

В номере:

1. Метеориты – обломки старых астероидов
2. Химический анализ раскрывает секреты старых гобеленов
3. Новые буквы генетического алфавита для новых генов
4. Какую работу совершает одна молекула?
5. Как стресс повреждает молекулы ДНК
6. Два в одном – чистим воду и генерируем энергию
7. Органический дайджест 238
8. Генномодифицированные черви для непротеиногенных аминокислот
9. Съедобная губка для углекислого газа
10. Радикал аммония подобен атому щелочного металла

1. Метеориты – обломки старых астероидов

Новое исследование, которое можно назвать самым значительным достижением космохимии сегодняшнего дня, представляет собой впервые проведенный анализ пыли, собранной с поверхности астероида.

Результаты анализа подтверждают, что большая часть метеоритов, наиболее часто обнаруживаемых на Земле – обычных хондритов – обязана своим происхождением так называемым каменным астероидам или астероидам S-типа. Предположение об этом высказывалось уже давно, однако прямое экспериментальное доказательство было получено лишь теперь.

Космическая пыль – второй в истории образец материала, отобранного непосредственно с поверхности космического тела (первый – образец лунного грунта). Этот образец было отобран с поверхности астероида 25143 Итокава японским космическим зондом Хаябуса в 2005 году и доставлен на Землю около пяти лет назад. В настоящее время астероид, представляющий собой «веретено», длина которого составляет около полукилометра, а поперечное сечение – 300 метров, находится на расстоянии около 300 миллионов километров от Земли.



Зонд Хаябуса собрал образцы материала с поверхности астероида до возвращения на Землю. [Рисунок из Science, 2011, 333, 1113 (DOI: 10.1126/science.1207758)]

Серия статей, опубликованных японскими исследователями в журнале *Science*, описывает результаты детального анализа полутора тысяч крошечных частиц, размеры которых составляют от 3 до 180 мкм.

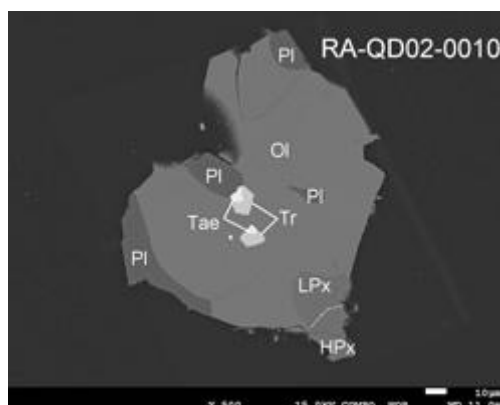
Томоки Накамура (Tomoki Nakamura) из Университета Тогоку отмечает, что одной из наиболее важных целей миссии Хаябуса был поиск доказательств того, что астероиды S-типа представляют собой примитивные объекты Солнечной системы, хранящие информацию о ранних этапах истории Солнечной системы. Он добавляет, что для решения этой задачи необходимо было доказать идентичность химического состава каменных

астероидов и хондритов, поскольку уже известно, что хондриты представляют собой наиболее примитивное вещество в солнечной системе.

Исчерпывающий анализ минерального и химического состава образцов показал, что астероиды S-типа родственны обычным хондритам [1,2]. Одним из ключевых параметров был изотопное содержание кислорода в частицах, проведенное Хисаёси Юримото (Hisayoshi Yurimoto) из Университета Хоккайдо [3]. Было обнаружено, что соотношение различных изотопов кислорода в образцах астероидной пыли совпадает с соотношением изотопов кислорода, детектируемом в обычных хондритах – это является непосредственной иллюстрацией родственной связи между хондритами и их «родителями» - астероидами.

Анализ образцов с помощью метода активации нейтронами показал, что и в хондритах и в метеоритах наблюдается одинаковое соотношение железо/скандий и никель/кобальт [4]. Химические тесты также показали, каким образом поверхность астероида подвергается постоянной бомбардировке частицами с высокой энергии (такие частицы могут входить в состав солнечного ветра), в результате чего происходит постоянная эрозия безатмосферного космического тела [5].

Такая эрозия важна, поскольку она может обуславливать протекание ядерных реакций, обеспечивающих образование нуклидов благородных газов, как, например, изотопы гелия, неона и аргона. Такие нуклиды могут образовываться «под кожей» астероида, поэтому присутствие инертных газов в материале поверхности астероида указывает на то, что инертные газы перемещаются к поверхности, где затем отрываются и уходят в космическое пространство, при этом астероид постепенно сжимается [6]. Космическая эрозия также влияет на спектральные свойства астероида и отвечает за ряд детектировавшихся ранее аномалий, связанных с различием спектров астероидов и обнаруженных на Земле метеоритов-хондритов.



Типичное зерно пыли с астероида Итокава состоит главным образом из минерала оливина, в котором содержатся небольшие примеси плагиоклаза, пироксенов, троилита и таенита. [Рисунок из Science, 2011, 333, 1113 (DOI: 10.1126/science.1207758)]

Сара Рассел (Sara Russell), руководитель отдела метеоритной и космической минералогии Музей Естественной Истории (Лондон) заявляет, что результаты исследования космической пыли подтверждают высказывавшиеся ранее предположения специалистов по космологии. Ранее предполагалось, что большинство из 50000 известных метеоритов является осколками астероидов, однако полной уверенности в этом не было. Она добавляет, что каждый геолог должен знать о происхождении отобранных им образцов, а миссия Хаябуса – первая попытка подойти к космохимии с позиции «классической» геологии.

