

УДК 541.64:539.199

**СВОЙСТВА УГЛЕВОДОРОДНЫХ ЦЕПЕЙ ЛИПИДОВ  
ПРИРОДНЫХ МЕМБРАН И НЕКРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ  
СИММЕТРИЙНЫЕ ИНВАРИАНТЫ В ИХ СТРУКТУРЕ<sup>1</sup>**

Рабинович А.Л.<sup>1</sup>, Талис А.Л.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*ИБ КарНЦ РАН, Петрозаводск 185910, ул. Пушкинская, 11*

<sup>2</sup>*ИНЭОС РАН, Москва 119991, ул. Вавилова, 28*

*e-mail: rabinov@krc.karelia.ru; talishome@mail.ru*

Особенности строения углеводородных цепей фосфолипидов биомембран определяются соответствием их строения некоторой фундаментальной системе конструкций алгебраической геометрии и топологии; отображение этой системы на структурный уровень определяет некристаллографическую симметрию цепей.

*ВВЕДЕНИЕ*

Исследование структурной организации, физических свойств и молекулярных механизмов функционирования биомембран требует решения одной из фундаментальных задач: установления взаимосвязей между химическим строением липидных компонентов мембран, физическими свойствами и функциональными особенностями разных мембранных структур. Для достижения этой задачи требуется сочетание разных уровней ее рассмотрения. Основу биомембран образуют молекулы фосфолипидов; они содержат полярную головную группу и две углеводородных цепи. Цепи могут быть линейными, моно- и поли-разветвленными, содержать циклическую группу (например, циклопропановую, циклопропеную или циклопентеновую), различаться длиной (количеством  $N$  атомов углерода), ко-

---

<sup>1</sup>Финансовое обеспечение работы - по теме ГЗ № 0221-2017-0050 (№ г.р. АААА-А17-117031710039-3).

личеством  $d$  двойных связей  $C=C$ , их местоположениями и конфигурациями (*cis* или *trans*). Теоретически количество комбинаций – вариантов строения – является огромным. Наиболее распространены линейные цепи со следующими особенностями [1]  $N$  – четное (причем,  $N \sim 12-22$ ); двойные связи – метиленпрерывающиеся, *cis*-конфигурации,  $d=0-6$ , местоположение в цепи первой из них  $\omega_3$ ,  $\omega_6$  или  $\omega_9$ . Ненасыщенные углеводородные цепи – аналоги компонентов фосфолипидов биомембран – представлены на рис. 1.

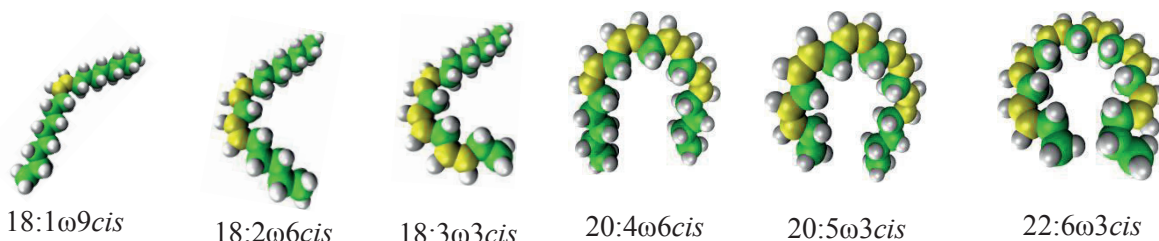


Рис. 1. Объемные модели углеводородных цепей, – аналогов цепей в фосфолипидах биомембран. Используются «жирнокислотные» обозначения, т.е.  $N:d\omega k cis$ , где  $N$  – количество атомов углерода;  $d$  – количество двойных связей; *cis* – их конфигурация; число  $k$  – местоположение первой двойной связи в цепи при отсчете от концевой группы  $CH_3$  (на что указывает символ  $\omega$ , не принимающий численных значений); все двойные связи являются метиленпрерывающимися.

