

УДК 541.64

А. А. Шагинян<sup>1</sup>, П. К. Акоюян<sup>1</sup>, Л. Г. Арсенян<sup>1</sup>, А. Г. Погосян<sup>1</sup>,  
В. С. Вихренко<sup>2</sup>, Я. Г. Грода<sup>2</sup>**КОНФОРМАЦИОННЫЕ И ДИФфуЗИОННЫЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ ПОЛИВИНИЛСПИРТА И ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ**<sup>1</sup> *Международный научно-образовательный центр НАН Республики Армения,  
ул. Маршала Баграмяна, 24д, 0019 Ереван, Армения**[paruyr.hakobyan@gmail.com](mailto:paruyr.hakobyan@gmail.com), [levon.arsenyan@gmail.com](mailto:levon.arsenyan@gmail.com), [poghosyan@gmail.com](mailto:poghosyan@gmail.com)*<sup>2</sup> *Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13а,  
220006 Минск, Беларусь**[vvikhre@bstu.unibel.by](mailto:vvikhre@bstu.unibel.by), [groda@bstu.unibel.by](mailto:groda@bstu.unibel.by)*

Поливиниловый спирт, или поливинилспирт (ПВС,  $(C_2H_4O)_n$ ) и поливинилпирролидон (ПВП,  $(C_6H_9NO)_n$ ) являются одними из наиболее широко используемых в различных областях науки и промышленности полимерных соединений. Оба указанных полимера активно используются в медицине. В частности, первый из них используется в качестве лубриканта при изготовлении глазных капель и растворов для контактных линз и в качестве эмболизирующего агента при нехирургическом лечении онкологических заболеваний. В свою очередь, наиболее известным медицинским применением ПВП является его использование в качестве заменителя плазмы крови. Препарат обладает высокой стойкостью и может вводиться больным вне зависимости от группы их крови. В последние годы макромолекулы ПВС рассматриваются в качестве возможных транспортных агентов по доставке лекарственных препаратов в живых организмах.

Учитывая интерес к указанным полимерам с научной и промышленной точек зрения, большую важность приобретает исследование их конформационного и динамического поведения. В то же время следует отметить, что физический эксперимент не предоставляет возможности получения полной детальной картины системы, позволяя сделать лишь общие предположения о ее макроструктуре. Методы же компьютерного моделирования, в частности, молекулярной динамики, дают возможность исследовать структуру системы, особенности ее динамики как визуально, так и при помощи анализа различных характеристических макро- и микропараметров.

В настоящей работе приводятся результаты анализа данных молекулярно-динамического моделирования, позволяющие оценить конформационные особенности и диффузионные характеристики исследуемых макромолекул.

Для моделирования молекул ПВС и ПВП методом молекулярной динамики (МД) были построены модели систем ПВС–вода и ПВП–вода. Построение моделей проводилось в несколько этапов. На первом этапе на основе общеизвестных кристаллографических параметров (длины валентных связей, величины валентных и торсионных углов и т. д.) были построены модели мономеров. На втором этапе методом репликации мономеров были построены полимеры ПВС и ПВП, состоящие из 1024 и 408 мономерных звеньев, соответственно, с общей молекулярной массой около 45 000 г/моль каждый.

Каждая модель была внедрена в водную среду, состоящую из 31000 молекул воды. В итоге были получены модели двух систем – ПВС/вода и ПВП/вода – с массовым концентрационным соотношением  $C_{ПВС}/C_{ВОДА} = C_{ПВП}/C_{ВОДА} = 1:13$ .

Моделирование проведено при комнатной температуре ( $T=300$  К) и давлении в одну атмосферу. Его длительность соответствует 100 нс биологического времени при временном шаге интегрирования 0.5 фс.

Моделирование показало, что макромолекула ПВС имеет близкую к сферической форму с радиусом  $2.5 \div 2.7$  нм, в то время как форма молекулы ПВП близка к эллипсоиду вращения с полуосями примерно 2.0 и 3.5 нм. При этом можно отметить, что компактизация обоих полимеров происходит достаточно быстро – в течении начальных  $15 \div 25$  нс. Различие равновесных форм полимеров обусловлено различием атомных групп, присоединяемых к углеродному скелету макромолекулы. В случае ПВС это достаточно малые ОН-группы, тогда как в ПВП присоединяется значительно больший радикал  $\text{NC}_4\text{H}_6\text{O}$ .

Радиусы инерции обоих полимеров достаточно резко изменяются в течение первых нескольких наносекунд, после чего выходят на свои стационарные значения, равные 1.97 и 2.16 нм для ПВС и ПВП, соответственно.

Для изучения статических корреляций в рассматриваемой макромолекуле на основе данных о положении каждого ее атома была предложена процедура конструирования ортонормированного базиса, связанного с каждым мономером.

Это позволило установить, что плоскости отдельных мономеров ориентированы друг относительно друга хаотическим образом. Полученный результат свидетельствует о высокой относительной подвижности мономерных звеньев, практически свободно вращающихся вокруг связей, соединяющих отдельные мономеры. В то же время угол между углеродной связью в мономере ПВС и связью между мономерами является практически постоянным вдоль полимерной цепи и равным приблизительно  $70^\circ$ .

На основании данных о положении атомов полимера исследована эволюция положения его центра масс и определен коэффициент трансляционной диффузии, значения которого оказались равными  $0.03$  нм<sup>2</sup>/нс в случае ПВС и  $0.008$  нм<sup>2</sup>/нс для ПВП.

Помимо этого был вычислен тензор осевых моментов инерции и собственный кинетический момент каждой из макромолекул в системе координат, связанной с ее центром масс, что позволило численно решить уравнение вращательного движения и оценить средний угол поворота макромолекулы вокруг каждой из координатных осей и тем самым определить коэффициент вращательной диффузии ( $0.01$  и  $7 \cdot 10^{-6}$  рад<sup>2</sup>/нс для ПВС и ПВП, соответственно).

Молекулярно-динамическое моделирование показало, что диффузионные свойства молекул полимеров ПВС и ПВП существенно различаются. Поступательное и вращательное движение молекулы ПВС соответствует представлениям об обычной диффузии, тогда как молекула ПВП демонстрирует субдиффузионное поведение с показателем степени, близким к 0.5. Это обуславливает снижение подвижности молекулы ПВП на рассматриваемых временных масштабах. Сопоставление результатов моделирования с гидродинамическими оценками показывает, что гидродинамическая теория недооценивает вклад эффектов трения при рассмотрении движения молекулы ПВС и оказывается неприменимой в случае молекулы ПВП.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № X11APM-002) и Государственного комитета по науке Министерства образования и науки Армении.