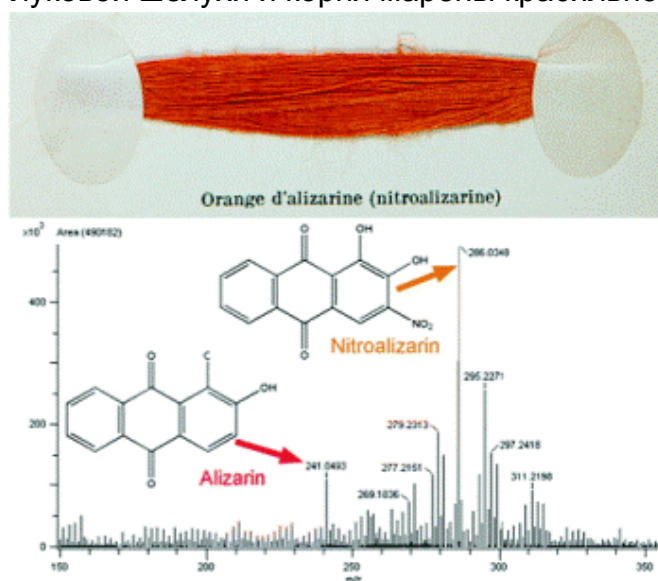
Источники: [1] Science, 2011, 333, 1113 (DOI: 10.1126/science.1207758); [2] Science, 2011, 333, 1125 (DOI: 10.1126/science.1207807); [3] Science, 2011, 333, 1116 (DOI: 10.1126/science.1207776); [4] Science, 2011, 333, 1119 (DOI: 10.1126/science.1207865); [5] Science, 2011, 333, 1121 (DOI: 10.1126/science.1207794); [6] Science, 2011, 333, 1128 (DOI: 10.1126/science.1207785)

2. Химический анализ раскрывает секреты старых гобеленов

Исследователи из США разработали простую и чувствительную методику для анализа красителей, использовавшихся для изготовления текстильных артефактов. Новый способ анализа не только поможет музеям подбирать составы для лучшего сохранения предметов старины, но и сможет подсказать историкам, какими технологиями пользовались наши предки.

Кэти Селвиус ДеРу (Cathy Selvius DeRoo) из Института Искусств Детройта и Рут Энн Армитаж (Ruth Ann Armitage) из Университета Восточного Мичигана для анализа четырех наиболее распространенных волокон – хлопка, шерсти, льна и шелка – использовали методику масс-спектрометрии непосредственного анализа в режиме реального времени пролета осколков [*direct analysis in real time-time-of-flight mass spectrometry (DART-MS)*]. Целью исследователей была разработка методики, позволяющей идентифицировать красители, содержащиеся в текстильных материалах исторического значения. Однако, для окраски тканей требуются крайне незначительные количества красителя, поэтому при наличии крошечных образцов такой ткани (или даже отдельных волокон) для анализа идентификация красящего вещества представляет собой непростую задачу.

Масс-спектрометрия DART-MS представляет собой методику мягкой ионизации, которая ранее применялась для использования в криминалистике, а также анализа пищевых и лекарственных продуктов. Исследователи тестировали DART-MS на растворах трех наиболее распространенных красителей, обнаруженных в артефактах, хранящихся в Институте Искусств Детройта – квертецина, индиготина и ализарина, а также на модельных волокнах, окрашенных этими соединениями. Для окончательного подтверждения результатов экспериментов исследователи использовали контрольные эксперименты с окраской ткани с помощью луковой шелухи и корня марены красильной.



Идентификация красителей в артефактах их текстиля позволит определить их возраст. (Рисунок из Anal. Chem., 2011, DOI: 10.1021/ac201747s)

Разработанный подход позволил исследователям быстро и точно проводить определения красителей в небольших образцах окрашенных тканей. Возможность безошибочно идентифицировать флавоноидные, индигоидные и антрахиноновые красители позволяет говорить о том, что новый аналитический метод окажется полезным орудием для определения органических красителей в древних предметах культурного наследия – исторической одежде, мягкой мебели, куклах и даже рукописях.

В некоторых случаях знание о том, какие красители были использованы при изготовлении определенного артефакта, могут рассказать об особенностях древнего ремесла или уточнить возраст артефакта. Также, определение типа красителя позволит понять, какие меры надо принять для более эффективного хранения артефакта.

Исследователи подчеркивают, что в будущем их подход может найти более широкое применение. Они уверены, что методику можно использовать и для анализа текстиля из синтетических и искусственных волокон, однако эксперименты с такими тканями пока не

проводились. Армитаж заявляет, что поскольку пигменты органического происхождения могут применяться и в красителях, не предназначенных для окраски ткани, исследователи продолжают работать над адаптацией своей методики для анализа других предметов искусства, например, керамики. В настоящее время возможности метода ограничены размером образца, который может быть помещен в камеру системы DART, что означает – для анализа необходимо брать фрагмент артефакта, разрушая его, поэтому перспективным является создание метода анализа, позволяющего изучить весь артефакт в целом.

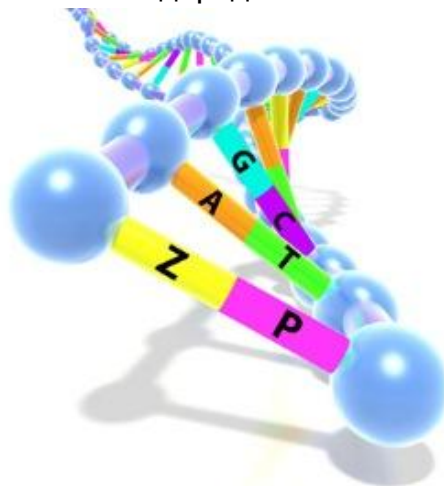
Мациеж Ярош (Maciej Jarosz) из Технологического Университета Варшавы предполагает, что новая методика может уже оказаться полезной в анализе небольших объектов, анализ которых не требует фрагментации, добавляя, однако, что из-за инструментальных ограничений с помощью нового метода будет весьма сложно различить гликозиды флавоноидов.

Источник: Anal. Chem., 2011, DOI: 10.1021/ac201747s

3. Новые буквы генетического алфавита для новых генов

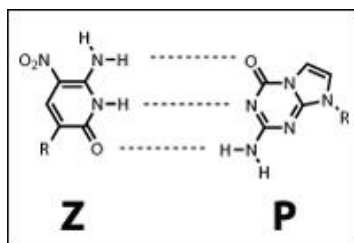
Химикам удалось создать искусственный генетический код, позволяющий обеспечивать создание и эволюционирование новых генов. В новом коде список из четырех классических азотистых оснований дополнен еще двумя, новый код может служить основой для создания синтетических живых систем, способных к случайным мутациям.

