

В 14 номере:

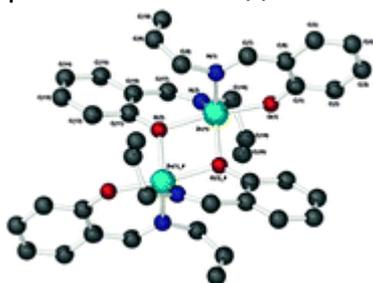
1. Цинк для противомикробных перевязочных материалов
2. Полимеры преобразуют тепловую энергию в электрическую
3. Сигаретный фильтр из диоксида титана
4. Новый материал обезопасит работу спасателей
5. Синхротрон дешифровал структуру ферментов, вызывающих кариес
6. Алканы аминируются без переходных металлов
7. Органический дайджест 222
8. Углеродные нанотрубки для больших плоских экранов
9. Новые металлоорганические каркасы выдерживают любые условия
10. Ваш волос расскажет, принимали ли Вы кокаин
11. Химики получили «невозможный» материал
12. Физики зафиксировали самую тяжелую частицу антивещества
13. Органический дайджест 221

1. Цинк для противомикробных перевязочных материалов

Исследователи из Великобритании продемонстрировали, что металлосодержащие тонкие пленки могут быть без проблем инкорпорированы в перевязочные материалы или поверхности для уничтожения патогенных микроорганизмов для борьбы с госпитальными и бытовыми инфекциями.

Эндрю Джонсон (Andrew Johnson) из Университета Бата создал противобактериальные пленки из комплексов меди и цинка с основаниями Шиффа – продуктами реакции альдегидов с первичными аминами. Полученные комплексы наносили на полипропиленовые ткани, применяющиеся для производства перевязочных материалов и подгузников.

Было обнаружено, что комплексы цинка и меди проявляют бактерицидные свойства – испытания показали, что они хорошо справляются с такими микроорганизмами, как *Staphylococcus aureus* (помимо всего вызывающего импетиго – кожное заболевание бактериального происхождения – и синдром токсического шока) и *Pseudomonas aeruginosa* (возбудителя воспаления и сепсиса). Способы борьбы с этими конкретными микроорганизмами особенно важны, так как они печально известны своей способностью образовывать штаммы, резистентные к действию антибиотиков.



Противомикробные комплексы цинка с основаниями Шиффа могут быть нанесены на полипропиленовые ткани для получения изделий медицинского назначения. (Рисунок из New J. Chem., 2011; DOI: 10.1039/c1nj20091g)

Комплекс цинка проявляет большую биологическую активность по сравнению с комплексом меди, однако причины такой активности пока еще не известны. Джонсон предполагает, что большая токсичность цинка обуславливается тем, что ион Zn^{2+} активнее иона меди участвует в процессах трансметаллирования важных для жизнедеятельности микроорганизмов металлосодержащих ферментов.

Обычно для борьбы с бактериальными инфекциями применяется серебро, но из-за его высокой стоимости Джонсон решил найти менее дорогие альтернативы – производные

цинка и меди. Джонсон полагает, что, поскольку для нанесения на текстильные материалы требуется небольшое количество цинкового комплекса, возможность масштабировать недорогое производство таких противобактериальных материалов будет относительно сложной задачей, для такого производства даже не придется вносить существенные изменения в существующую технику и технологию производства тканей медицинского назначения.

Айвен Паркин (Ivan Parkin), эксперт по противобактериальным покрытиям из Университетского Колледжа Лондона отмечает, что способность использования покрытий для ингибирования роста и размножения бактерий очень важна, добавляя, что работа Джонсона указывает на возможный способ решения проблемы, отмечая, однако, что материалы Джонсона демонстрируют только замедление размножения бактерий, но не убивают болезнетворные организмы полностью.

В дальнейших планах Джонсона как увеличение эффективности полученных им комплексов, так и их использование и для других медицинских устройств – например, катетеров и средств личной гигиены. Совместно с педиатрами из госпиталя Френч (Бристоль) Джонсон также создает новые улучшенные перевязочные материалы для пациентов ожоговых отделений.

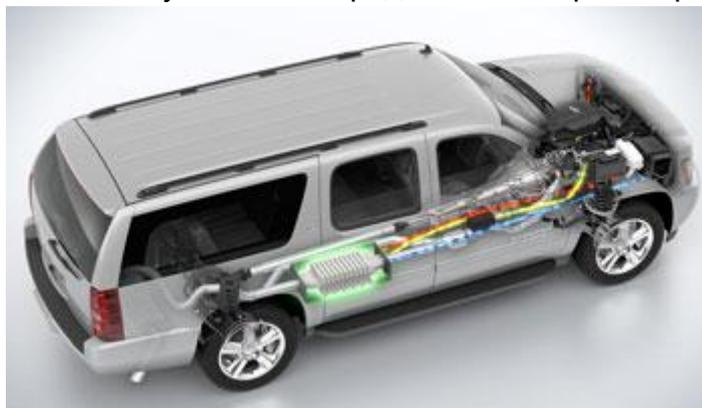
Источник: New J. Chem., 2011; DOI: 10.1039/c1nj20091g

2. Полимеры преобразуют тепловую энергию в электрическую

Шведские исследователи смогли улучшить термоэлектрическую эффективность органических электропроводных полимеров за счет контроля степени окисления полимерного материала.

