Типы фазовых диаграмм системы полимер-растворитель, примеры. Понятие об уравнении состояния, его физический смысл. Уравнение состояния идеального раствора. Причины неидеального поведения растворов полимеров. Вириальное уравнение состояния полимера в растворе. Параметр взаимодействия Флори-Хаггинса (χ), второй вириальный коэффициент (A_2) и его термодинамический смысл. Понятие термодинамического качества растворителя: хорошие, плохие и псевдоидеальные (Θ)-растворители. Θ -температура.

Задания для самостоятельной работы: Самостоятельно проанализировать фазовую диаграмму для выбранной системы полимер-растворитель.

Тема № 9. Экспериментальные методы исследования макромолекул в растворах Абсолютные методы.

Задачи и особенности исследования макромолекул в растворах, классификация методов исследования. Осмотическое давление растворов полимеров. Использование метода осмометрии для определения молекулярной массы полимеров и второго вириального коэффициента. Рассеяние света растворами полимеров. Использование метода светорассеяния для определения молекулярной массы, второго вириального коэффициента и радиуса инерции полимерного клубка.

Задания для самостоятельной работы: Самостоятельно определить геометрию и молекулярную массу полимера из данных осмометрии или светорассеяния.

Тема № 10. Экспериментальные методы исследования макромолекул в растворах. Относительные методы.

Гидродинамические свойства макромолекул в растворе. Физические основы метода вискозиметрии. Модель Эйнштейна для плотных сферических частиц (глобулярные белки). Вискозиметрия разбавленных растворов полимеров: определение молекулярной массы, размеров и формы макромолекул в растворе (уравнения Хаггинса, Марка-Куна-Хаувинка и Флори-Фокса). Использование методов скоротной седиментации и изотермической диффузии для определения структурных параметров макромолекул.

Задания для самостоятельной работы: Самостоятельно определить геометрию и молекулярную массу полимера из данных вискозиметрии, седиментации или диффузии.

Письменная контрольная работа № 2 по материалам Раздела II (темы 6-10).

Раздел III. ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ.

Тема № 11. Электролитическая диссоциация в растворах полимеров. Полиэлектролиты.

Полиэлектролиты и их классификация (сильные, слабые, поликислоты, полиоснования, полисоли, полиамфолиты). Примеры. Особенности диссоциации полиэлектролитов. Отличия от диссоциации низкомолекулярных электролитов.

Уравнение Хассельбаха-Гендерсона. Электростатическая составляющая свободной энергии Гиббса и ее экспериментальное определение из кривых потенциометрического титрования.

Задания для самостоятельной работы: Самостоятельно проанализировать кривые титрования слабых полиэлектролитов.

Тема № 12. Конформационный анализ полиэлектролитов в растворах.

Основные отличия молекулярных свойств полиэлектролитов от неионогенных полимеров: эффект полиэлектролитного набухания; влияние pH, ионной силы и концентрации полиэлектролита на гидродинамические свойства его макромолекул. Амфифильные полиэлектролиты, образование вторичных структур.

Задания для самостоятельной работы: Самостоятельно построить зависимости приведенной вязкости от pH для различных слабых полиэлектролитов.

Раздел IV. ОСНОВЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ БИОПОЛИМЕРОВ КАК ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ/

Тема № 13. Строение и свойства изолированных макромолекул биологических полимеров – белков и нуклеиновых кислот.

Конформационный анализ белков. Особенности химического строения пептидной связи. Гибкость белковых макромолекул и понятие упорядоченных (регулярных) конформаций. Кооперативный характер образования вторичных структур белков и полипептидов. Представление о третичной и четвертичной структуре белков. Сущность явления денатурации белков. Общие представления об упорядоченных структурах нуклеиновых кислот. Понятие персистентной длины макромолекулы, ее связь с сегментом Куна. Причины образования компактных структур макромолекулами нуклеиновых кислот.

Задания для самостоятельной работы: Самостоятельно составить таблицу основных видов взаимодействий, стабилизирующих вторичную и третичную структуру белков.

Тема № 14. Белки и нуклеиновые кислоты как полиэлектролиты.

Особенности диссоциации аминокислот и глобулярных белков. Полиамфолиты. Изоэлектрическое и изоионное состояние. Методы определения изоэлектрической точки белков. Взаимодействие белков с низкомолекулярными ионами. Электрофоретические свойства белков, использование электрофореза для разделения белков и анализа состава биологических жидкостей. Нуклеиновые кислоты как полиэлектролиты. Изоэлектрическая точка нуклеиновых кислот. pH и солевая чувствительность нуклеиновых кислот. Электрофоретические свойства нуклеиновых кислот.

