

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Биологический факультет

Кафедра биоинженерии

Оценка влияния вариантов фенолов на динамику поливиниловых спиртов в водном растворе

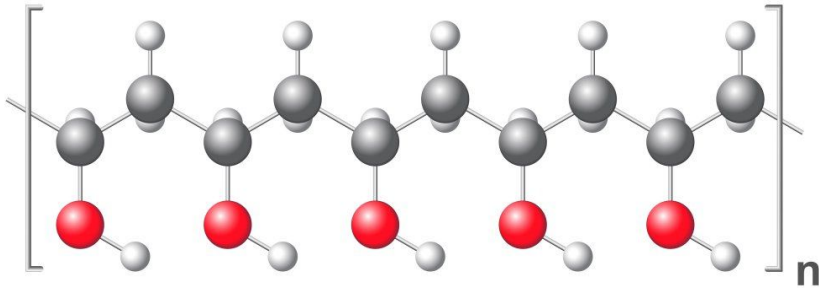
студента IV курса
Бова Максим Георгиевич

Руководители:
к. ф.-м. н. Армеев Григорий Алексеевич
аспирант Кристовский Николай Всеволодович

Москва - 2025

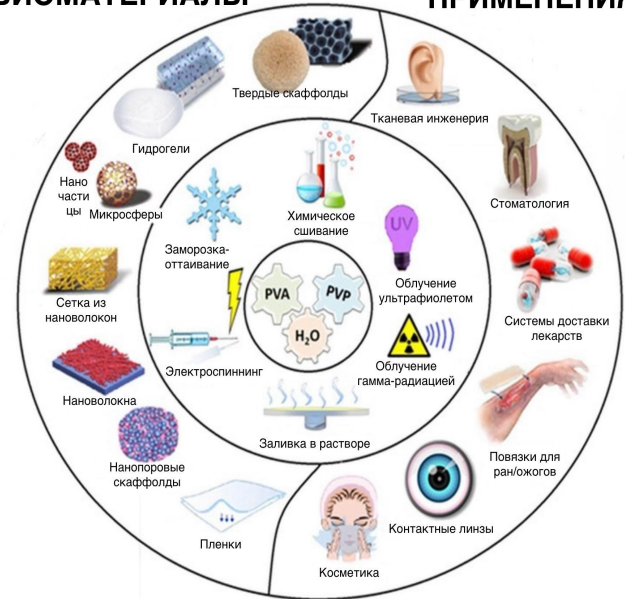
Введение

Химическая формула ПВС



Области применения поливинилового спирта

БИОМАТЕРИАЛЫ ПРИМЕНЕНИЯ



Цели и задачи

Цель:

Целью данной работы является изучение влияния фенолов на динамику растворов поливинилового спирта.

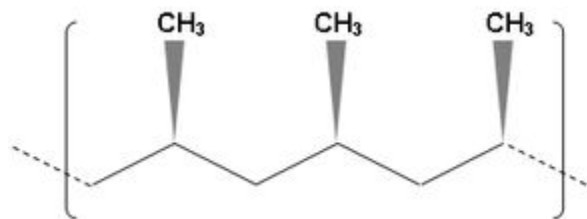
Задачи:

- Подготовить протокол параметризации и сборки систем, в состав которых входят молекулы полимеров, фенолов и воды.
- Провести расчеты молекулярной динамики для 5 видов систем: полимер в воде, полимер в растворе с фенолом, катехолом, резорцином и гидрохиноном.
- Исследовать структурные и физико-химические свойства молекулярных систем на основе анализа траекторий молекулярной динамики.

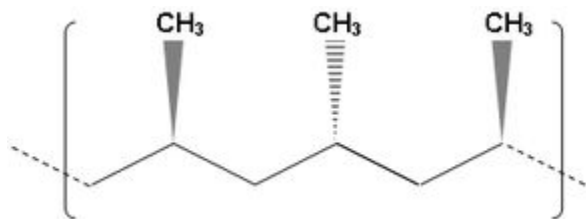
Материалы и методы

Структурные данные о цепи полимера ПВС были получены от коллег из института элементоорганических соединений им. А. И. Несмеянова РАН.

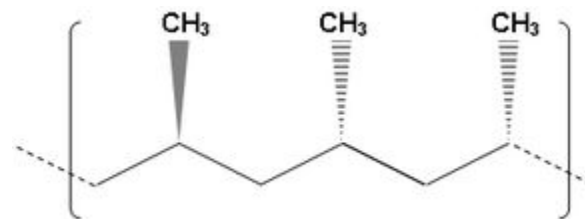
- Молекулярная масса 86000 г/моль
- Методом ^{13}C ЯМР были полученные данные о составе молекулы: 55% синдиотактических участков, 18% изотактических участков и 27% атактических участков.