Такой подход оказался эффективным, и, в будущем обещает большие перспективы в разработке дешевых, гибких и легких органических термоэлектрических устройств преобразования как природного, так и избыточного промышленного тепла в электрическую энергию.

Десятилетиями термоэлектрические явления – непосредственное преобразование тепловой энергии в электрическую, могли быть реализованы только за счет систем, требующих сложного подхода к производству, в которых применялись дорогие сплавы металлов, например, теллурид висмута (Bi_2Te_3). Однако результаты последних исследований позволяют предположить, что альтернативой существующим материалам для получения электротермических систем могут быть органические полупроводниковые материалы, которые могут быть получены непосредственно из раствора.



Термоэлектрические генераторы могут преобразовать образующееся при работе двигателя автомобиля отработанное тепло, понизив таким образом расход топлива. (Рисунок: © General Motors)

Однако одним из существенных препятствий в разработке таких систем является создание термоэлектрического полимера, производительность которого может сравниться с производительностью обычных неорганических материалов. Хавьер Криспин (Xavier Crispin) из Университета Линкопинга (Швеция) увеличили термоэлектрическую эффективность

органического электропроводного полимера – комплекса поли(3,4-этилендиокситиофена) с тозилатом (*PEDOT-Tos*), используя новый материал для создания прототипа термоэлектрического генератора. Хотя эффективность нового полимерного материала при комнатной температуре пока в четыре раза ниже эффективности Bi_2Te_3 , исследователи полагают, что достигнутые параметры уже достаточны для создания эффективных устройств.

Для оптимизации термоэлектрических свойств полимера исследователи осуществляли контроль его степени окисленности, экспонируя в парах тетраакис(диметиламин)этилена. Такая экспозиция способствует тому, что положительно заряженные цепи полимера приобретают электроны и становятся нейтральными.

Мартийн Кемеринк (Martijn Kemerink), специалист по органической электронике из Университета Эйндховена (Нидерланды) отмечает, что работа Криспина представляет собой существенный шаг в изучении и модификации производительности термоэлектрических материалов, заявляя, что исследователям не только удалось добиться удовлетворительной производительности от материала, но и создать термоэлектрический генератор, работающий на основе этого материала, который, пока хотя и не может быть прототипом серийного устройства, но, тем не менее, указывает, как должны развиваться исследования в этой области.

Криспин подчеркивает, что возможность получать термоэлектрические материалы непосредственно из раствора открывает для создания термоэлектрических генераторов возможности применения новых дешевых методов производства, например – технику печати. Эластичность полимера позволяет также проводить интеграцию термоэлектродгенераторов с текстильными материалами, чтобы получить одежду, преобразующую тепло человеческого тела в электроэнергию.

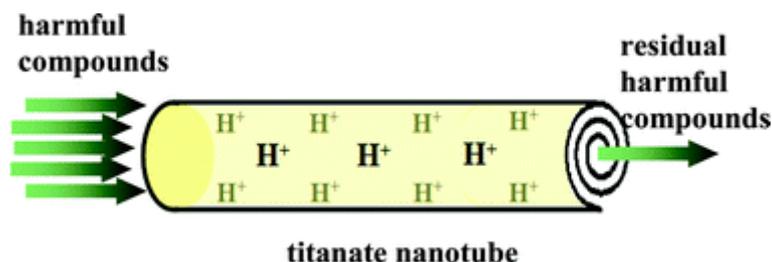
Источник: *Nat. Mater.*, 2011, DOI:10.1038/nmat3012

3. Сигаретный фильтр из диоксида титана

Исследователи из Китая впервые продемонстрировали, что наноматериалы, полученные из диоксида титана (TiO_2) могут использоваться в сигаретных фильтрах, существенно понижая количество вдыхаемых курильщиками вредных веществ.

По словам исследователей, наноматериалы на основе диоксида титана являются менее дорогой и менее опасной альтернативой наноматериалов на основе углерода, новые фильтры также могут найти применение в разработке новых противогазов и систем очистки воздуха.

В настоящее время сигаретные фильтры изготавливают из ацетата целлюлозы, поглощающего ряд токсичных и канцерогенных компонентов табачного дыма, включая смолы, никотин, полициклические ароматические соединения и входящие в состав листьев табака нитрозамины. В последние годы исследователи попытались улучшить стандартные фильтры за счет использования наноматериалов, например, углеродных нанотрубок или мезопористого оксида кремния. Однако эти материалы отличаются большой стоимостью, также их применение может быть связано с невыясненным пока отрицательным влиянием на здоровье человека.