Стивен Беннер (Steven Benner), человек, которого вполне можно назвать отцом-основателем такого направления науки, как «синтетическая биология», создал две молекулы, которые могут быть инкорпорированы в молекулу ДНК наряду с обычными главными азотистыми основаниями – аденином (А), тиминем (Т), цитозином (Ц) и гуанином (Г). Новые азотистые основания, получившие обозначение «Р» и «Z», также представляют собой пару пуриновое/пиримидиновое основание, однако геометрия водородного связывания этой пары отличается от типа водородного связывания пар А–Т и Г–Ц.



ДНК с синтетическими нуклеотидами может стать основой для создания новых аптамеров, практически полезных для медицины. (Рисунок из J. Am. Chem. Soc., 2011, DOI: 10.1021/ja204910n)

Синтетические нуклеотиды инкорпорировались в ДНК и ранее, но обычно такие молекулы ДНК не реплицировались, поскольку ферменты, ответственные за процесс удвоения ДНК, просто не распознавали их. В соответствии с одной из гипотез, распознавание азотистых оснований ферментами основано на их взаимодействии с электронной плотностью водородно-спаренных азотистых оснований, образующих двойную спираль, таким образом, грамотный дизайн искусственных азотистых оснований позволил бы добиться их ориентации, достаточной для распознавания ферментами. Беннер отмечает, что репликация ДНК с новыми азотистыми основаниями (GACTZP-ДНК) уже наблюдалась в искусственных клетках, сейчас же планируется внедрить эту ДНК в *E. Coli*.



P и Z – новые буквы генетического алфавита. (Рисунок из J. Am. Chem. Soc., 2011, DOI: 10.1021/ja204910n)

По словам, изменение условий репликации ДНК позволяет контролировать точность, с которой происходит воспроизведение ДНК. Флойд Ромесберг (Floyd Romesberg), специалист по синтетическим нуклеотидам, заявляет, что это обстоятельство, в свою очередь, означает, что можно создать условия, с помощью которых можно сделать с парой азотистых оснований все, что угодно.

Исследователи из группы Беннера продемонстрировали, что в условиях, позволяющих снизить (но не избежать полностью) количество ошибок при репликации GACTZP-ДНК, можно достичь случайной мутации нового генетического кода, создавая основу того, что можно назвать подобием эволюции по Дарвину.

Другие условия, в которых обеспечивается максимально возможная точность репликации ДНК, также возможны – такие условия идеально подходят для осуществления полимеразоцепной реакции. В группе Беннера также разрабатывается техника секвенирования ДНК нового типа, основанная на применении ферментов, специфически расщепляющих ДНК по месту нахождения нуклеотидов с синтетическими азотистыми основаниями.

Помимо теоретических исследований, направленных на изучение особенностей химической эволюции, новый генетический алфавит может найти и практическое применение. Фрагменты синтетической ДНК могут применяться в качестве аптамеров – в последнее время они находят свое применение в качестве рецепторов и катализаторов для медицинской диагностики и создания новых лекарств.

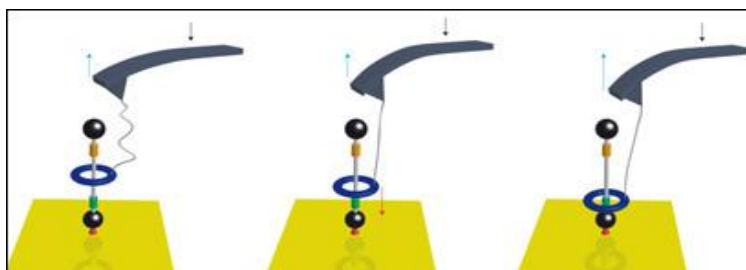
Источник: J. Am. Chem. Soc., 2011, DOI: 10.1021/ja204910n

4. Какую работу совершает одна молекула?

Исследователи из Великобритании и Бельгии измерили значение работы, которую может выполнить единичная искусственно синтезированная человеком молекула. Результаты измерения показывают, что рукотворные молекулы могут совершать такую же работу, как и природные молекулярные машины, и, соответственно, окажут помощь химикам в создании искусственных молекулярных машин.

Многие биологические молекулы могут выполнять полезную работу. Например, моторные белки кинезин и динеин перемещают полезную нагрузку по клетке, используя энергию АТФ, химического топлива биологических систем. В последние годы химики получили не имеющие природных аналогов молекулярные машины, выполняющие полезные операции (перемещение капель жидкости, вращение микрообъектов), однако синтетические молекулярные машины выполняют свою работу совместно, для их работы требуется совместное присутствие миллиардов и более искусственных молекулярных машин.

Дэвид Лейг (David Leigh) из Университета Эдинбурга смог измерить работу, совершаемую единичной синтетической молекулой. В качестве модели для измерения этой работы исследователи использовали ротаксан, макроциклу которого выгоднее оставаться у одного конца стержня благодаря системе водородных связей.



Сила, которую может создавать цикл ротаксана при перемещении, составляет 30 пиконьютонов. (Рисунок из Nat. Nanotechnol., 2011, DOI: 10.1038/nnano.2011.132)

Исследователи из группы Лейга закрепили ось ротаксана к поверхности золота, а к макроциклу ротаксана – полимер, способный изменять свою конформацию, растягиваясь и сжимаясь при этом. Другой конец полимерной цепи был связан с зондом атомно-силового микроскопа. Перемещение зонда приводило к тому, что первоначально полимер переходил от клубковой информации к расплетенной, а затем к тому, что система водородных связей между макроциклом и ось ротаксана разрывалась, и макроцикл перемещался к другому концу оси ротаксана. Однако, прекращение перемещения зонда атомно-силового микроскопа приводило к тому, что за счет случайных термических флуктуаций макроцикл возвращался в термодинамически предпочтительное положение.

После измерения сил, возникавших при нескольких сотнях циклов, в результате которых проходило перемещение макроцикла ротаксана вдоль его оси, и усреднения результатов измерений был сделан вывод о том, что молекула ротаксана может создавать силу около 30 пиконьютон, совершаемая ротаксаном работа, таким образом, составляет 6 ккал/моль; сила, создаваемая молекулами кинезина или миозина лежит в пределах от 5 до 60 пиконьютонов (в зависимости от источника молекулярной машины).