Изотактическая триада



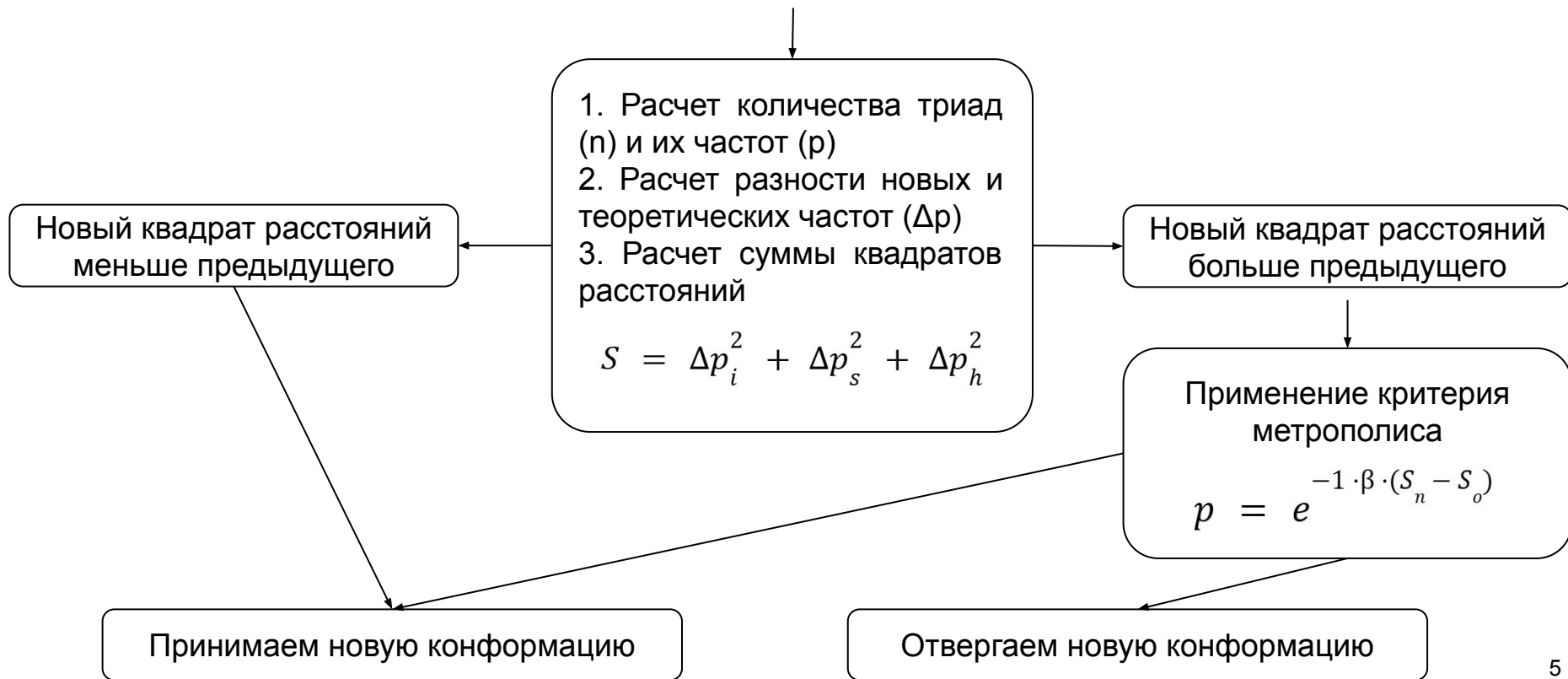
Синдиотактическая триада



Гетеротактическая триада

Схема генерации последовательности конформаций

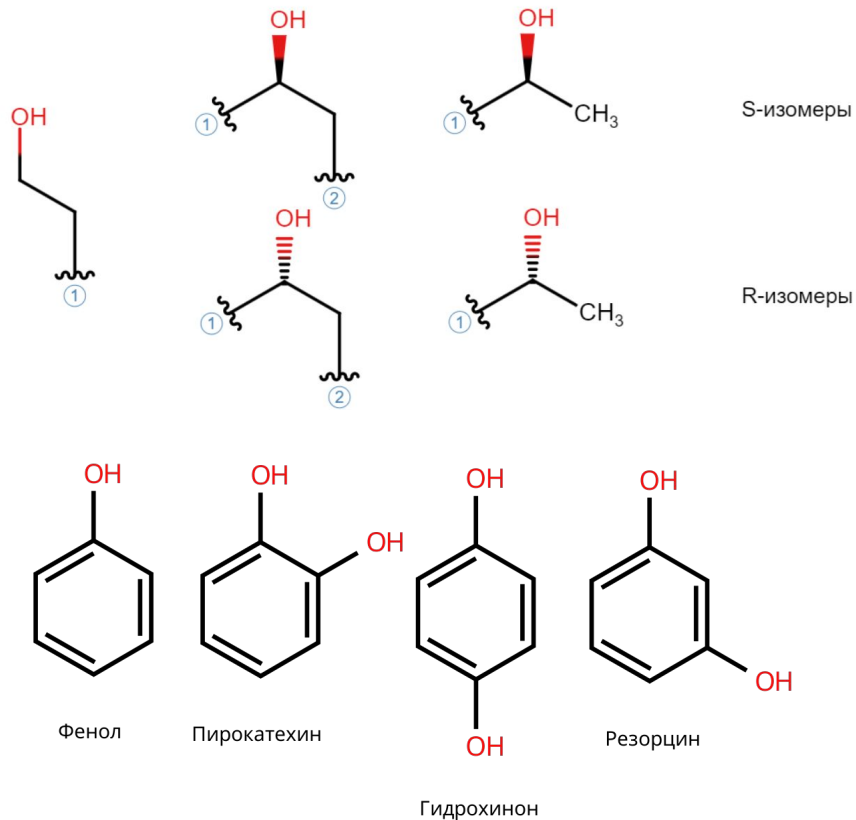
...RRRRRRRRR... $\xrightarrow{\text{Внесение замены}}$...RRRR**S**RRRR...