Фильтр может понизить содержание ряда токсичных и канцерогенных компонентов табачного дыма, вдыхаемых курильщиком, включая смолы, никотин, аммиак и циановодород. (Рисунок из Chem. Commun., 2011, DOI: 10.1039/c1cc10794a)

Миндэн Вэй (Mingdeng Wei) с соавторами обнаружил, что нанотрубки и наноллисты из

оксида титана(IV) могут применяться для фильтрации табачного дыма. Исследователь отмечает, что наноматериалы на основе TiO_2 существенно понижают содержание в табачном дыме как смолы, никотин, аммиак, циановодород, некоторые соединения карбонильной и фенольной структуры.

Вей утверждает, что наноматериалы из TiO_2 будут дешевле других материалов подобного рода. Это обуславливается тем, что их достаточно просто получить в мягких условиях из оксида титана(IV). Поскольку TiO_2 уже нашел широкое применение во многих товарах – солнцезащитных кремах, косметике и продуктах питания, исследователь уверен, что содержащие диоксид титана сигаретные фильтры не будут опасны для здоровья курильщиков.

Исследователи синтезировали наноленты и нанотрубки из TiO_2 стандартными способами, после чего поместили их в «гильзы» для сигаретных фильтров. С помощью системы «автоматический курильщик», ионной хроматографии и высокоэффективной жидкостной хроматографии исследователи измерили количество различных химических соединений, задержанных фильтром. Было обнаружено, что в качестве фильтрующей системы нанотрубки из TiO_2 в два раза эффективнее нанолент.

Исследователи полагают, что различная сорбционная способность определяется строением материалов – нанотрубки состоят из многослойных кристаллических стенок, на наноуровне напоминающих хроматографическую колонку, в то время как у нанолент обычная слоистая структура. На внутренней поверхности нанотрубок из TiO_2 содержится большое количество ионов H^+ , и, когда по нанотрубкам идет сигаретный дым, происходит химическая адсорбция аммиака, гидрохинона катехина и фенолов за счет взаимодействия с H^+ .

Дмитрий Бавыкин (Dmitry Bavykin), изучающий свойства наноматериалов на основе оксида титана в Университете Саутгемптона отмечает, что полученные китайскими исследователями результаты весьма интересны, и смогут найти применение во многих процессах фильтрации. Однако он не удовлетворен попыткой объяснить высокие фильтрующие свойства аналогий за счет их схожести с хроматографическими колонками, полагая, что различие в сорбции объясняется простым различием площади различных наносистем.

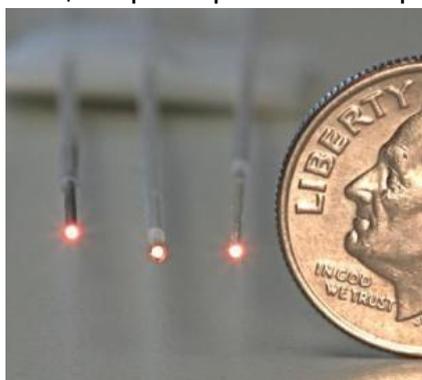
Источник: Chem. Commun., 2011, DOI: 10.1039/c1cc10794a

4. Новый материал обезопасит работу спасателей

Новый сенсор сможет предупредить спасателей, работающих в зоне чрезвычайной ситуации, об опасном насыщении угольного фильтра противогаза, защищающего их от вдыхания токсичных паров.

Группа исследователей из Университета Калифорнии (Сан-Диего) получили наноструктуры из углерода и продемонстрировали, что эти наноразмерные объекты могут применяться для создания микросенсоров для обнаружения летучих органических соединений.

Спасательные службы, зачастую первыми прибывающие на место аварии или техногенной катастрофы, не всегда обладают информацией о составе токсичных паров. Обычной защитой органов дыхания в таких случаях чаще всего выступает фильтрующий противогаз, работа которого основана на адсорбции потенциально опасных веществ с помощью фильтра из активированного углерода.



Пористые микросенсоры на основе фотонных кристаллов, размещенные на окончаниях оптических волокон, могут использоваться для обнаружения паров опасных органических веществ. (Рисунок из *Advanced Materials*, 2011; 23 (15): 1688)

Однако при достижении критического уровня насыщения

угольного фильтра опасные химические вещества начинают проходить через фильтрующую коробку, и в таком случае противогаз уже приносит больше вреда, чем пользы, создавая иллюзию безопасности. Тем не менее, не существует простых способов выяснить то, когда фильтр противогаза вырабатывает свой ресурс, и, поэтому, время, в течение которого можно находиться в противогазе без замены его фильтрующей коробки, определяется служебными инструкциями спасательной службы и нормативами гражданской обороны.

Руководитель исследования, профессор Майкл Сейлор (Michael Sailor) отмечает, что разработанные в его группе сенсоры могут служить для более точного определения степени насыщения активированного углерода в фильтре противогаза. Поскольку химические свойства нановолокон практически аналогичны свойствам используемого в противогазах активированного угля, сорбционная способность этих материалов по отношению к органическим соединениям практически одинакова.