Очевидно, причины столь общего единства в строении наиболее распространенных углеводородных цепей в составе фосфолипидов биомембран должны быть фундаментальными, аналогично другим известным структурным закономерностям всеобщей значимости. В настоящей работе развивается концепция, согласно которой упомянутое специальное их строение определяется его соответствием некоторой фундаментальной системе конструкций алгебраической геометрии и топологии. Отображение этой системы абстрактных конструкций на структурный уровень определяет «некристаллографическую» симметрию цепей. При этом важно отметить, что (*a*) для возникновения реальных структурных фрагментов в цепях (на конкурентной основе) существование этого соответствия является необходимым, но не достаточным условием (подобно тому, что существующая федоровская группа определяет возможность кристаллического упорядочения, но не гарантирует возникновение кристалла с данной группой

при любых физических условиях); (б) конструкции алгебраической геометрии указывают лишь на «идеальные образцы», в реальных же системах эти образцы модифицируются в зависимости от конкретного состава атомов.

### *Алгебраическая геометрия и барьерная функция биомембраны*

Одна из функций биомембран – создание преграды против проникновения в клетки инородных молекул. В реализации этой «барьерной» функции могут участвовать как полярные головные группы, так и углеводородные цепи фосфолипидов. Последние в своей значительной части представляют собой тетракоординированные структуры; их протяженность больше протяженности головных групп, но принципиальным является вопрос о том, может ли сформироваться из этих цепей такая тетракоординированная структура, которая обеспечит каждому атому максимально (по крайней мере – оптимально) плотное окружение соседними атомами. Максимально плотное тетракоординированное окружение всех тетракоординированных вершин достигается только в «политопае {240}» – 4-мерном аналоге алмаза [2, 3]. Все его 240 вершин принадлежат 3-мерной сфере  $S^3$  (пространству постоянной положительной кривизны), погруженной в 4-мерное евклидово пространство  $E^4$ ; порядок группы симметрии политопа {240} равен 2880. В каждой его вершине сходятся 18 гексациклов [2] в одной из конформаций с наименьшей энергией («скрученная ванна») [2].

Модель из пространства  $S^3$  – это формальный, но идеальный образец; реальную систему даст отображение в 3-мерное евклидово пространство  $E^3$  – пространство с нулевой кривизной – той части политопа {240}, которая позволит так же плотно, без значительных искажений, заполнить в  $E^3$  некоторую область; искомое отображение определит также и размеры области. В римановом [4] пространстве вдоль любой линии (но не поверхности!) существует евклидово пространство, *соприкасающееся* [4, p.99] с ним (т.е. с точностью до бесконечно малых второго порядка сохраняющее все

расстояния, измеренные в соседстве с заданной кривой). Следовательно, требуемое отображение из всей тетракоординированной структуры «политопа {240}» в  $E^3$  может быть осуществлено только для *линейных* тетракоординированных подструктур, т.е. цепей, и расположение атомов (вершин) в этих цепях в  $E^3$  может определяться в итоге симметриями римановых (неевклидовых) математических конструкций.

Политоп {240} – это объединение 2-х копий политопа {3,3,5}, каждая из которых является правильным 4-мерным многогранником со 120 вершинами [5] и группой симметрии порядка 14400 [2]. Если же осуществить единообразно, в строго определенных направлениях, *бесконечно малые* смещения 96 вершин политопа {3,3,5}, то итоговая система из  $120=(24+96)$  вершин будет обладать группой симметрии (содержащей уже 110592 элементов) подсистемы  $(D_4)^2$  8-мерной системы векторов  $E_8$  [6]. Если разбиение  $(24+96)$  затем удвоить по аналогии с «политопом {240}», то группа для суммы вершин  $(48+192)$  будет иметь порядок 221184 (т.к. в данной системе оси 5-го порядка не было [6]). При этом в системе  $(48+192)$  конформации всех гексациклов [2] бесконечно близки к исходным («скрученная ванна»), но количество элементов симметрии резко возросло (в  $221184/2880=76,8$  раза). Это означает, что системе  $(48+192)$  вершин отвечает более высокая энтропия, т.е. более глубокий, чем в политопе {240}, минимум свободной энергии. Но искомое решение даст та подсистема вершин из  $(48+192)$ , которая при отображении из  $E^4$  заполнит непрерывно и однородно некоторую область в  $E^3$ .