Дин Астумян (Dean Astumian), эксперт по молекулярным машинам из Университета Мэн, отмечает, что работа Лейга является логическим дополнением цикла работ Фрейзера Стоддарта (Fraser Stoddart), опубликованных в 2005. В тех экспериментах исследователи из группы Стоддарта не изучали циклы перемещения макроцикла ротаксана по его стержню, но, тем не менее, изучали изменение механических свойств ротаксана в его различных состояниях.

По словам Астумяна следующим логическим этапом исследований была бы комбинация результатов двух экспериментов – Стоддарта и Лейга. Такой эксперимент мог бы дать информацию о механизме преобразования химической энергии в механическую – ключевой стадии работы многих молекулярных машин.

Источник: Nat. Nanotechnol., 2011, DOI: 10.1038/nnano.2011.132

5. Как стресс повреждает молекулы ДНК

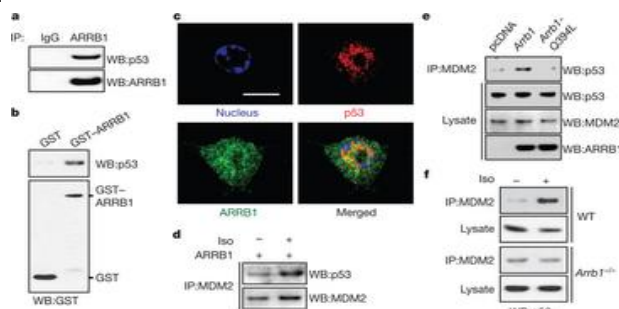
Годами исследователи публиковали работы, в которых связывали хронический стресс с повреждением хромосом. Результаты нового исследования ученых их Медицинского Центра Университета Дюка сообщают о механизме, в соответствии с которым стресс вызывает повреждения ДНК.

Руководитель исследования, профессор Роберт Лефковитц (Robert J. Lefkowitz) говорит о том, что результаты работы его группы представляют собой первую систему обобщений, которая предлагает определенный механизм, в соответствии с которым клеймо хронического стресса – повышенное содержание адреналина может приводить к регистрируемым повреждениям ДНК.

При проведении исследования мышам вводили адреналиноподобное соединение, которое, как и адреналин, способно к активации бета-адренергического рецептора (*beta adrenergic receptor*), свойства которого исследовались в группе Лефковитца уже многие годы. Было обнаружено, что при таком моделировании состояния хронического стресса запускается ряд биохимических процессов, приводящих к накоплению повреждения ДНК.

Лефковитц отмечает, что результаты исследования его подчиненных могут

предоставить правдоподобное объяснение тому, как хронический стресс может приводить к нарушениям обмена веществ человека, приводящим к различного рода недомоганиям – от косметических (преждевременное старение кожи и седина) до фатальных (развитие злокачественных опухолей).



Эндогенное связывание белка **p53** и β -аррестина-1. (Рисунок из *Nature*, 2011; doi:10.1038/nature10368)

Хронический стресс приводит к пролонгированному понижению содержания белка **p53** в организме – именно это, как предполагают ученые и приводит к повреждению хромосом у мышей, находящихся в состоянии постоянного стресса. Белок **p53** – сурперссор опухолей, его часто называют «защитником генома» – именно этот белок работает в системе, предотвращающей развитие генетических аномалий.

Ранее Лефковитц выделил и изучил строение G-протеин-сопряженных рецепторов [*G-protein-coupled receptors (GPCRs)*], одним из которых является бета-адренергический рецептор. Эти рецепторы, расположенные на поверхности клеток, представляют собой мишени многих современных лекарственных препаратов, включая бета-блокаторы, назначаемые при сердечно-сосудистых заболеваниях и противогистаминных препаратов.

Новое исследование позволило обнаружить новый молекулярный механизм, в соответствии с которым адреналин и его аналоги взаимодействуя и с G-белками и с бета-аррестином, вызывают Повреждение ДНК. Так длившееся в течение четырех недель введение аналогов адреналина в организм мышей приводило к понижению содержания белка **p53** (вплоть до нулевого содержания).

Также было обнаружено, что иниированное стрессом повреждение ДНК в меньшей степени характерно для мышей с низким уровнем бета-аррестина-1. Понижение концентрации этого белка стабилизирует содержание **p53** как в вилочковой железе, органе, наиболее остро реагирующем на состояние хронического стресса, так и в яичках (кроме всего прочего хронический стресс родителя может повлиять на геном потомства).

В дальнейших планах группы Лефковитца – изучение мышей, находящихся в «естественного», а не химически инициированного состоянии хронического стресса, цель таких исследований выяснение того, как на ДНК подопытных грызунов повлияет их «собственный» адреналин, а не его искусственные аналоги.

Источник: *Nature*, 2011; doi:10.1038/nature10368

6. Два в одном – чистим воду и генерируем энергию

Исследователи из Китая разработали систему, которая может вырабатывать электричество, разлагая органические вещества, одновременно с этим очищая от органических соединений сточные воды. Янбяо Лю (Yanbiao Liu) с коллегами разработал фотокаталитическую топливную ячейку, электродами в которой являются анод, представляющий собой систему из титаноксидных (TiO₂) нанотрубок и катод из платины. Используя энергию солнечного света, ячейка разрушает содержащиеся в сточных водах органические соединения, образующиеся при их разрушении электроны переходят к катоду, таким образом химическая энергия конвертируется в электрическую. Лю отмечает, что органические соединения в сточных водах могут являться важным источником энергии – полная переработка всей органики, теряющейся со сточными водами, ежегодно могла бы обеспечить до трети от общемирового ежегодного потребления энергии. Таким образом,

поиск не наносящих ущерба окружающей среде способов извлечения энергии из отходов, приводящих продуктов, не представляющей опасности, весьма актуален. Исследователи использовали разработанную ими топливную ячейку для очистки моделирующих сточные воды растворов от ароматических соединений, азокрасителей, фармацевтических соединений и средств личной гигиены. Все эти соединения разрушались в топливных ячейках, при этом происходило выделение энергии.