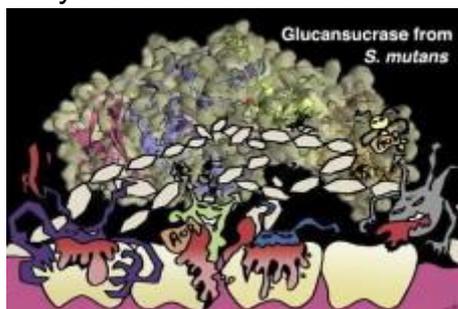
Исследователи из группы Сейлора организовали нановолокна углерода в организованные структуры – фотонные кристаллы, отражающие свет с определённой длиной волны. Полученные в результате сенсоры могут переливаться всеми цветами радуги, при этом цвет фотонного кристалла изменяется при насыщении углерода токсинами, что позволяет визуально контролировать степень насыщения фильтра токсинами. Новые сенсоры отличаются крайне небольшими размерами и высокой чувствительностью, что, как признают, производители средств защиты органов дыхания, позволит использовать их для интеграции в противогазы и респираторы.

Источник: *Advanced Materials*, 2011; 23 (15): 1688; DOI: 10.1002/adma.201190052

5. Синхротрон дешифровал структуру ферментов, вызывающих кариес

Международная группа исследователей использовали рентгеновские аппараты «Diamond synchrotron» и «Photon Factory» для определения трехмерной структуры фермента, играющего ключевую роль в развитии разрушения зубов, вызванного сахаром.

Процессы разрушения зубов могут начинаться тогда, когда на зубах образуется биопленка, состоящая из обладающего хорошей адгезией полимера глюкана. Эта биопленка более известна, как «зубной налет». В глюкановой биопленке содержатся также бактерии и небольшие фрагменты пищи. Рост и размножение бактерий приводит к увеличению степени секреции ими кислоты, разрушающей эмаль зуба. Исследователи определили третичную структуру фермента «GTF-SI», глюкансукказы, ответственного за образование основного компонента зубного налета – глюкана.



*Глюкансукказа катализирует образование глюкана (цепи из белых шестиугольников) из сахарозы. Затем цепи глюкана закрепляются на поверхности зубов, образуя зубной налет, который, в свою очередь, усиливает степень повреждения зуба, вызывая неприятный запах изо рта, кариес и другие заболевания полости рта. (Рисунок из *Journal of Molecular Biology*, 408, 2, 177)*

Исследователям удалось определить не только третичную структуру самой глюкансукказы, но и структуру комплекса этого белка с его ингибитором. К настоящему времени разработано уже несколько типов ингибиторов, мешающих этому белковому катализатору участвовать в образовании глюкана, однако информации об особенностях взаимодействия этих ингибиторов с глюкансукказой до настоящего времени не была

доступна.

Новая информация о структуре фермента и комплексов фермент-ингибитор может оказаться полезной для установления особенностей работы этого белкового катализатора, а также о том, как его работа может быть заблокирована. Информация о структуре может оказаться полезной для разработки новых ингибиторов, предотвращающих образование глюкановой биопленки, сокращая при этом риск развития возможных побочных эффектов, например, гипогликемии. Для профилактики кариеса такие ингибиторы можно добавлять в зубные пасты или другие препараты для гигиены полости рта.

Сладкий вкус – важное благоприятное вкусовое ощущение, связанное с потреблением пищи с высоким содержанием энергии, главным образом – сахарозы – наиболее часто применяющегося в пищевых продуктах углевода, однако сахароза вызывает кариес. В соответствии со статистикой, кариес является одной из главных проблем здравоохранения в большинстве промышленно развитых стран, проблемы с кариесом обнаруживаются у 60-90% школьников и значительного большинства взрослых.

Запущенный кариес вызывает зубную боль, может приводить к потере зубов и таким заболеваниями, как пародонтоз (заболевание десен) или галитоз (несвежее дыхание), а в ряде случаев – сепсис. Разработка ингибиторов образования зубного налета позволила бы понизить риск развития кариеса и других заболеваний.

Использованный в работе рентгеновский аппарат «*Diamond synchrotron*» является источником интенсивного рентгеновского излучения, такая интенсивность оказывается удачной для изучения межмолекулярных взаимодействий, вовлеченных в различные биологические процессы. Современные достижения молекулярной биологии главным образом связаны с тем, что биологи получают возможность работать на установках синхротронного излучения, получивших распространённость в научном сообществе последние четверть века, и биологи быстро осознали огромный потенциал приборов, позволяющих изучать процессы, протекающие в живых организмах на молекулярном уровне. С помощью рентгеновского аппарата «*Diamond synchrotron*» уже были полученные о том, как происходит активация лекарства для борьбы с туберкулезом, то, как может повлиять вирус птичьего гриппа на организм человека, а также с чего начинается процесс инфицирования человека вирусом ВИЧ.