Известно [5; p.153, 298], что политоп {3,3,5} можно представить состоящим из 24 икосаэдров и 24 вершин в их центрах, при этом все вышеупомянутые 96 вершин охватываются 8 непересекающимися икосаэдрами [5; p.298, Table V(i)]. Три пары таких икосаэдров ( $2 \cdot 12=24$  вершины в каждой) преобразуются осью 3-го порядка друг в друга, образуя единую систему из  $3 \cdot 2 \cdot 12=72$  вершин (оставшиеся два икосаэдра отображаются осью

сами на себя); единство этой системы и определяет возможность непрерывно и однородно заполнить область в  $E^3$ . Упомянутые 72 вершины политопа  $\{3,3,5\}$  при переходе бесконечно малыми смещениями к системе  $(24+96)=(24+12+12+72)$  вершин могут быть представлены как три 24-вершинные цепи, которые преобразуются друг в друга осью 3-го порядка. Нами показано, что группа симметрии каждой из цепей изоморфна трионной подгруппе  $2^6:(PSL(3,2) \times S_3)$  группы Матье  $M_{24}$  [7; p.96] (символы  $\times$  и  $:$  означают, соответственно, прямое и полупрямое произведения), где  $PSL(3,2)$  – проективная специальная линейная группа (порядка 168),  $S_3$  – симметрическая группа степени 3. Порядок трионной подгруппы 64512 [7; p.96], т.е. порядок группы симметрии всех трех цепей равен 193536.

Подсистема из  $2 \cdot 72 = 144$  вершин является искомой (она единственная, ее группа симметрии имеет порядок  $2 \cdot 193536 = 387072$ ): в ней есть 3 совокупности по 48 вершин, которые представимы в виде 3-х тетракоординированных «углеводородно-подобных» цепей (вида « $C_{16}H_{32}$ »). При отображении в  $E^3$  цепи скручены в виде спиралей (подобно геликоидам Коксетера-Бьерджика [5]) в «цилиндрический тройник». У такой 144-вершинной подсистемы имеются «висячие» вершины (концы ребер), что позволяет «тройкам» углеводородно-подобных цепей образовать в  $E^3$  единый слой: проекции их осей на плоскость формируют гексагональную сетку, и структура осуществляет «барьерную» функцию.

### ***Базовая единица цепей правильных тетраэдров***

Минимальная часть пространства  $E^3$  – это тетраэдр; мы рассматриваем упорядоченные структуры, допускающие аппроксимацию цепями правильных тетраэдров. Для выявления их симметрии требуется определить базовую структурную единицу (линейное объединение максимально возможного количества тетраэдров по граням), позволяющую использовать симметрию неевклидовых подструктур, которые соответствуют им соглас-

но [4]. Углеводородные цепи допускают аппроксимацию *одинаковыми* правильными тетраэдрами, поэтому поиск подходящих структур следует вести в 3-мерных римановых пространствах лишь *постоянной* кривизны, – положительной (сфере  $S^3$ ) и отрицательной (пространстве  $H^3$ ). Настоящий раздел посвящен регулярно триангулированной сфере  $S^3$ , которой принадлежат все 120 вершин политопа  $\{3,3,5\}$  (содержащего 600 правильных тетраэдров). Строение и симметрия его таковы, что цепи из правильных тетраэдров в нем не могут содержать более 30 вершин [5], – это определяет ограничение на предельную длину рассматриваемых тетраэдрических цепей. При отображении из политопа  $\{3,3,5\}$  в  $E^3$  всевозможных фрагментов цепей, состоящих из правильных тетраэдров, затруднение вызывает единственный вариант: 7-вершинный фрагмент с максимально плотным объединением 5 правильных тетраэдров у одного ребра. Вариант реализуем только в политопах  $\{3,3,5\}$  [5], а при отображении в  $E^3$  количество вершин в объединении 5 правильных тетраэдров у одного ребра равно 8. Количество вершин в искомой базовой единице меняться не должно, поэтому максимальное линейное объединение по граням, удовлетворяющее этому условию, – это 7-вершинное объединение 4-х правильных тетраэдров, – тетраблок.