Задания для самостоятельной работы: Самостоятельно проанализировать диссоциацию полиамфолитов исходя из значений их изоэлектрической и изоионной точек.

Тема № 15. Интерполимерные комплексы.

Термодинамические основы образования интерполимерных комплексов. Примеры. Структура интерполимерных комплексов синтетических и биологических полимеров. Интерполимерные комплексы как промежуточная ступень перехода от макромолекул к клеточным органеллам. Использование интерполимерных комплексов в современных медицинских и биологических нанотехнологиях.

Задания для самостоятельной работы: Самостоятельно привести примеры интерполимерных комплексов в биологических системах.

Письменная контрольная работа № 3 по материалам по материалам Разделов III и IV (темы 11-15).

УШ. Перечень компетенций, формируемых в результате освоения дисциплины

ОНК – в результате освоения дисциплины студент должен знать химические принципы образования полимеров, структурные особенности макромолекул как особого класса химических соединений, методологию физико-химического анализа поведения биологически значимых макромолекул – белков, нуклеиновых кислот и полисахаридов.

ИК – в результате освоения дисциплины студент должен уметь использовать полученные знания для применения в области молекулярной биологии, биохимии, биофизики, геной инженерии, а также смежных областях биологии.

СК – в результате освоения дисциплины студент должен представлять себе место полимеров в мире техносферы и живой природы

ПК – в результате освоения дисциплины студент должен уметь применять принципы химии высокомолекулярных соединений к исследованию биологически значимых макромолекул.

СПК – данная дисциплина участвует в формировании биохимических, биофизических, вирусологических и молекулярно-биологических компетенций

IX. Используемые образовательные, научно-исследовательские и научно-производственные технологии:

А. Образовательные технологии. Будут использованы лекционные презентации с использованием современного компьютерного оборудования, компьютеризированный учет текущей успеваемости студентов по предмету, анимационные картинки молекулярной динамики макромолекул, решение студентами большого количества задач;

Б. Научно-исследовательские технологии. В процессе обучения студентам будет доступен большой банк оригинальной исследовательской литературы по химии высокомолекулярных соединений;

В. Научно-производственные технологии. В процессе обучения студентам смогут решать компьютерные задачи по использованию высокомолекулярных соединений в области биотехнологии, биоинженерии и медицины.

Х. Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы студентов, оценочные средства контроля успеваемости и промежуточной аттестации:

А. Учебно-методические рекомендации для обеспечения самостоятельной работы студентов. Студентам будет предоставлен большой выбор учебно-методической литературы, банк оригинальных статей по химии высокомолекулярных соединений, индивидуальный набор контрольных задач.

Б. Примерный список заданий для проведения текущей и промежуточной аттестации

1. Приведите уравнения химических реакций (инициирования, роста и обрыва цепи), протекающих в водном растворе полиакриловой кислоты $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ в присутствии ионов Fe^{2+} и перекиси кислорода H_2O_2 . Учтите, что обрыв цепи в этой реакции происходит по механизмам как диспропорционирования, так и рекомбинации.
2. Какие типы конфигурационной изомерии - а) нет изомеров; б) голова-хвост; в) цис-транс; и г) изо-синдио – возможны для каждого из следующих перечисленных линейных полимеров: 1) полиэтилен $-\text{[CH}_2-\text{CH}_2\text{]}_n-$; 2) поливинилхлорид $-\text{[CH}_2-\text{CHCl]}_n-$; 3) поливинилиденхлорид $-\text{[CH}_2-\text{CCl}_2\text{]}_n-$; 4) поливинилхлорид $-\text{[CHCl-CHCl]}_n-$; 5) политрихлорэтилен $-\text{[CHCl-CCl}_2\text{]}_n-$; и 6) политетрахлорэтилен $-\text{[CCl}_2-\text{CCl}_2\text{]}_n-$?
3. Характеристическая вязкость одного и того же образца полистирола (ПС) в хлороформе $[\eta]=1.44$ дл/г, в циклогексане (θ - растворитель) $[\eta] = 0.18$ дл/г. Радиус инерции ПС в циклогексане $(R_G)_\theta = 9.6$ нм. Рассчитайте значение радиуса инерции ПС в хлороформе.
4. На одном графике схематически изобразите зависимость pK от α (α - степень диссоциации) для: а) – бессолевого водного раствора линейной полиакриловой кислоты; б) – бессолевого водного раствора линейной полиакриловой кислоты, макромолекулы которой внутримолекулярно подшиты ковалентными связями (т.е. клубок не может разворачиваться). Поясните ваш ответ.
5. Как изменится (увеличится, уменьшится, не изменится) параметр «а» в уравнении Марка-Куна-Хаувинка при уменьшении концентрации низкомолекулярной соли в водном растворе полиакрилата натрия? Ответ обоснуйте.