Материалы и методы

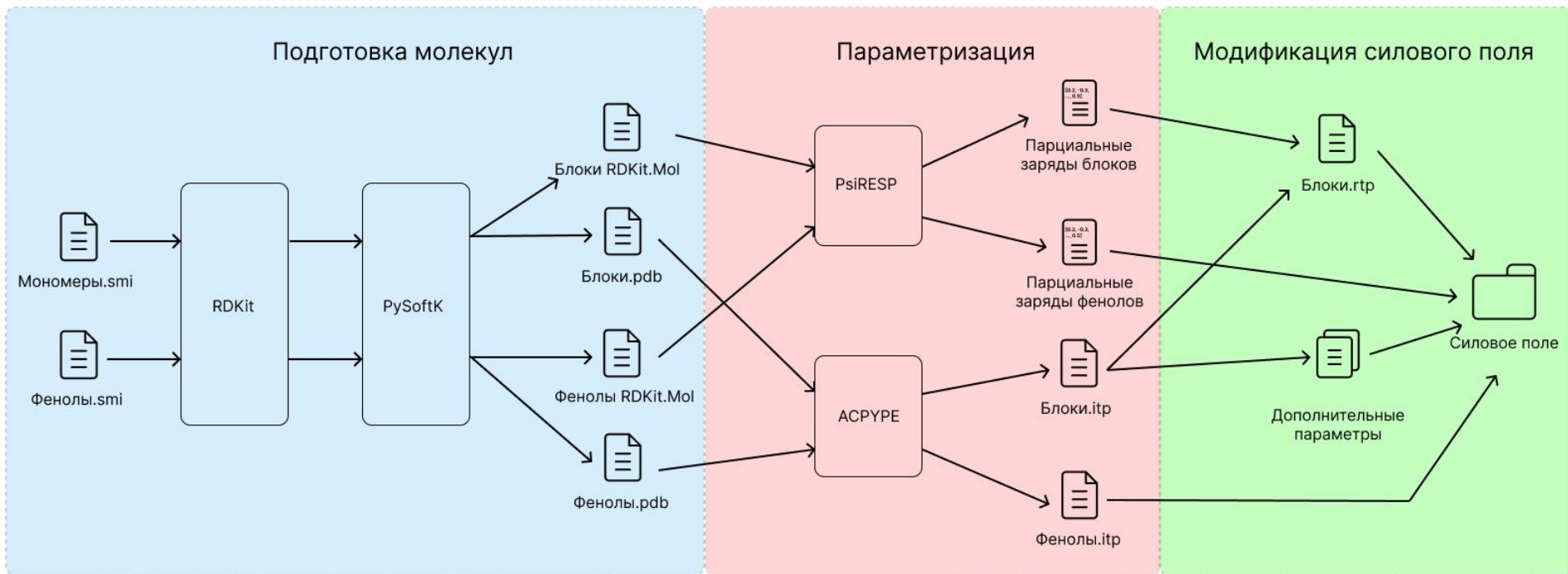
Для проведения параметризации полимерная цепь была разделена на молекулярные блоки – составные части, по которым будет задаваться общая топология цепи.

Фенолы параметризовались по протоколу для малых молекул.



Материалы и методы

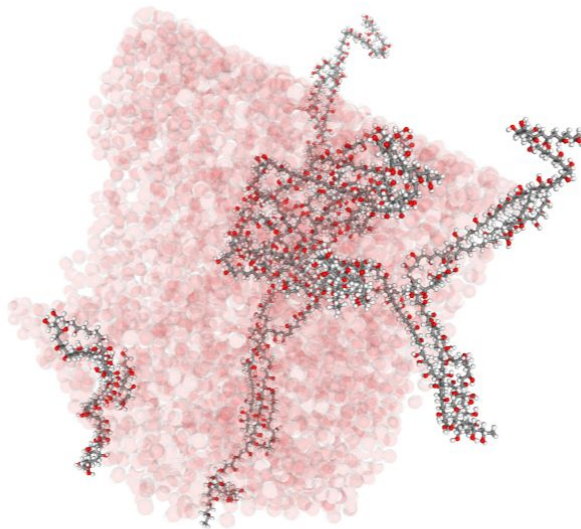
Схема протокола параметризации



Материалы и методы

Детали вычислений

- Была подготовлена система с 10 цепями полимеров длиной 53 мономера, траектории молекулярной динамики рассчитывались с использованием программного пакета GROMACS.
- Был проведен классический расчет молекулярной динамики, система не содержала ионов и моделировалась с использованием TIP3P. В качестве силового поля использовался GAFF2.
- В системы, где необходимо добавлялись фенолы, их число на систему составило 35 молекул.
- Протоколы выполнялись в следующем порядке: минимизация, эквilibрация 1, алгоритм имитации отжига, эквilibрация 2, подготовительный запуск динамики, создание 5 реплик системы и запуск динамики.