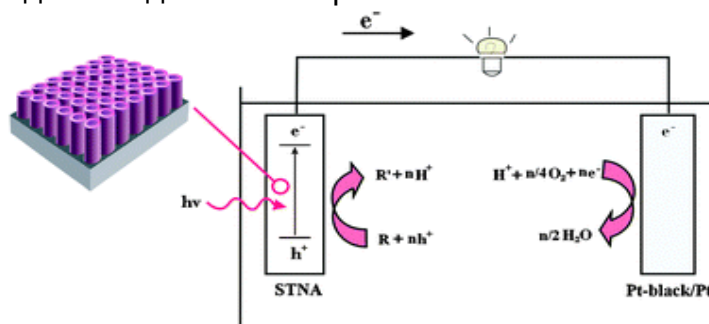


Рисунок из *Chem. Commun.*, 2011, DOI: 10.1039/c1cc13388h Модификация электродов полупроводниками, например, сульфидом кадмия, позволяет системе использовать для разложения органических соединений свет видимой области спектра вместо ультрафиолета. По словам Лю, это означает, что новая система может использоваться для очистки сточных вод «под открытым небом», вне специально приспособленных камер с ультрафиолетовым излучением. Прашант Камат (Prashant Kamat), специалист по топливным ячейкам и природовосстановлению, отмечает, что Лю с соавторами заставил играть новым светом хорошо известные концепции фотогальванических и топливных элементов. Камат подчеркивает, что для успешного совмещения процессов конверсии энергии Солнца и защиты окружающей среды необходимо правильно подобрать полупроводниковый катализатор фоторазложения органических соединений. Он добавляет, что к использованию поглощающего свет в видимой области сульфида кадмия нужно подходить осторожно – этот катализатор может подвергаться анодной коррозии, особенно при низком содержании органических примесей. Источник: *Chem. Commun.*, 2011, DOI: 10.1039/c1cc13388h

7. Органический дайджест 238

В сегодняшнем номере дайджеста: упрощенный метод введения трифторметильной группы; углеводная инъекция для борьбы с госпитальными инфекциями; фторированные производные ДДТ как альтернативные пестициды; стереоселективный синтез (Е)-стирилкетонов и тиоцианат кобальта в сочетании с ТСХ позволит обнаружить кокаин.

Исследователи из США разработали простой дешевый способ введения трифторметильной группы в гетероароматические соединения. Введение фтора в молекулы – кандидаты в лекарства – позволяет придать соединениям полезные свойства, как, например, повышенная стабильность или улучшенное взаимодействие с белками-мишенями [1].

Трифторметилирование гетероароматических соединений – ключевой процесс для многих органических синтезов. Один из методов трифторметилирования основан на применении газообразного CF_3I , количественный расход которого сложно контролировать, поэтому, как говорит Фил Баран (Phil Baran) из Исследовательского Института Скриппса, химики не любят использовать этот метод.



Рисунок из *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, 2011, DOI: 10.1073/pnas.1109059108

В поисках упрощенного метода трифторметилирования гетероциклов исследователи из группы Барана изучили более полутысячи систем трифторметилирования гетероциклов, взяв в качестве модельного субстрата 4-трет-бутилпиридин. Наилучших результатов удалось

добиться при использовании реактива Ланглюа – трифторметансульфината натрия ($\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Na}$), стабильное дешевое коммерчески доступное соединение. Предполагается, что при разложении реагента Ланглюа образуется радикал CF_3 .

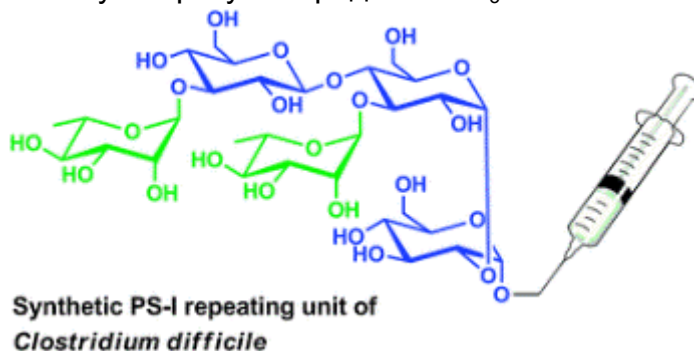


Рисунок из *Chem. Commun.*, 2011, DOI: 10.1039/c1cc13614c

Химики из Германии синтезировали углевод с поверхности наиболее вирулентного штамма бактерии *Clostridium difficile*. Синтезированная молекула может использоваться для разработки вакцины против этой инфекции [2].

Инфекция *C. difficile* представляет собой достаточно распространенный случай диареи, приобретенной в больничных условиях, у пациентов с подавленной иммунной системой она может приводить к смертельным случаям. Возглавлявший исследование Пауль Зеербергер (Peter Seeberger) отмечает, что необходимо разработать вакцину для борьбы с этой инфекцией, однако разработка такой вакцины представляет собой непростую задачу.

Наиболее опасны инфекции, вызываемые сверхвирулентным штаммом – типом 027. Резистентность к антибиотикам, как и плотное строение спор *C. difficile* делает лечение этого типа больничной инфекции крайне неэффективным.

Чтобы найти способы борьбы с этим конкретным вирусом Исследователи из группы Сеербергера синтезировали структурное звено пентагликана PS-1, встречающегося только на поверхности мембраны штамма типа 027 как и сам олигосахарид. Цель исследователей заключается в дальнейшем применении PS-1 для создания препарата, способного распознавать PS-1 и уничтожить опасный штамм *C. difficile*.

