

А. Л. Рабинович, П. О. Рипатти (Петрозаводск, ИБ КарНЦ РАН). **Метод Монте–Карло для исследования конформационных свойств длинноцепочечных полиненасыщенных жирнокислотных компонентов фосфолипидов.**

Основная проблема при исследовании отдельных цепных молекул и образуемых ими систем — установление взаимосвязи между химическим строением исходных молекулярных цепей и физическими свойствами итоговых систем в разных условиях, иногда — функциональной ролью ее компонентов. В частности, в литературе накоплен громадный материал биохимических исследований жирнокислотного состава липидов очень многих природных объектов. При этом в липидных молекулах ряда мембран обнаружены весьма специфические линейные полиеновые цепи: их длина достигает 40 атомов углерода, расположение в молекуле фосфолипида также необычно и отвечает положению $sn - 1$ глицеринового основания. Такие цепи содержат 4–6 метилепрерывающихся двойных связей *cis*. Предложить и обосновать представления о возможной функциональной роли столь необычных молекулярных цепей можно было бы при наличии сведений об их физических свойствах. К сожалению, такие сведения отсутствуют; экспериментальных или теоретических работ по исследованию свойств таких необычных ацилов, насколько нам известно, в литературе нет. В таких ситуациях конструктивный путь получения информации о свойствах молекулярных систем — применить имитационное компьютерное моделирование.

В работе, представленной данным сообщением, методом Монте–Карло проведена компьютерная имитация конформационного поведения молекулярных цепей вида $N : 4(n - 6)cis$, $N : 4(n - 3)cis$, $N : 5(n - 6)cis$, $N : 5(n - 3)cis$, $N : 6(n - 6)cis$, $N : 6(n - 3)cis$, где N — количество атомов углерода ($N = 24, 26, 28, \dots, 38$). Выбор перечисленных молекул для исследования определялся биохимическими данными: согласно литературе, в «необычных» липидах реальных биологических объектов идентифицированы углеводородные компоненты именно такого строения. Для каждой из молекул генерировали на компьютере по 300000–1000000 конформаций (в зависимости от N) в невозмущенном состоянии. При имитации все углы внутреннего вращения вокруг простых связей $C - C$ основной цепи молекул непрерывно изменяли в диапазоне от 0 до 360 градусов, валентные связи и валентные углы были фиксированными. В итоге были рассчитаны различные средние величины, в том числе характеристики равновесной гибкости. Проведено сравнение рассчитанных однотипных свойств обсуждаемой совокупности молекул. Оказалось, в частности, что для каждого N указанного выше диапазона характеристики гибкости пентаеновой $N : 5(n - 6)cis$ и гексаеновой $N : 6(n - 3)cis$ цепей практически совпадают, несмотря на существенную разницу в строении молекул. Аналогичное равенство гибкостей обнаружено для соответствующих пар цепей тетраенов $N : 4(n - 6)cis$ и пентаенов $N : 5(n - 3)cis$. Иными словами, эффект уменьшения гибкости цепи, вызываемый сокращением числа двойных связей на единицу, и эффект увеличения этой гибкости, вызываемый сдвигом всей группы двойных связей к середине цепи на 3 углеродных атома, для изученной совокупности молекул взаимно компенсируют друг друга. Температурный коэффициент средних геометрических размеров полиеновых участков при замене групп цепей $N : 4(n - 6)cis$ и $N : 5(n - 3)cis$ группами цепей $N : 5(n - 6)cis$, $N : 6(n - 3)cis$ понижается. Важно отметить, что ряд биохимических данных для реальных биомембран, интерпретация которых до настоящего времени была затруднена, обнаруживает явную корреляцию с изменениями свойств молекул. Анализ всей совокупности рассчитанных свойств и сопоставление жирнокислотных составов липидов разных природных объектов позволил в итоге существенно прояснить ситуацию, конкретизировать представления о возможной роли «длинноцепочечных» полиеновых ацилов в функционировании специфических мембранных систем.

Работа поддержана грантом НШ-306.2008.4 Президента РФ для ведущих научных

школ и Visby programme 00961/2008.