

А. Л. Рабинович, Д. В. Журкин (Петрозаводск, ИБ КарНЦ РАН, ПетрГУ). **О поиске устойчивых тенденций в соотношениях между химическим строением и физическими свойствами углеводородных цепных молекул.**

Одной из фундаментальных проблем физики и химии высокомолекулярных соединений является установление связей между химическим строением цепных молекул и их физическими свойствами. Если экспериментальные данные по свойствам изучаемой совокупности цепей немногочисленны или отсутствуют, то для вычисления искомых свойств целесообразно использовать компьютерное моделирование. При этом важно преодолеть (или минимизировать) зависимость результатов расчетов от принятых приближений, от деталей использованной модели и параметров силового поля. В настоящей работе эта задача рассмотрена для совокупности углеводородных олигомеров, имеющих строение, которое наиболее распространено среди компонентов молекул фосфолипидов биомембран: это неразветвленные углеводородные цепи, количество атомов углерода в которых равно 16, 18, 20, 22; они содержат до 6 метиленпрерывающихся *cis*-двойных связей в различных положениях. Сравнение свойств разных олигомеров проведено в невозмущенном состоянии. Учтено реальное химическое строение молекул в полноатомном приближении. Рассмотрена схема взаимозависимости внутренних вращений в цепи в пределах каждых трех последовательных торсионных углов; они принимали значения от 0 до 360 град в рамках непрерывного спектра. Использован метод Монте-Карло компьютерной имитации конформационного поведения молекул. Торсионные углы генерированы методом существенной выборки по энергии близких взаимодействий; на заключительном этапе учтены вероятности генерирования каждой конформации и вероятности ее реализации в каноническом ансамбле, что позволяет получить состоятельную оценку средних для наблюдаемой величины H :

$$H_{\omega} = \frac{\sum_{\nu=1}^{\omega} H(\{\varphi\}^{\nu}) \exp[-U(\{\varphi\}^{\nu})/k_B T] [(L_1)_{m_1, \lambda_{1,1}^{\nu}}] [(L_2)_{m_1, \lambda_{2,1}^{\nu}}] [(L_3)_{m_1, \lambda_{3,1}^{\nu}}] \prod_{\gamma=2}^{N-3} [(L_3)_{m_{\gamma}, \lambda_{3,\gamma}^{\nu}}]}{\sum_{\nu=1}^{\omega} \exp[-U(\{\varphi\}^{\nu})/k_B T] [(L_1)_{m_1, \lambda_{1,1}^{\nu}}] [(L_2)_{m_1, \lambda_{2,1}^{\nu}}] [(L_3)_{m_1, \lambda_{3,1}^{\nu}}] \prod_{\gamma=2}^{N-3} [(L_3)_{m_{\gamma}, \lambda_{3,\gamma}^{\nu}}]}.$$

Здесь N — количество атомов углерода в основной цепи молекулы; $\{\varphi\}$ — совокупность углов внутреннего вращения $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{N-1}$ вокруг связей основной цепи; U — конформационная энергия молекулы; k_B — постоянная Больцмана; T — температура; ω — количество конформаций в выборке; ν — номер текущей конформации; m — идентификационный номер, отвечающий типу молекулярного фрагмента, γ — его последовательный номер в цепи данной молекулы. Конфигурационное пространство каждого фрагмента цепи m_{γ} при данной температуре T было разделено численными методами на 1000000 «состояний» (идентифицируемых индексом λ), вероятности реализации которых были одинаковыми; в угловых единицах форма каждого состояния представляла собой параллелепипед. Выбор номера состояния λ при генерировании конформации осуществлялся случайно с соблюдением надлежащей последовательности типов фрагментов вдоль данной цепи, и L_1, L_2, L_3 — длины

сторон случайно выбранного параллелепипеда. Используемый алгоритм при избранном силовом поле является замкнутым: не требует априорного знания или подбора статистических весов ротамеров.

Рассчитаны разные средние характеристики всех олигомеров и изучены их зависимости от параметров строения молекул: количества атомов N , количества двойных связей d и их местоположения. Изучено влияние разных схем вычисления энергии олигомеров и разных силовых полей на эти характеристики, с использованием доступных литературных данных. Показано, что переход от схемы попарной взаимозависимости торсионных углов к схеме взаимозависимости трех последовательных углов, замена одного реалистического силового поля на другое влияют на абсолютные значения средних характеристик молекул, но позволяют выявить такие тенденции в зависимостях «структура–свойства», которые устойчивы по направленности наблюдающихся изменений свойств молекулы от изменений ее строения; они качественно согласуются в разных моделях.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ НШ-1410.2014.4.