

А. Л. Рабинович, А. П. Любарцев (Петрозаводск, ИБ КарНЦ РАН; Стокгольм, Стокгольмский университет). **Изучение фосфолипидных мембран методом молекулярной динамики.**

В процессах функционирования биологических мембран важнейшую роль играют углеводородные цепи фосфолипидов, которые содержат двойные связи. Исследования свойств мембран проводятся широко и всесторонне, однако понимание молекулярных механизмов функционирования липидов, понимание взаимосвязи между химическим строением липидов и их физическими свойствами на сегодня нельзя считать удовлетворительным. В данной работе методом молекулярной динамики в полноатомном приближении проведено моделирование, в жидкокристаллическом состоянии, совокупности бислоев, состоящих из молекул фосфатидилхолинов (ФХ) разного строения. Одна из двух углеводородных цепей липидной молекулы каждого бислоя — насыщенная (содержащая 16 или 18 атомов углерода), а вторая — ненасыщенная (18, 20 или 22 атома углерода). Количество двойных связей *цис* во второй цепи варьировали от 1 до 6. Совокупность из 16 бислоев в единых условиях изучена впервые. Для каждого из них исследован ряд свойств молекул липидов, характеризующих конформационные, геометрические особенности. Вычислены характеристики, которые являются важными для мембранных систем: параметры порядка каждой связи $C-C$ и $C-H$ цепей относительно нормали к поверхности каждого бислоя, параметры порядка связей головных групп липидов, функции распределения по ориентациям каждой связи. Кроме того, изучены среднеквадратичные пространственные тепловые флуктуации (вдоль нормали к поверхности бислоя) всех атомов относительно своих равновесных положений.

Выявлено, что для некоторых двойных связей встречаются нарушения « $C=C$ »-эффекта: это двойные связи, расположенные (а) либо очень близко к группам $C=O$ цепей (т. е. к полярной головной группе липидов), — флуктуации двойных связей в этой области, по-видимому, более затруднены, чем флуктуации связей простых, (б) либо вблизи свободного конца насыщенной цепи $sn-1$ в тех случаях, когда ненасыщенная цепь $sn-2$ липидной молекулы является более длинной, чем цепь $sn-1$ (содержит большее количество атомов углерода).

Проведена аппроксимация функций распределения векторов-связей по ориентациям и установлены соотношения между характеристиками функций распределения и типом (простая или двойная), расположением каждой связи в цепи, величиной ее параметра порядка. Такой подход дает возможность выявить физическую картину упорядочения каждой связи в липидных молекулах разных типов. Проанализированы средние положения центров всех атомов вдоль нормали к поверхности бислоев. Зафиксированы случаи перекрывания положений концевых атомов насыщенных $sn-1$ цепей противоположных монослоев (проникновения концевых атомов цепей одного монослоя в область другого монослоя). Аналогичного перекрывания или сближения атомов ненасыщенных $sn-2$ цепей не установлено ни в одном из 16 исследованных бислоев. Показано, что две углеводородные цепи одной липидной молекулы оказывают взаимное влияние друг на друга, на соответствующие конформационные свойства. Изучено также влияние температуры на свойства бислоев.

Бислои из молекул, содержащих цепи с наиболее протяженными полиеновыми участками с несопряженными двойными связями, качественным образом выделяются по своим характеристикам. Причины, которые определяют различия между свойствами систем, являются фундаментальными, универсальными, они связаны с различиями во внутренних вращениях вокруг простых связей углерод-углерод. Совокупность этих особенностей можно рассматривать как молекулярный механизм, который и обеспечивает реализацию свойств цепей того или иного строения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 10-03-00201а, гранта Президента РФ для ведущих научных школ НШ-3731.2010.4 и Visby programme 00961/2008.