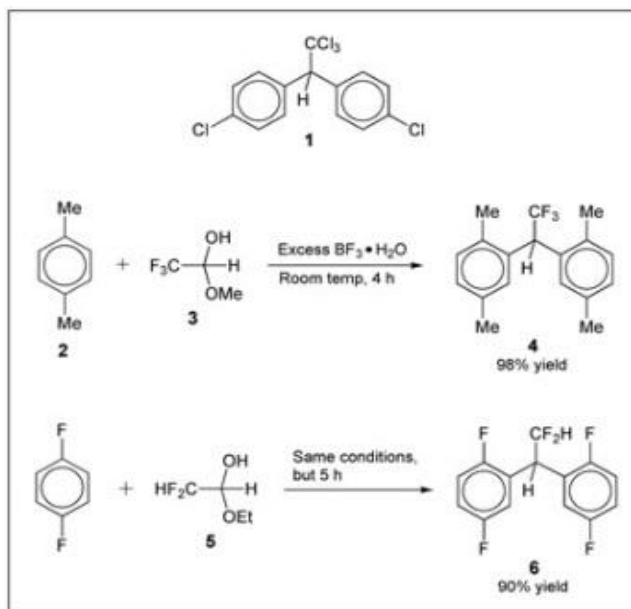


Рисунок из *Org. Lett.* 2011, 13, 4128

Высокоэффективный пестицид 1,1,1-трихлор-2,2-бис-(пара-хлорфенил)этан (ДДТ, 1) применялся по всему миру для борьбы с заболеваниями, переносимыми насекомыми (например, малярия), пока не был запрещен в развитых странах. Одной из причин запрета являлась его химическая устойчивость, приводившая к тому, что он не разлагался в условиях окружающей среды и аккумулировался в организмах через систему пищевых цепей.

Пракаси (G. K. S. Prakasy) и Ола (G. A. Olah) разработали синтетическую

стратегию для получения фторированных аналогов ДДТ, в соответствии с которой замещенные арены (например, 2) обрабатывают синтонами фторированного ацетальдегида (3) в сверхкислых условиях. В качестве кислотного катализатора применяется моногидрат трифторида бора, он же играет роль реакционной среды. Предложенный исследователями *one-pot* метод позволяет получать 1,1,1-трифтор-2,2-диарилэтаны (4) с высокими выходами без необходимости использовать органические растворители [3].

Авторы отмечают, что разработанный ими метод представляет собой разновидность гидроксилкилирования по Фриделю-Крафтсу. Было получено большое количество фторпроизводных, которые могут рассматриваться как аналоги ДДТ, обладающие, помимо прочего, большей пестицидной активностью и большей способностью к биоразложению.

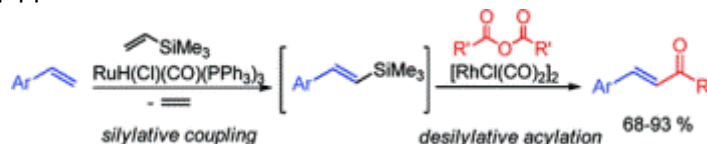


Рисунок из J. Org. Chem. 2011, 76, 6438

Павлюк (P. Pawluc) с соавторами из Университета Адама Мицкевича (Познань) сообщают об эффективном *one-pot* методе конверсии производных стирола в соответствующие (Е)-стирилкетоны. Реакция протекает через катализируемое комплексом рутения селективное сочетание стиролового субстрата с винилтриметилсиланом, приводящее к образованию интермедиата, который не выделяют; следующая стадия – катализируемое родием десилилирование-ацилирование, приводящее к образованию целевого продукта [4].

Был изучен ряд субстратов с различными заместителями в фенильном кольце и ряд ацилирующих реагентов, во всех случаях образовывались преимущественно Е-изомеры целевых соединений (соотношение изомеров Е/З ≈ 99:1).

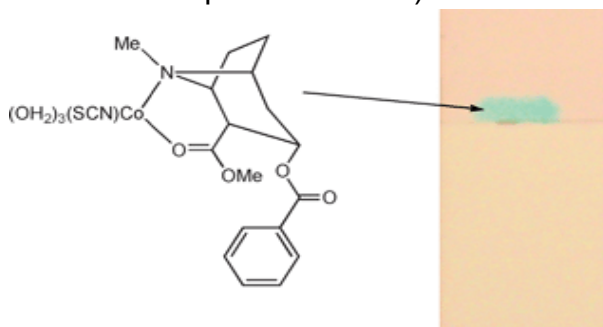


Рисунок из New J. Chem. 2011, 35, 1351

По оценкам статистики в настоящий момент кокаиновой зависимостью страдает около 13 миллионов человек по всему миру. Наркотик может продаваться в виде свободного основания или солянокислой соли. В составе продающихся на улицах доз могут также присутствовать более дешевые вещества, которые с кокаином могут давать комплементарные эффекты (прокаин, лидокаин или бензокаин) и инертные разбавители – NaCl или лактоза, которые добавляют в дозы для увеличения доходов наркоторговцев.

Существующие в настоящее время методы определения кокаина основаны на его комплексообразовании с $\text{Co}(\text{SCN})_2$ в водном растворе, однако лидокаин и аналоги также образуют комплексы с роданидом кобальта, поэтому экспертам приходится подтверждать содержание кокаина в пробе с помощью методов хромато-масс спектрометрии.

Сири (O. Siri) сообщает о новом методе определения кокаина с помощью тонкослойной хроматографии (ТСХ) и комплексообразования. Было обнаружено, что циклогексан-этанольный раствор (95:5 соответственно) и оксид алюминия позволяют разделить кокаин и примеси с помощью ТСХ, при этом, как сам кокаин, так и его солянокислая соль (крэк) характеризуются одинаковым коэффициентом удерживания [5].

Импрегнирование пластинки для ТСХ $\text{Co}(\text{SCN})_2$ позволяют проводить идентификацию кокаина по изменению цвета. Для стабилизации пластинки ТСХ, импрегнированной

комплексом, исследователи использовали этиленгликоль для обеспечения влажности системы. Предел обнаружения кокаина новым методом составляет около 3 мг/мл.

Новый метод был использован для анализа 49 образцов «уличного» кокаина. Методика позволяет определять кокаин в образцах, содержащих не менее 15% наркотика. Новый метод прост, эффективен и может использоваться криминалистами вне лаборатории – непосредственно на месте преступления.