Источник: Journal of Molecular Biology, 408, 2, 177; doi:10.1016/j.jmb.2011.02.028

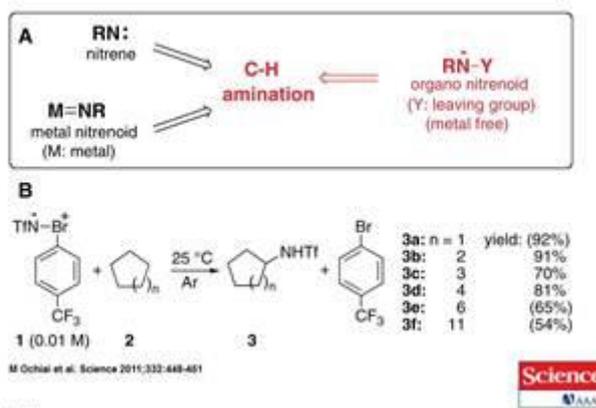
6. Алканы аминируются без переходных металлов

Химики-органики сделали еще один шаг в разработках методов практического применения «химических мертвецов» в синтезе – разработан способ аминирования алканов без металлокомплексных катализаторов.

«Химические мертвецы» – алканы – самый распространенный класс органических соединений, встречающийся в природных источниках углеродного сырья, однако их химическая инертность ограничивает возможность их применения в синтезе. Исследователи из Японии разработали метод эффективного аминирования алканов без металлокомплексных катализаторов. Новый синтетический прием позволит использовать модифицированные амины в других химических реакциях.

Новая реакция протекает при комнатной температуре, она отличается высокой региоселективностью, а также более безопасна в экологическом отношении, чем описанные ранее методы аминирования, основанные на применении производных гипервалентного йода и металлокомплексных катализаторов. Аминирующим реагентом для нового процесса является N-трифлилимину- λ^3 -бромановое производное, а результате взаимодействия которого с алканом образуются трифлильные производные аминов. Реагент, содержащий гипервалентный бром, инертен по отношению к первичным связям C–H, его реакция с третичными связями C–H алканов протекает активнее, чем со вторичными C–H.

Fig. 1 (A) Strategy for unactivated C–H amination.



(A) Стратегия аминирования неактивированных связей C–H. (B) Аминирование C–H связей циклоалканов. Выходы, приведенные в скобках, определены с помощью ГЖХ, для остальных соединений приводятся выходы выделенных продуктов. Tf = CF₃SO₂. (Рисунок из Science, DOI: 10.1126/science.1201686)

Исследователи под руководством Масакито Оchiaи (Masahito Ochiai) из Университета Токусима ранее разработали реагент на основе гипервалентного брома, позволяющий превращать алкены в азиридины – ранее такую же реакцию осуществляли с помощью производных гипервалентного йода и металлокомплексного катализатора. Исследователи предположили, что если в функционализации алкенов можно заменить гипервалентный йод и металлокомплексный катализатор гипервалентным бромом, такая же замена может оказаться эффективной и для аминирования алифатических связей C–H.

Оchiaи отмечает, что реагент на основе гипервалентного брома отличается достаточной стабильностью в твёрдом состоянии – он может храниться в холодильнике в течение месяца без разложения. Он добавляет, что хотя получение N-трифлилимино-λ³-бромана достаточно несложно осуществить, одним из исходных соединений для его получения является трифторид брома, в ходе реакции высвобождается фтороводород, поэтому при получении бромсодержащего реагента требуется особая предосторожность и тщательная очистка – BrF₃ может реагировать с широким кругом органических соединений.

Источник: Science, DOI: 10.1126/science.1201686

7. Органический дайджест 222

В этом номере дайджеста: два способа внедрения карборинов; перспективное лекарство для борьбы с филяриатозом; эффективный полный синтез противоракового препарата; радикальные центры на кремнии и автокаталитический способ получения эфавиренца.

Исследователи из Китая разработали, что реакционноспособные боруглеродные кластеры – карборины C₂B₁₀H₁₀, могут существовать в виде двух форм, демонстрирующих существенные различия в реакционной способности [1].

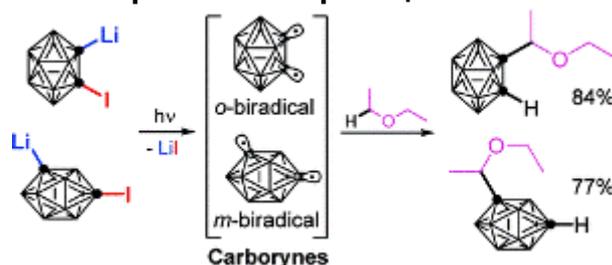


Рисунок из J. Am. Chem. Soc., DOI: 10.1021/ja201126h

В прошлом году в исследовательской группе Чзовой Си (Zuowei Xie) из Университета Гонконга сообщили, что карборины способны к внедрению по связи C–C ароматических соединений в соответствии с механизмом [2 + 2] циклоприсоединения, что приводит к

расширению шестичленных циклов анизолов, ведущих к образованию восьмичленных циклов. Недавно исследователи обнаружили, что карборины также способны к внедрению по связи С–Н диэтилового эфира.