Система после минимизации и эквilibрации

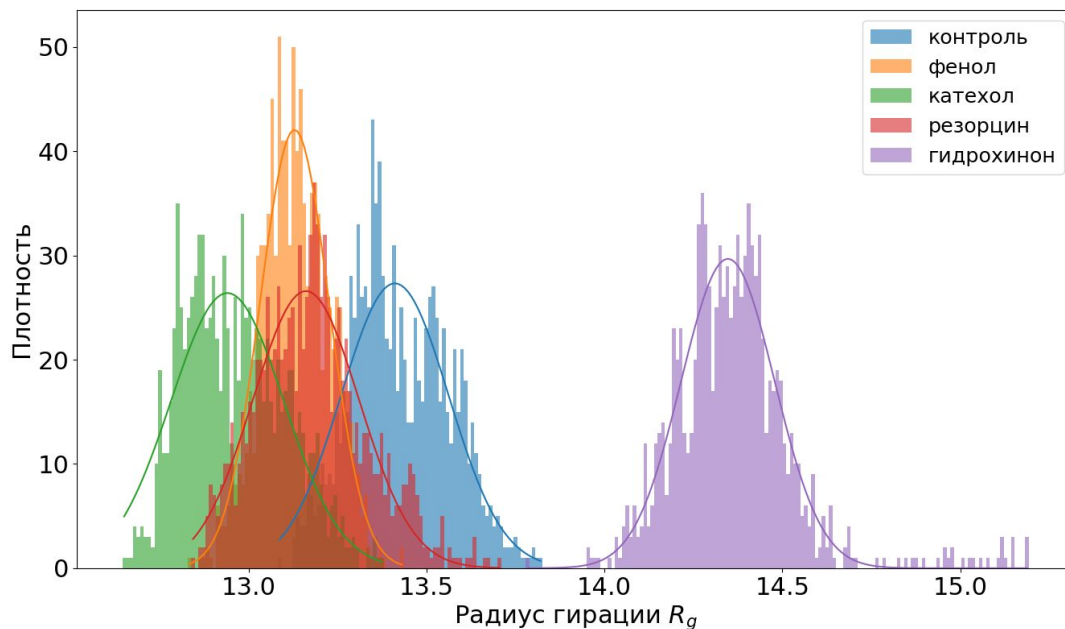
Результаты и обсуждение

Для чистого ПВС ($M_w = 20000$ г/моль) R_g имеет значение 22 ± 1 Å для растворов 7-11% (w/w). В вычислительных экспериментах получены значения 1,2 Å

Статистические параметры

Система	μ	σ	Полуширина
Контроль	13,41	0,15	0,36
Фенол	13,13	0,1	0,23
Катехол	12,94	0,16	0,37
Резорцин	13,16	0,15	0,35
Гидрохинон	14,36	0,13	0,31

Распределение значений радиусов гираций



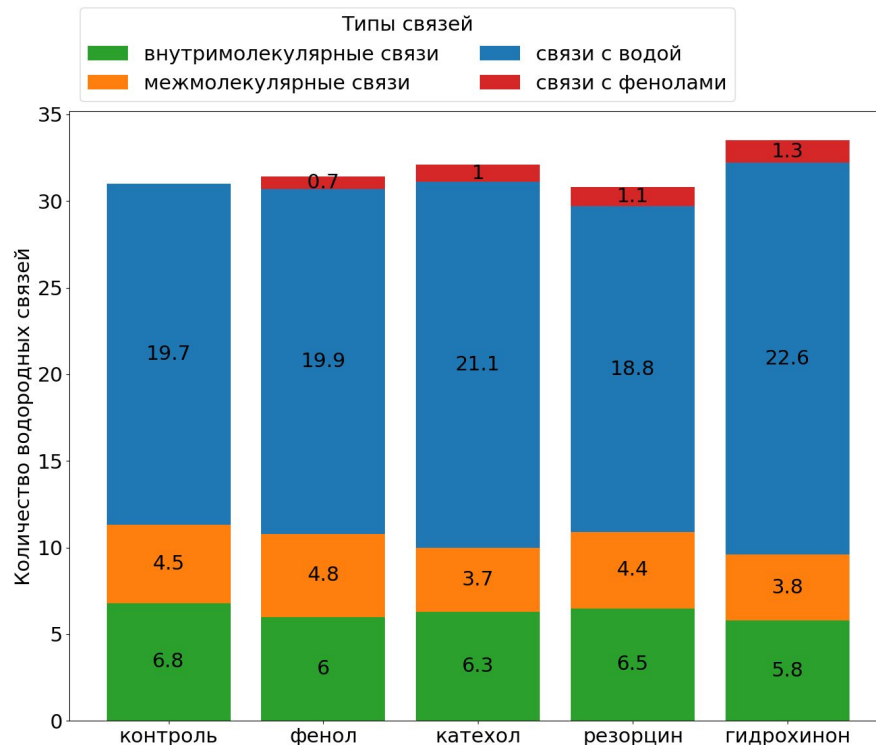
Результаты и обсуждение

Характеристические времена жизни

Система	$\tau_{\text{внутр}}$, ПС	$\tau_{\text{меж}}$, ПС	$\tau_{\text{вода}}$, ПС
Контроль	91,77	126,34	15,3
Фенол	88,68	145,16	21,7
Катехол	85,1	114,72	23,52
Резорцин	94,98	101,22	17,34
Гидрохинон	76,30	95,45	21,7

Проведен анализ ANOVA для числа водородных связей, полученные значения p-value близки к 0, что свидетельствует о наличии статистически значимых различий.

Сравнения числа водородных связей



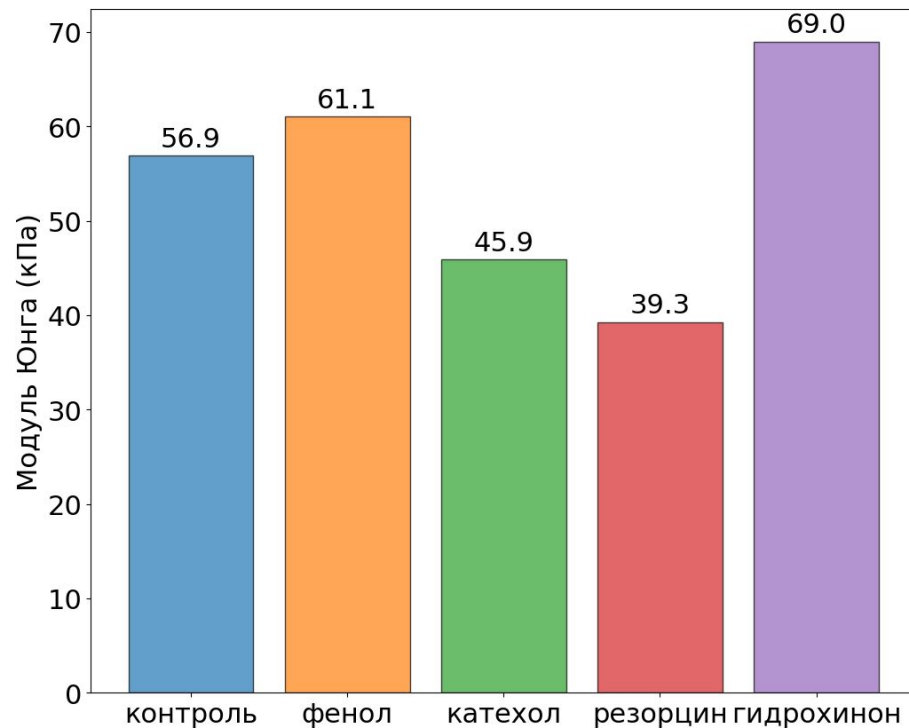
Результаты и обсуждение

Для полученных систем был вычислен модуль Юнга через длину персистенции.