Группа симметрии тетраблока определяется проективной специальной линейной группой  $PSL(2,7) \equiv {}^7O$  порядка 168 (изоморфной  $PSL(3,2)$ ). Строение группы  ${}^7O$  – расширения группы вращений октаэдра  $O$  циклической группой 7-го порядка, определяет наличие энантиоморфных (левого и правого) вариантов тетраблока, которые взаимно трансформируются друг в друга (дробно-линейными преобразованиями) через неэнантиоморфный (плоский) вариант тетраблока. «Правой» и «левой» орбитам из 7 элементов группы  ${}^7O$  соответствует ее разложение на смежные классы, соответственно, по подгруппам  $O'$  и  $O''$ , которые являются группами вращений октаэдра (куба); правый и левый тетраблоки обладают точечной группой симметрии

$C_2$ , поэтому они определяются разложениями  ${}^7O$  на двойные смежные классы

$${}^7O = \bigcup_{i=1}^7 g_i O' = \bigcup_{k=1}^4 C_2 g_k O' \quad \text{и} \quad {}^7O = \bigcup_{j=1}^7 g_j O'' = \bigcup_{f=1}^4 C_2 g_f O'', \quad (1)$$

где группы  $O'$  и  $O''$  не сопряжены в  ${}^7O$ ,  $g_i, g_k \notin O'$ ,  $g_j, g_f \notin O''$ ,  $g_k, g_f \notin C_2$ . Эти разложения задают группы цветной [8]  $W$ -симметрии  $({}^7O')^w$  и  $({}^7O'')^w$ , изоморфные группе  ${}^7O$ , в которых все элементы группы  ${}^7O$ , кроме группы  $C_2$ , нагружены дополнительными преобразованиями. Они и являются группами симметрии тетраблоков. Плоский тетраблок определяется разложением  $PGL(2,7) \equiv {}^7O_h = \bigcup_{n=1}^4 C_{2v} g_n O_h$ , где  $O_h$  – точечная группа октаэдра (куба),  $C_{2v}$  – надгруппа группы  $C_2$ ,  $g_n \notin O_h$ ,  $g_n \notin C_{2v}$ .

### *Базовая единица структур в гиперболических сотах*

Разделение пространства постоянной отрицательной кривизны  $H^3$  на идеальные тетраэдры дает гиперболические соты  $\{3,3,6\}$ , у каждого ребра которых сходятся 6 идеальных гиперболических тетраэдров [9]. Искомая базовая структурная единица – это такое линейное объединение по граням правильных тетраэдров, в котором их количество является максимально допустимым при условии сохранения общего количества вершин при отображении из  $H^3$  в  $E^3$ . Данная единица не может содержать более 5 тетраэдров, поскольку объединить 6 правильных тетраэдров у одного ребра без взаимных пересечений при отображении в пространство  $E^3$  невозможно. При этом в сотах  $\{3,3,6\}$  существует всего 8 объединений тетраэдров, имеющих конечный объем [9], и искомая единица должна обладать способностью вложения в каждое из них. Нами показано, что единственный компромиссный вариант – то же 7-вершинное линейное объединение из 4-х правильных тетраэдров, – тетраблок. Максимальное многообразие, имеющее конечный объем в бесконечных сотах  $\{3,3,6\}$ , со-

держит 672 гиперболических тетраэдра [9], что (аналогично политопу  $\{3,3,5\}$  в  $S^3$ ) накладывает ограничение на возможное количество вершин цепи из тетраэдров.

Согласно [9], «правое» объединение  $M(T_{2+\zeta})$ , содержащее 28 гиперболических тетраэдров (где  $T_{2+\zeta}$  – 7-вершинная триангуляция тора [9],  $\zeta=(1+\sqrt{-3})/2$ ,  $\bar{\zeta}=(1-\sqrt{-3})/2$ ,  $(2+\zeta)(2+\bar{\zeta})=7$ ), вкладывается в соты  $\{3,3,6\}$ . Оно обладает группой симметрии  $PSL(2,7)$  и является одним из тех 8 объединений тетраэдров, которые имеют конечный объем. Существует возможность разбиения  $M(T_{2+\zeta})$  на 7 четверок гиперболических тетраэдров, которые соответствуют тетраблокам. Всем множествам, рассматриваемым в [9], можно сопоставить разложения на смежные классы группы  $PSL(2,7) \cong {}^7O$ , – группы симметрии квартики Клейна:

$${}^7O = \bigcup_{i=1}^{56} g_i C_3 = \bigcup_{n=1}^{24} g_n D_3 = \bigcup_{j=1}^{24} g_j C_7 = \bigcup_{k=1}^8 g_k M_{3,7} = \bigcup_{m=1}^7 g_m O', \quad (2)$$