Изучение кинетических закономерностей процессов позволило предположить, что карборины, вероятно, могут существовать в виде двух форм, одна из которых является бирадикалом, а другая не содержит неспаренных электронов. Более устойчивая форма реагирует с ароматикой, образуя продукт циклоприсоединения, бирадикал внедряется по связи С–Н алифатических эфиров. Исследователи предполагают, что обнаруженные реакции могут оказаться полезными для получения функционализированных карборанов, которые, уже нашли широкое применение в синтезе полимеров, керамики, катализаторов и радиофармацевтических препаратов.

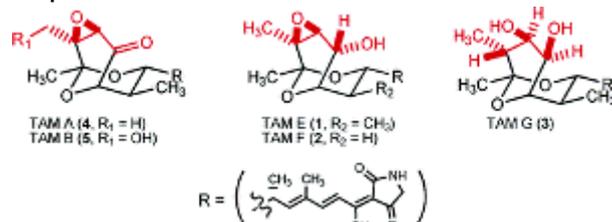


Рисунок из *Org. Lett.*, DOI: 10.1021/ol200420u

Обнаружено природное соединение, которое обладает отличной активностью по отношению к червям, вызывающим лимфатический филяриатоз, также известный как слоновая болезнь [2].

По данным Всемирной организации здравоохранения лимфатическим филяриатозом инфицировано около 120 миллионов жителей Земли, эта болезнь обезобразила 40 миллионов человек. Контроль распространения заболевания основан на курсах приема лекарств, к которым, однако, у червей может вырабатываться резистентность. Более того, существующие лекарственные препараты эффективно борются с молодыми червями, но недостаточно эффективны в борьбе со взрослыми паразитами, способными к воспроизводству.

В группе Майкла Крона (Michael A. Cron) из Медицинского колледжа Висконсина было обнаружено, что выделенный при скрининге бактериальных экстрактов тирандамицин В (*Tirandamycin B*), эффективно уничтожает взрослых особей червей-паразитов, блокируя аспарагинил-т-РНК-синтетазу. Хотя работа по изучению тирандамицина В находится в самом начале, исследователи уверены, что это соединение окажется эффективным препаратом против филяриатоза.

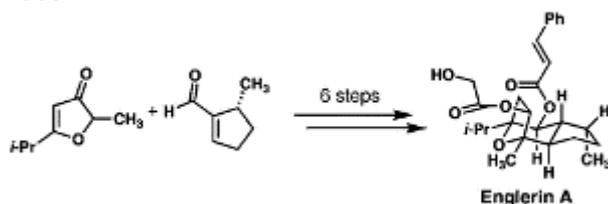


Рисунок из *J. Am. Chem. Soc.*, DOI: 10.1021/ja201921j

Новый энантиоселективный полный синтез природного соединения энглерина А (*englerin A*), потенциального эффективного ингибитора роста клеток рака почек, можно осуществить в меньшее количество стадий и с большим суммарным выходом, чем ранее разработанные методы синтеза [3].

В 2009 Матиас Кристманн (Mathias Christmann) из Университета Дортмунда впервые осуществил энантиоселективное получение энглерина А, в течение последних полутора лет сообщалось еще о нескольких успешных примерах синтеза этого соединения.

Уильям Чейн (William J. Chain) из Университета Гавайев разработал очередной метод синтеза, гораздо более эффективный, чем те, о которых сообщалось ранее. С помощью когергентного подхода и исходя из коммерчески доступных соединений, исследователям удалось получить энглерин А в 8 стадий с общим выходом 20% (ранее наиболее оптимальный метод синтеза включал 15 стадий и характеризовался общим выходом 8%).

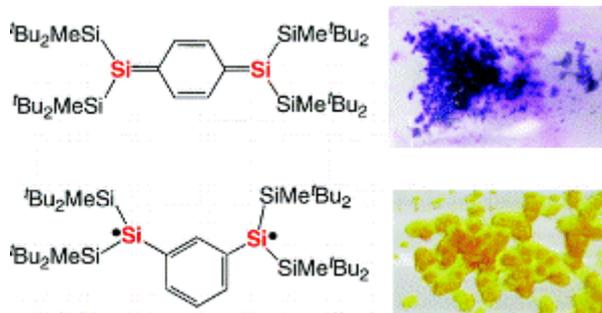


Рисунок из *J. Am. Chem. Soc.*, DOI: 10.1021/ja2014746

Такеси Нозава (Takeshi Nozawa) и Акира Секигучи (Akira Sekiguchi) из Университета Цукуба синтезировали изомерные *p*- и *m*-дисилахинондиметаны; мета-производное представляет собой первый устойчивый кремнийсодержащий бирадикал [4].

Свободнорадикальные частицы являются участниками многих химических реакций, однако для химиков больший интерес представляют частицы, одновременно содержащие два и более радикальных центра. Ранее сообщалось о выделении кремний-, германий-, олово- и свинецсодержащих монорадикальных частиц, однако до настоящего времени исследователям так и не удалось выделить производные этих элементов, содержащие несколько радикальных центров.