В ходе данных расчетов был сделан ряд приближений: цепь полимера соответствует червеобразной модели (WLC), контурная длина полимерной цепи $L_c \gg l_p$.

Полученные данные оказались ниже экспериментальных значений.

Сравнение модулей Юнга различных систем

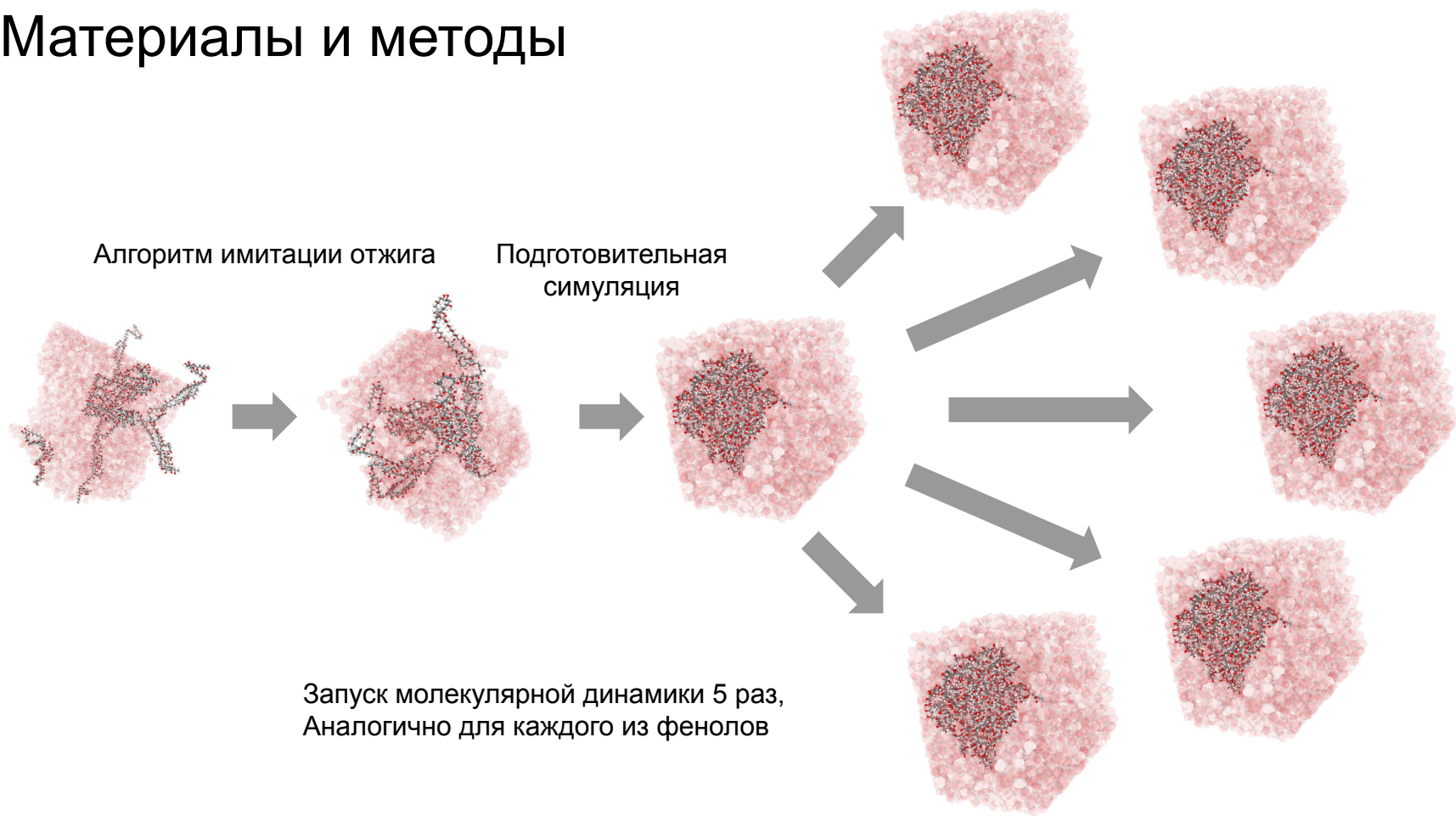


Выводы

1. Разработан и реализован универсальный протокол сборки молекулярных систем полимеров и модифицировано силовое поле Amber14SB для описания мономеров поливинилового спирта и фенольных соединений.
2. Разработанные параметры силового поля воспроизводят литературные данные по динамике поливиниловых спиртов.
3. Добавление различных вариантов фенолов изменяет характеристики систем:
 - 3.1. Плотность системы уменьшается в порядке: гидрохинон, вода, резорцин, фенол, катехол.
 - 3.2. Среднее число внутримолекулярных водородных связей уменьшается в порядке: вода, резорцин, фенол, катехол, гидрохинон.
 - 3.3. Среднее число межмолекулярных водородных связей уменьшается в порядке: фенол, вода, резорцин, гидрохинон, катехол.
 - 3.4. Среднее число водородных связей с водой уменьшается в порядке: гидрохинон, катехол, фенол, вода, резорцин.
 - 3.5. Среднее число водородных связей с фенолами уменьшается в порядке: гидрохинон, резорцин, катехол, фенол.