где  $C_3$  и  $C_7$  – группы симметрии треугольника и семиугольника,  $C_3 \subset D_3$ ,  $D_3$  – диэдральная группа,  $M_{3,7}$  – прямое произведение групп  $C_3$  и  $C_7$ ,  $g_i \notin C_3$ ,  $g_n \notin D_3$ ,  $g_j \notin C_7$ ,  $g_k \notin M_{3,7}$ ,  $g_m \notin O'$ . «Левому» объединению  $M(T_{2+\bar{\zeta}})$  из 28 тетраэдров соответствуют вышеприведенные разложения  ${}^7O$  с группой  $O''$  вместо  $O'$ . Числа смежных классов 56, 24, 8, 7, указанные в соотношениях (2), определяются тем, что в квартике Клейна [9] (разбиении сферы с 3 «ручками» [10] на 24 правильных гиперболических семиугольника) семиугольники сходятся по 3 в каждой из 56 вершин, которые могут быть разбиты на 7 кубов ( $56 = 7 \cdot 8$ ). При соединении центров всех 24 семиугольников образуются 56 равносторонних гиперболических треугольников, сходящихся по 7 в каждой из 24 вершин. Каждая из 8-ми циклических подгрупп  $C_7$  («осей»  $C_7$ ) группы  ${}^7O$  оставляет инвариантной определенную тройку семиугольников. Строение группы  $PSL(2,7)$ , как упомянуто в предыдущем разделе, определяет наличие правого, левого и плоского вариантов тетраблока (рис. 2).



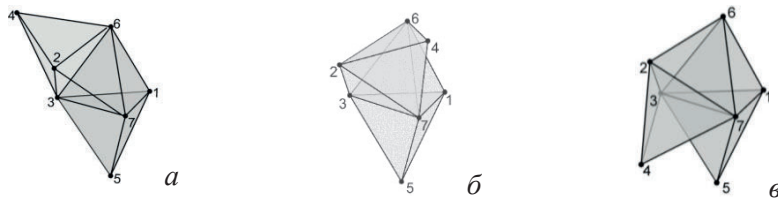


Рис. 2. Тетраблочки: энантиоморфные правый (а) и левый (б); неэнантиоморфный, плоский (в).

Итак, существует взаимно-однозначное соответствие тетраблоков в регулярных тетраэдрических разбиениях  $\{3,3,5\}$  пространства  $S^3$  и  $\{3,3,6\}$  пространства  $H^3$ , а в силу теоремы об отображении [4, р.99] это взаимно-однозначное соответствие распространяется и на пространство  $E^3$ . Тетраблок (рис. 2) – максимально-возможная универсальная «единица», которая позволяет отобразить «некристаллографическую» («скрытую») симметрию линейных цепей правильных тетраэдров в  $E^3$ .

***Тетраэдрические цепи с «некристаллографической» симметрией***

Рассмотрим в  $E^3$  линейные цепи, состоящие из конечного числа тетраблоков, которые не имеют общих тетраэдров и однотипно соединены по торцевым ребрам или вершинам. Такие цепи можно привести к виду спирали из тетраблоков, преобразуя, при необходимости, неэнантиоморфный вариант тетраблока в энантиоморфный, а также используя имеющиеся степени свободы в местах объединений. Если цепи при этом могут быть строго вложены в тор, состоящий из 30 тетраэдров (30 вершин такого тора принадлежат трем 10-реберным цепочкам [5, р.247]), то эта цепь будет обладать группой  $S_8$  (симметрической группой степени 8) [11, р.29];  $2^6:S_8$  – это одна из 17 максимальных подгрупп группы  $2 \cdot O_8^+(2)$ , где  $O_8^+(2)$  – группа ортогональных преобразований 8-мерной кристаллографической решетки  $E_8$  [7, р.85; 11]. Действительно, группу  $S_8$  можно представить в виде произведений своих подгрупп,  $D_{30} \cdot (2^3:PSL(3,2))$  или  $S_3 \times D_{10} \cdot (2^3:PSL(3,2))$  [11, р.29], где  $2^3:PSL(3,2) \equiv AGL_3(2)$ ,  $AGL_3(2)$  – аффинная общая линейная группа [11, р.29];  $D_{30}$  и  $D_{10}$  – диэдральные группы;  $D_{30} = C_{30}:2$ ,  $D_{10} = C_{10}:2$ , где