Источники: [1] Proc. Natl Acad. Sci. USA, 2011, DOI: 10.1073/pnas.1109059108; [2] Chem. Commun., 2011, DOI: 10.1039/c1cc13614c; [3] Org. Lett. 2011, 13, 4128; [4] J. Org. Chem. 2011, 76, 6438; [5] New J. Chem. 2011, 35, 1351

8. Генномодифицированные черви для непротеиногенных аминокислот

Благодаря вмешательству в геном человека сложные многоклеточные организмы впервые получили возможность производить непротеиногенные аминокислоты [*unnatural amino acids (UAA)*]. Исследователи надеются, что такая генетическая модификация позволит следить за протеканием биохимических процессов, в том числе связанных с заболеваниями.

Джейсон Чин (Jason Chin) и Себастьян Грейсс (Sebastian Greiss) из Кембриджа модифицировали модельный организм *Caenorhabditis elegans* – крошечного червя – коротким генетическим фрагментом, содержащим последовательности, кодирующие синтез зеленого флуоресцирующего белка (GFP) и версии этого белка, отличающегося красной флуоресценцией (эта модификация GFP известна как *mCherry*). Эти последовательности были разделены стоп-кодоном, который в случае нормального биохимического процесса останавливает синтез белка. Однако, в изученном случае исследователи ввели в организм червей т-РНК, комплементарной стоп-кодону и способной переносить непротеиногенные аминокислоты.

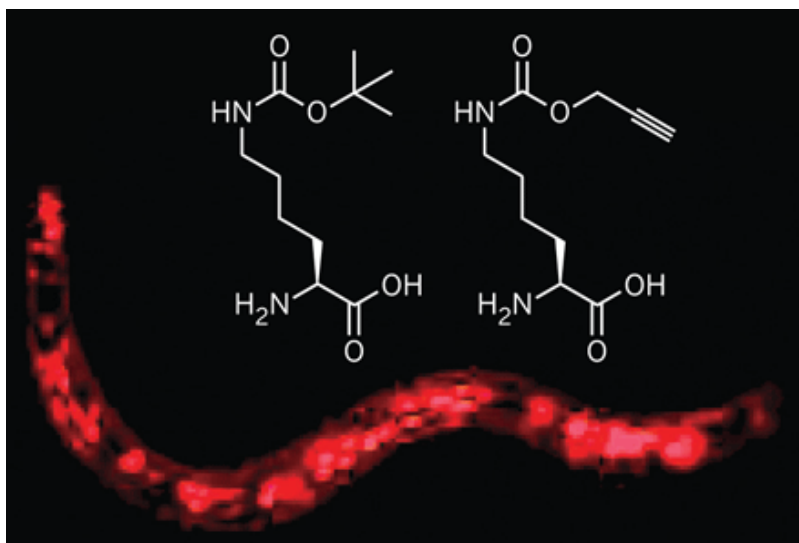


Рисунок из J. Am. Chem. Soc., 2011, DOI: 10.1021/ja2054034

Переносящая непротеиногенные аминокислоты транспортная РНК способствует тому, что генетически модифицированный организм получает возможность синтезировать полипептиды, не встречающиеся в природе. Ранее в группе Чина было продемонстрировано, что с помощью модифицированной т-РНК и соответствующих ферментов можно встроить непротеиногенные аминокислоты в бактериальные белки, в новой работе исследователи использовали два модифицированных лизина – содержащих трет-бутил- или пропинилкарбаматные фрагменты.

Когда черви, прозрачные в обычных условиях, начали проявлять красную флуоресценцию, исследователи понимали, что началась экспрессия белка *mCherry*, и стоп-кодон перепрограммировался для кодировки непротеиногенной аминокислоты. Хотя экспрессия красного флуоресцирующего белка может служить косвенным свидетельством в пользу внедрения непротеиногенных аминокислот в белок, исследователи так и не смогли

получить прямые доказательства того, что трет-бутилкарбаматлизин оставался в белке, в то время как факт вхождения пропилилсодержащей непротеиногенной аминокислоты был доказан непосредственно с помощью введения биотиновых меток.

Многие биохимические процессы, протекающие в организме червей *C. elegans*, схожи с биохимическими процессами, протекающими в организме человека, особенно – с процессами передачи нервного сигнала. Непротеиногенные аминокислоты могут выступать в качестве биохимических меток, которые смогут облегчить визуализацию таких процессов.

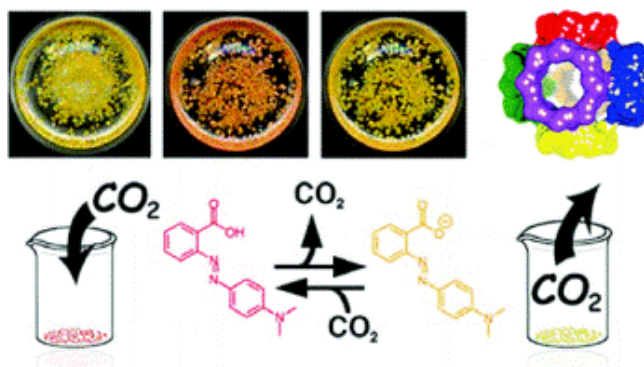
Эдвард Тэйт (Edward Tate), специалист по биологической химии из Имперского Колледжа Лондона, говорит о работе Чина как о существенном прорыве в области биохимии – хотя нематоды *Caenorhabditis elegans* и представляют собой относительно простые организмы для доставки непротеиногенных аминокислот, изменить генетический аппарат этих организмов достаточно сложная задача, которая была решена исследователями из Кембриджа.

Источник: J. Am. Chem. Soc., 2011, DOI: 10.1021/ja2054034

9. Съедобная губка для углекислого газа

В прошлом году исследователи из лаборатории Фрейзера Стоддарта (Fraser Stoddart), Северо-западный университет США, сообщали о создании наноструктур нового типа из сахара, соли и спирта. Новая работа этой же исследовательской группы посвящена тому, что созданная ими наноструктура может эффективно распознавать, поглощать и хранить диоксид углерода.