В качестве модельных соединений японские исследователи использовали производные *p*- и *m*-хинондиметана: пара-изомер принимает хиноноидную форму, характеризуясь нерадикальным синглетным основным электронным состоянием, в то время как мета-изомер в основном состоянии представляет собой бирадикал с триплетной конфигурацией.

При изучении кремнийсодержащих аналогов модельных соединений, *p*- и *m*-дисилахинондиметанов, исследователи наблюдали аналогичное поведение. В пара-изомере образуется сопряженная связь Si=C, но в мета-изомере перекрывание $3p$ -орбитали кремния и $2p$ -орбитали углерода невозможно, что не дает образоваться π -связи. Изомеры характеризуются принципиально различными спектрами – пара-изомер имеет пурпурную окраску, а мета- – желтую – и различной реакционной способностью.

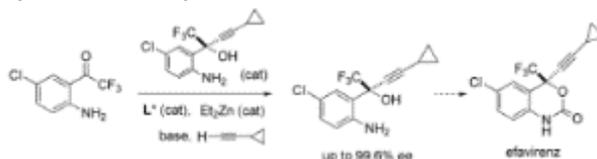


Рисунок из *Angew. Chem., Int. Ed.* 2011, 50, 2957

Лекарство против ретровирусов – эфавиренц – является одним из наиболее эффективных препаратов для лечения ВИЧ-инфекции. Ключевой стадией получения этого соединения является присоединение асимметрического алкинилида к карбонильной группе, для которой требуются стехиометрические количества диэтилцинка, ацетиленда металла и хирального аминок спирта [5].

С помощью асимметрического автокатализа Чинков (N. Chinkov) и Каррейра (E. M. Carreira) разработали метод синтеза ключевого интермедиата для получения этого фармакологически активного соединения. Исследователям удалось получить эфавиренц с выходом 67% и энантиомерным избытком >99%. Предложенная автокаталитическая реакция может быть сравнительно легко масштабирована.

Источники: [1] *J. Am. Chem. Soc.*, DOI: 10.1021/ja201126h; [2] *Org. Lett.*, DOI: 10.1021/ol200420u; [3] *J. Am. Chem. Soc.*, DOI: 10.1021/ja201921j; [4] *J. Am. Chem. Soc.*, DOI: 10.1021/ja2014746; [5] *Angew. Chem., Int. Ed.* 2011, 50, 2957; DOI: 10.1002/anie.201006689

8. Углеродные нанотрубки для больших плоских экранов

Исследователи из США смогли внедрить углеродные нанотрубки в органические

светоизлучающие транзисторы [*organic light-emitting transistors (OLET)*], получив устройства, которые по производительности превосходят кремниевые аналоги. Новая технология позволит получить большие по размеру и менее дорогие плоские телевизионные и компьютерные экраны.

Органические светоизлучающие диоды [*organic light-emitting diodes (OLED)*] дают более яркий свет, чем жидкие кристаллы и дешевле в производстве, чем неорганические светоизлучающие кристаллы, что делает их перспективными альтернативными материалами для больших по размеру плоских экранов.

Для изготовления системных панелей экранов на основе органических светоизлучающих диодов применяются поликристаллические кремниевые транзисторы – полупроводниковые устройства для усиления и переключения электрических сигналов. Тем не менее, достаточно сложно получить однородные зерна кристаллического кремния, что задает ограничения на максимально возможные размеры плоских экранов.



Благодаря устройству, которое совмещает в себе функции транзистора и источника света, можно будет создать большие по размеру и менее дорогие плоские экраны.

Группа исследователей под руководством Эндрю Ринцлера (Andrew Rinzler) из Университета Флориды решили проблему, добавив к транзистору тонкую сеть углеродных нанотрубок. Такой транзистор может переключать электронные функции экрана, требуя при этом незначительное напряжение, что позволит создавать большие по размеру плоские экраны. Далее в дизайне нанoeлектронных устройств был сделан еще шаг и исследователи объединили слой органических светоизлучающих диодов с транзисторами на основе органических нанотрубок, получив эффективный органический светоизлучающий транзистор – устройство, способное одновременно выполнять для электронного экрана функции как транзистора, так и источника света. Полученное устройство состоит из сети нанотрубок, нанесенной на тонкий слой диэлектрика. Такая композиция размещена между двумя электродами, над одним из которых расположен светоизлучающий материал.

Пропускания тока небольшой силы через материал оказывается достаточным для генерации излучения различных цветов. Введение в систему различных органических полупроводников позволило исследователям получить красный, зеленый и синий цвета без необходимости применения отдельных транзисторов и органических светоизлучающих диодов.