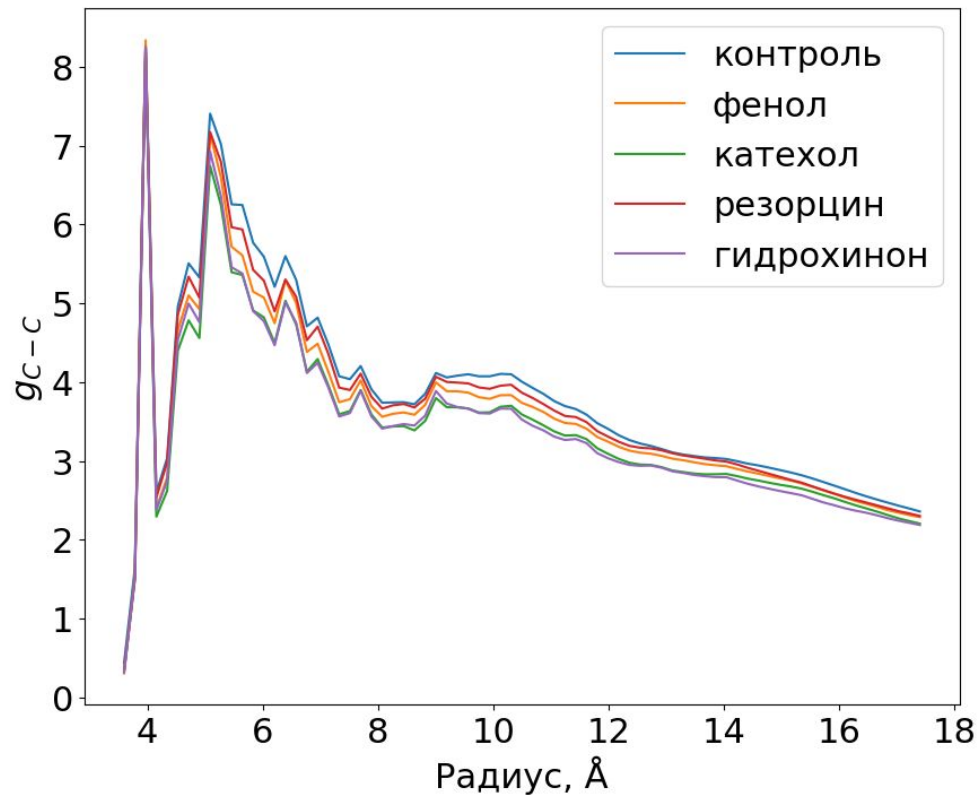
Спасибо за внимание!

Материалы и методы



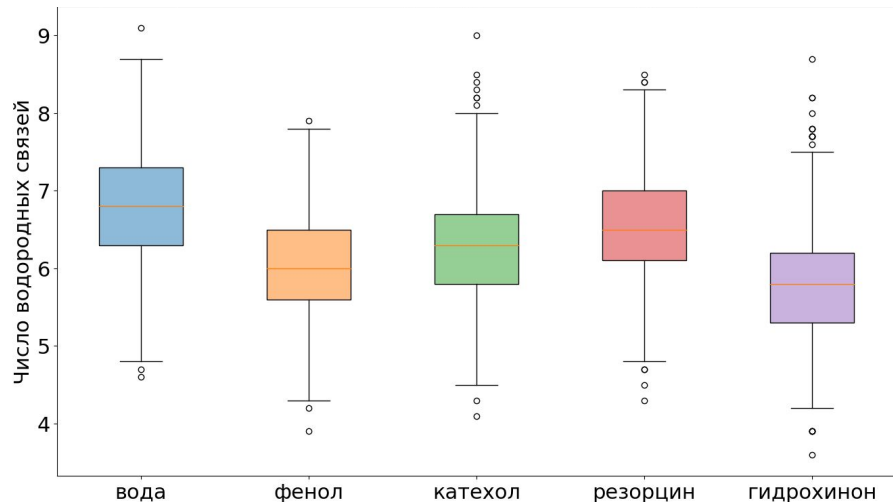
Результаты и обсуждение

Системы с гидрохиноном имеют самые свободные цепи, а самые свернутые у резорцина и катехола. Вода занимает промежуточное положение между группами.