Новые пористые кристаллы, относящиеся к классу металлоорганических каркасных структур [*metal-organic frameworks (MOF)*], можно получить из экологически безопасных материалов в результате простой операции, что выгодно отличает их от других MOF. Обычные MOF, также проявляющие эффективность в поглощении углекислого газа, обычно содержат тяжелые металлы, которые могут быть опасными как для человека, так и для окружающей среды. Более того, MOF, полученные исследователями из Северо-западного Университета, поглощают углекислый газ обратимо, а о полноте адсорбции углекислого газа можно судить по красному цвету адсорбировавшей CO₂ металлоорганической каркасной структуры.



Кисотно-основной индикатор, переходя из желтой окраски в красную, указывает на степень насыщения каркасной структуры диоксидом углерода. (Рисунок из J. of the Am. Chem. Soc., 2011; DOI: 10.1021/ja206525x)

Один из авторов исследования, Росс Форган (Ross S. Forgan), отмечает, что, по его мнению, главное достоинство новой системы для поглощения CO₂ – ее углеродная нейтральность – «губка», впитывающая диоксид углерода, создана на основе соединений природного происхождения – продуктов связывания атмосферного диоксида углерода, поэтому она не только нетоксична, но и наиболее эффективно решает задачу понижения содержания атмосферного углерода. Основным компонент новой каркасной системы – гамма-циклодекстрин, биологически возобновляемая молекула углевода, которую выделяют из кукурузного крахмала, узлами кристаллической решетки металлоорганической каркасной структуры удерживаются ионы калия или рубидия. Углекислый газ поглощается циклодекстриновой металлокаркасной системой за счет своей сильнощелочной среды. Эта

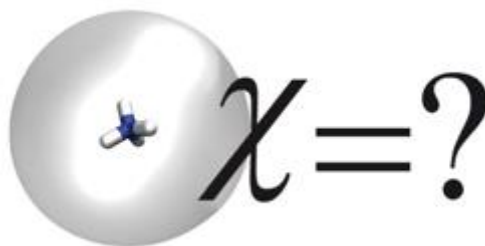
особенность позволила исследователям разработать простой метод определения факта предельной адсорбции углекислого газа новым материалом – исследователи ввели в кристаллы новой металлоорганической каркасной структуры кислотно-основной индикатор. «Пустая» металлоорганическая каркасная структура обладает желтой окраской, после предельного заполнения циклодекстриновой MOF диоксидом углерода, ее окраска меняется на красную.

Простота новой металлоорганической каркасной структуры, ее низкая стоимость и экологическая безопасность обуславливают возможность коммерциализации новой системы. Рональд Смолдон (Ronald A. Smaldone), исследователь из группы Стоддарта и участник исследования отмечает, что полученные результаты являются уникальной демонстрацией того, что относительно простая химическая система может успешно применяться для решения таких важных вопросов, как фиксация диоксида углерода и сенсорная технология.

Источник J. of the Am. Chem. Soc., 2011; DOI: 10.1021/ja206525x

10. Радикал аммония подобен атому щелочного металла

Когда химики размышляют о строении нейтрального радикала аммония, мало кто предполагает, что поведение этой реакционноспособной частицы будет напоминать поведение атома щелочного металла. **Однако, в соответствии с результатами расчетов, проведенных исследователями из США и Великобритании, многие свойства радикала аммония, в особенности – его электроотрицательность – позволяют говорить, что радикал аммония ведет себя как псевдоатом, похожий на атом натрия.**



Значение электроотрицательности нейтрального радикала аммония очень близко электроотрицательности атома натрия. (Рисунок из Chem. Eur. J., 2011, DOI: 10.1002/chem.201101949) Понятие электроотрицательности является ключевым для многих концепций теоретической химии. Электроотрицательность отражает способность атомов и атомных группировок к оттягиванию электронной плотности, обуславливая, тем самым, возможность существования полярной ковалентной связи, использование концепции электроотрицательности позволяет объяснить особенности электрофильного замещения в ароматическом кольце. Обычно в первом приближении электроотрицательность рассматривают как неотъемлемое свойство атома, независимое от его химического окружения, однако, можно ли с такой же упрощенной позиции говорить об электроотрицательности псевдоатомов, таких как радикал аммония. Мачеж Гутовски (Maciej Gutowski) и Александр Вайтсайд (Alexander Whiteside) полагают, что они нашли ответ на этот вопрос. Исследователи рассчитали значение электроотрицательности аммония в двойных комплексах. Они провели расчеты свойств производных аммония с астатом и рядом боргидридов (изученные соединения можно рассматривать как модели солей щелочных металлов) и подтвердили ранее высказанное предположение о том, что электроотрицательность аммонийной группировки практически равна электроотрицательности щелочных металлов, при этом радикал аммония в наибольшей степени напоминает атом натрия, обладая близкими значениями потенциалов ионизации и сродства к электрону, хотя, конечно, «атомный радиус» радикала аммония значительно превышает значение атомного радиуса натрия. Исследователи отмечают, что поскольку электроотрицательность радикала аммония крайне мала, в большинстве случаев, теряя электрон, он переходит в ион аммония NH_4^+ . Для более точного определения свойств

частицы исследователи также рассмотрели ее угловую анизотропию, геометрическую релаксацию и реакционную способность, свойства, которые позволяют выяснить, как будут себя вести псевдоатомные частицы, при этом и эти свойства позволяют найти некоторые параллели между свойствами радикала аммония и щелочными металлами. Исследователи предполагают, что результаты их исследования могут быть перенесены на другие функциональные группы – алкильные, аминогруппу, гидроксигруппу, нитрогруппу и т.д. Радикал CN, обычно переходит в цианид-анион и представляет собой псевдогалоген, нейтральный радикал H_3O – еще один псевдощелочной металл, переходящий в H_3O^+ , поэтому к изучению этих групп может также быть применен подход, использованный для изучения радикала аммония. Александр Болдырев (Alexander Boldyrev) из Университета Юты отмечает, что наиболее привлекательным для него в работе, изучающей радикал аммония, является чрезвычайно детальное изучение нейтральной частицы NH_4 , также полагая, что аналогичный метод может быть использован для изучения свойств других атомных групп, представляющих собой псевдоатомы. Источник: Chem. Eur. J., 2011, DOI: 10.1002/chem.201101949