В. Примерный список вопросов для проведения текущей и промежуточной аттестации

1. Основные понятия и определения химии высокомолекулярных соединений: макромолекула, полимер, мономер, олигомер, степень полимеризации, мономерное звено, полимеризация, деполимеризация, деструкция.
2. Причины появления полидисперсности у синтетических и некоторых природных полимеров. Среднечисловая и средневесовая молекулярные массы, коэффициент полидисперсности, функция молекулярно-массового распределения.
3. Кинетические особенности радикальной полимеризации, способы регулирования скорости полимеризации и средней молекулярной массы образующихся полимеров.
4. Принципы синтеза полимеров методом ступенчатой полимеризации (поликонденсации). Примеры. Влияние глубины конверсии реакции на среднюю степень полимеризации.
5. Конфигурация макромолекул. Основные виды изомерии высокомолекулярных соединений.
6. Понятие о гибкости макромолекул и конформации. Представления о форме и размерах изолированной полимерной цепи, способах их количественного описания – среднеквадратичном расстоянии между концами цепи, среднеквадратичном радиусе инерции.
7. Вириальное уравнение состояния полимера в растворе. Параметр взаимодействия Флори-Хаггинса (χ), второй вириальный коэффициент (A_2) и их физический смысл.
8. Понятие Θ -температуры и её физический смысл. Связь Θ -температуры с критической температурой растворения и размерами изолированных клубков.
9. Вискозиметрия разбавленных растворов полимеров. Абсолютная, относительная, удельная, приведенная и характеристическая вязкость: определение, размерность, физический смысл. Концентрационная зависимость приведенной вязкости растворов полимеров.
10. Определение молекулярной массы макромолекул с помощью метода вискозиметрии (уравнение Марка-Куна-Хаувинка).
11. Полиэлектролиты и их классификация (сильные, слабые, поликислоты, полиоснования, полисоли, полиамфолиты). Примеры.

12. Электростатическая составляющая свободной энергии Гиббса и её экспериментальное определение из кривых потенциометрического титрования бессолевых растворов слабых полиэлектролитов.
13. Вискозиметрия растворов полиэлектролитов. Явление полиэлектролитного набухания. Иоонное разбавление.
14. Гибкость полипептидов. Причины образования вторичных структур.
15. Гибкость макромолекул нуклеиновых кислот. Понятие персистентной длины макромолекулы и её физический смысл.

XI. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины/практики:

А. Основная литература.

1. Киреев В.В. *Высокомолекулярные соединения*, Учебник М.: Юрайт, 2013
2. Семчиков Ю.Д. *Высокомолекулярные соединения*, Учебник, М.: Академия, 2006
3. *Практикум по высокомолекулярным соединениям*, под редакцией В.А. Кабанова, Учебное пособие, М.: Химия, 1987
4. Шур. А.М. *Высокомолекулярные соединения*, Учебник, М.: Высшая школа, 1981

Б.Дополнительная литература.

1. М.Б. Лачинов, В.С. Пшежецкий. “Общие представления о полимерах”, МГУ, Химический ф-т, 1987.
2. М.Б.Лачинов, Е.В. Черникова, “Методические разработки к практическим работам по синтезу высокомолекулярных соединений, часть 1, Химический ф-т, 2002.
3. Е.А. Лысенко, А.А. Ефимова, И.В. Чернов, Е.А. Литманович. “Методические разработки к практическим работам по растворам полимеров”, Часть I, МГУ, Химический ф-т, 2011.
4. А.Д. Антипина, Н.М. Кабанов. “Методические разработки к практическим работам по полиэлектролитам”, МГУ, Химический ф-т, 1983.

В.Программное обеспечение и Интернет-ресурсы.

1. Сайт практикума ВМС химического факультета МГУ - <http://www.vmsmsu.ru>
2. Сайт химического факультета МГУ - <http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/vms.html>
3. Макрогалерея - <http://www.pslc.ws/russian/index.html>

XII. Материально-техническое обеспечение дисциплины / практики

А. Помещения

Южная химическая аудитория Химического факультета МГУ;

Б. Оборудование

Проектор с компьютером, доска

В. Иные материалы

Мел, тряпка для протирки доски, бумага А-4, принтер, набор DVD-дисков