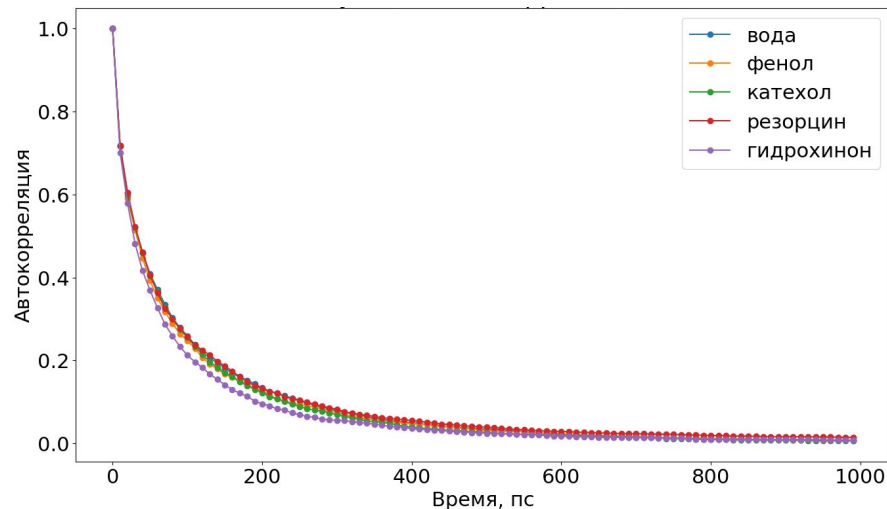
Результаты и обсуждение

Внутримолекулярные водородные связи



Характеристические времена

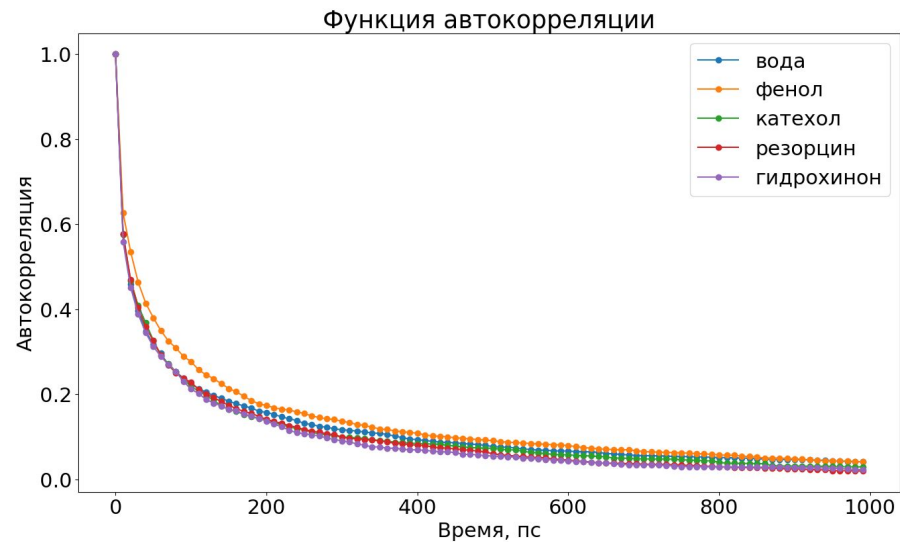
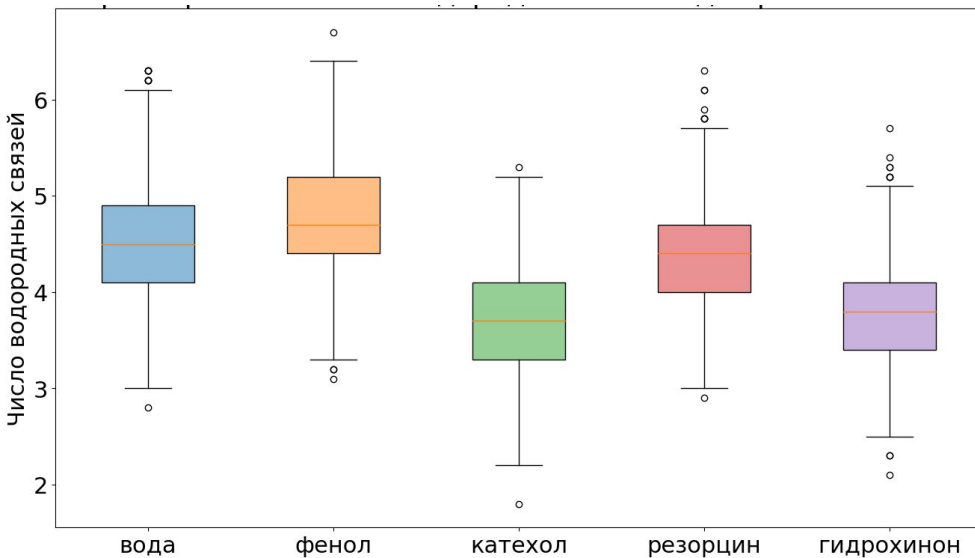
Внутримолекулярные водородные связи



Система	Вода	Фенол	Катехол	Резорцин	Гидрохинон
τ , пс	91,77	88,68	85,1	94,98	76,30

Результаты и обсуждения

Межмолекулярные водородные связи

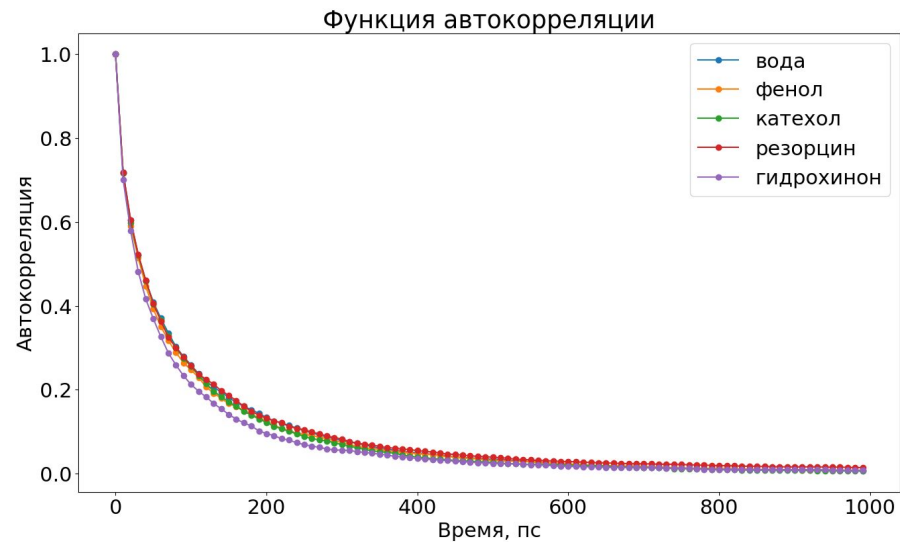
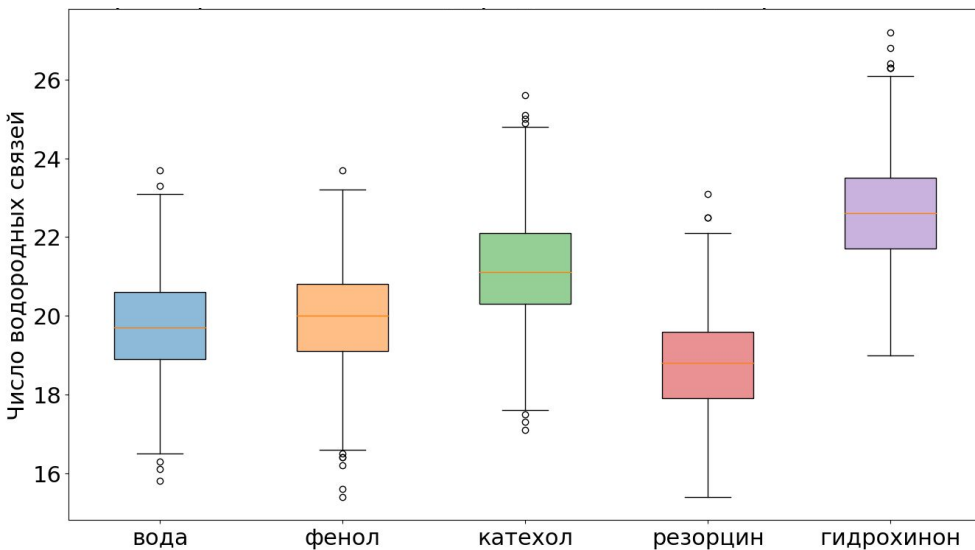