$C_{30}$ ,  $C_{10}$  – циклические группы порядков 30 и 10,  $C_{30}=C_5 \times C_6$ . Решетка  $E_8$  имеет группу симметрии, порядок которой (696729600 элементов) максимален из всех групп отражений, и 120 векторов (из 240) 1-ой координационной сферы решетки  $E_8$  однозначно определяют политоп  $\{3,3,5\}$  [12]. Получить спирали из тетраблоков можно, если сохранить положения 30 вершин тора, но удалить равноотстоящие друг от друга  $k$  ребер; образуются: (а) при  $k=1$  – спираль из 6 тетраблоков, соединенных по торцевым ребрам (в политопе  $\{3,3,5\}$  такие соединения возможны для цепей из  $\leq 6$  тетраблоков); (б) при  $k=3$  – спираль из 5 тетраблоков, соединенных по торцевым вершинам (в политопе  $\{3,3,5\}$  такие соединения возможны для цепей из  $\leq 5$  тетраблоков). В варианте (б) 5 центров тетраблоков и 5 общих для соседних тетраблоков торцевых вершин образуют одну сохранившуюся 10-реберную цепочку тора. Итак, эти спирали из 6 и 5 тетраблоков обладают симметрией, как минимум, подгрупп  $C_6 \cdot \text{PSL}(3,2)$  и  $C_5 \cdot \text{PSL}(3,2)$  группы  $((C_5 \times C_6):2) \cdot (2^3:\text{PSL}(3,2))$ , соответственно. Симметрия решетки  $E_8$  такова, что 240 векторов ее 1-ой координационной сферы могут быть разбиты на 8 подмножеств по 30 векторов [12; p.39] или на 10 подмножеств по 24 вектора [13]. Для определения симметрии спиралей из тетраблоков необходимо найти максимальные надгруппы для группы  $\text{PSL}(3,2)$ , которые вкладываются в группу симметрии решетки  $E_8$  в соответствии с этими вариантами. Такое вложение гарантирует необходимую тетраэдрическую геометрию системы:  $E_8$  позволяет построить политоп  $\{3,3,5\}$ . В частности, максимальная подгруппа  $2^4:A_8$ , – одна из 9 максимальных подгрупп группы Матье  $M_{24}$  [7, p.96], содержащая  $\text{PSL}(3,2)$ , вкладывается в подгруппу  $2^6:S_8$  группы  $E_8$  по 1-му варианту [7, p.85]; это привело к рассмотренным спиральям из 6 и 5 тетраблоков. Другая максимальная подгруппа группы  $M_{24}$ , – трионная  $2^6:(\text{PSL}(3,2) \times S_3)$ , определяет симметрию, соответствующую 2-му варианту. Нами показано, что трионной подгруппой определяется симметрия цепи из 4 тетраблоков, соединенных по торцевым вершинам.

*ЛИТЕРАТУРА*

1. *Mouritsen O.G., Bagatolli L.A.* Life - As a Matter of Fat. Lipids in a Membrane Biophysics Perspective. Springer; Heidelberg et al., 2016. 298 p.
2. *Mosseri R. et al.* // Phys. Rev. B. 1985. V.32. No.6. P.3974-4000.
3. *Ishii Y.* // Acta Cryst. A. 1988. V.44. P.987-998.
4. *Cartan E.* Geometry of Riemannian spaces. Math Sci. Press, Brookline, 1983.
5. *Coxeter H.S.M.* Regular Polytopes. N.Y.: Dover Publ., 1973. 321 p.
6. *Totaro B.* // DUKE Math. J. 2004. V.121. No.3. P.425-455.
7. *Conway J.H. et al.* Atlas of Finite Groups. Oxford: Clarendon Press. 1985.
8. *Концук В.А., Коцев И.Н.* // Сообщения ОИЯИ, Дубна. 1974. P4 – 8068.
9. *Görner M.* // arXiv:1406.2827v3 [math.GT] 2016.
10. *Martin P., Singerman D.* // Eur. J. Comb. 2012. V.33. No.7. P.1619-1630.
11. *Li C.H. Xia B.* // arXiv:1408.0350v3 [math.GR] 2016.
12. *Coxeter H.S.M.* // Mathematische Zeitschrift. 1988. B.200. S.3-45.
13. *Manton N.S.* // Commun. Math. Phys. 1987. V.113. P.341-351.