Характеристические времена

Система	Вода	Фенол	Катехол	Резорцин	Гидрохинон
τ , пс	126,34	145,16	114,72	101,22	95,45

Результаты и обсуждения

Водородные связи с молекулами воды

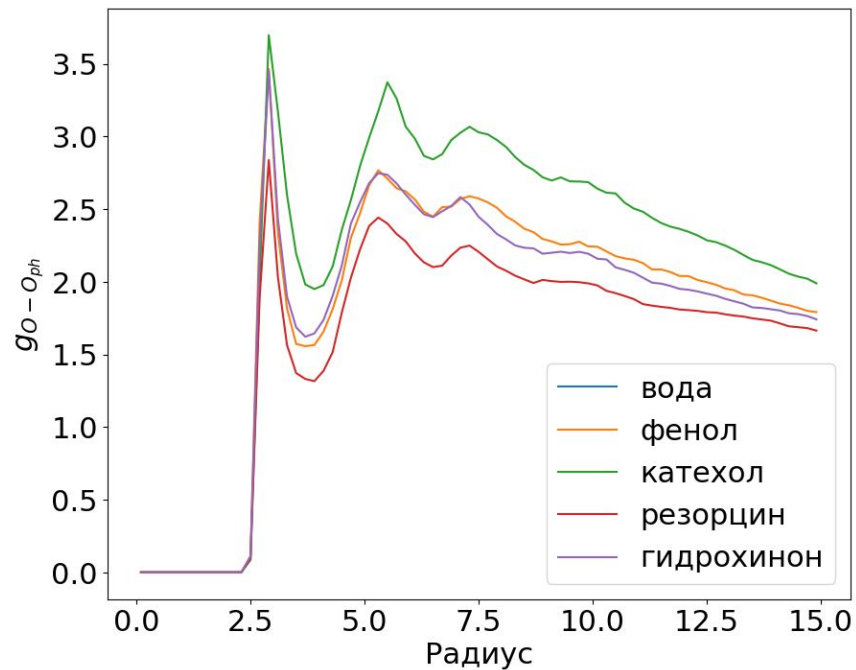
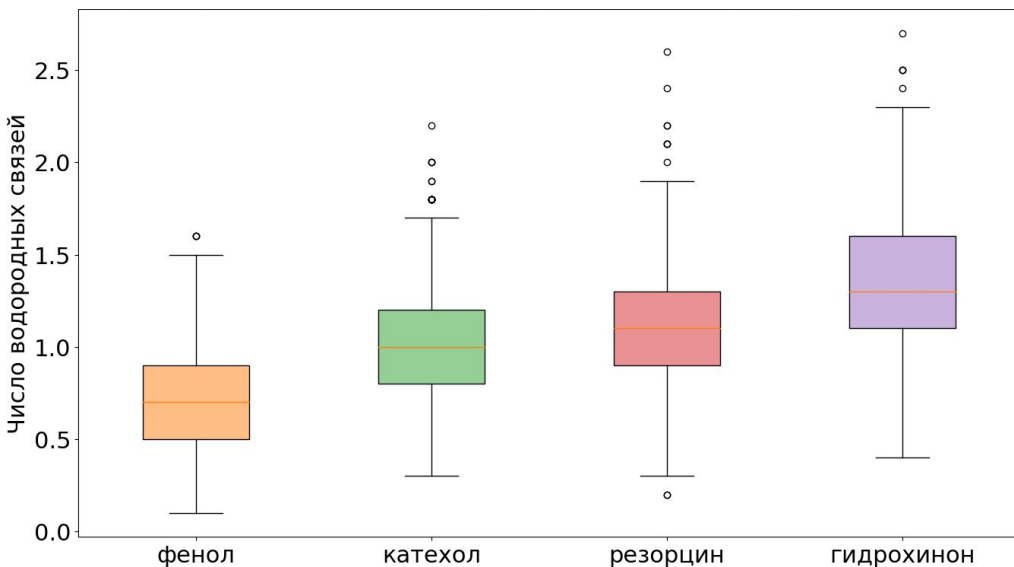


Характеристические времена

Система	Вода	Фенол	Катехол	Резорцин	Гидрохинон
τ, пс	15,30	21,7	23,52	17,34	21,7

Результаты и обсуждение

Водородные связи с молекулами фенолов



Выделяется 2 домена фенолов
вокруг цепей полимеров.
Наибольшая плотность
наблюдается для катехола,
наименьшая для резорцина.