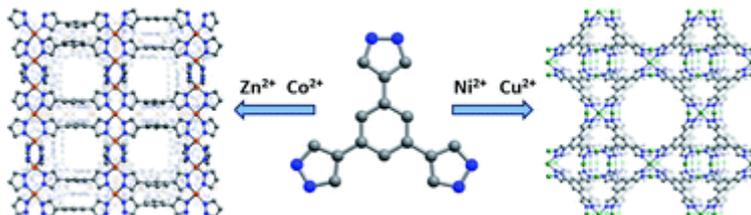
Ринцлер уверен, что органические светоизлучающие транзисторы смогут быть коммерциализированы уже в ближайшем будущем. Исследователи из его группы в ближайшем будущем планируют получить пиксельные системы на основе органических светоизлучающих транзисторов, чтобы проверить, насколько композитный материал, содержащий нанотрубки, сможет быть масштабирован для использования в больших экранах – это делается для того, чтобы заинтересовать производителей электронных устройств в новой технологии.

Источник: Science, 2011, DOI: 10.1126/science.1203052

9. Новые металлоорганические каркасы выдерживают любые условия

Исследователи из США получили металлоорганические каркасные структуры [*metal-organic frameworks (MOF)*], на настоящее время отличающиеся наиболее

значительной химической и термической устойчивостью. Новые MOF могут оказаться более эффективными промышленными катализаторами, чем цеолиты. Природные цеолиты представляют собой пористые алюмосиликатные породы, которые применяются в промышленных процессах в качестве катализаторов. Однако их применение ограничивается тем обстоятельством, что для цеолитов зачастую сложно изменять размеры пор или проводить их функционализацию. MOF, полученные за счет связывания металлоксидных кластеров органическими молекулами – линкерами – характеризуются сходным с цеолитами строением и, таким образом, рассматриваются в качестве альтернативы цеолитам. До настоящего времени известные металлоорганические каркасные структуры не обладали устойчивостью достаточной, чтобы выдерживать условия, воздействию которых цеолиты подвергаются в промышленных процессах. До настоящего времени были описаны только MOF, стабильные при температурах гораздо меньших 500° , некоторые из которых к тому же отличаются гидролитической неустойчивостью.



Новые MOF были получены с помощью реакции солей металлов с триспиразолилбензолом. (Рисунок из *Chem. Sci.*, 2011, DOI: 10.1039/c1sc00136a) Джеффри Лонг (Jeffrey Long) из Университета Калифорнии (Беркли) смог получить металлоорганические каркасные структуры, которые устойчивы при температуре до 510°C в интервале pH от 2 до 14. Новые MOF были получены с помощью реакции хлоридов или нитратов кобальта, никеля, цинка или меди с триспиразолилбензолом. Депротонирование органических соединений, связывающих металлоцентры, привело к образованию трехмерной каркасной структуры. Было получено четыре типа соединений, связи металл-лиганд в которых исключительно прочны, такая стабильность важна для практического применения. Для проверки того, насколько способны новые MOF сохранять свое строение в жестких условиях, исследователи нагревали их до 500°C или кипятили в концентрированных растворах сильной кислоты или сильной щелочи в течение двух недель. Особенно устойчивой, по словам Лонга, оказалась металлоорганическая каркасная структура на основе никеля, проявлявшая невиданную ранее стабильность в широком интервале pH. Рассел Моррис (Russell Morris) из Университета Св. Андрея отмечает, что хотя известно несколько термически устойчивых металлокаркасных органических соединений, наиболее выдающейся чертой производных, полученных Лонгом, является то, что в структуре этих MOF имеются координационно ненасыщенные атомы металла, что должно увеличивать реакционную способность новых систем. Площадь поверхности гетерогенного катализатора важна для активности катализатора, так как с увеличением площади поверхности катализатора увеличивается количество активных центров катализатора. По словам Лонга, у полученных в его группе MOF площадь поверхности выше, чем у цеолитов. Лонг полагает, что полученные в его группе металлоорганические каркасные структуры могут применяться для увеличения эффективности каталитических процессов, молекулярного разделения и хранения сжатого газа. Источник: *Chem. Sci.*, 2011, DOI: 10.1039/c1sc00136a

10. Ваш волос расскажет, принимали ли Вы кокаин

Подозреваемые в употреблении наркотических веществ могут лгать о сроке последней дозы, но их волосы всегда расскажут только правду. Исследователи из Швейцарии заявляют, что с помощью масс-спектрометра могут установить «график» приема наркотиков подозреваемым только по одному его волоску.

Жерар Хопфгартнер (Gérard Hopfgartner) из Университета Женевы отмечает, что о

недавнем потреблении наркотиков, в принципе, можно получить свидетельство, анализируя как волосы, так и любую биологическую жидкость, однако только в волосах может храниться долговременная информация о случаях потребления наркотиков. Однако, как отмечает исследователь, до настоящего времени расшифровка этой информации представляла собой сложный процесс, который требовал значительных затрат времени.

Существующие анализы заключаются в фрагментировании волоса на сегменты длиной 1 мм с последующим анализом каждого отдельного сегмента от корня волоса к кончику методами масс-спектропии. Анализ одного образца таким методом может занимать несколько дней.

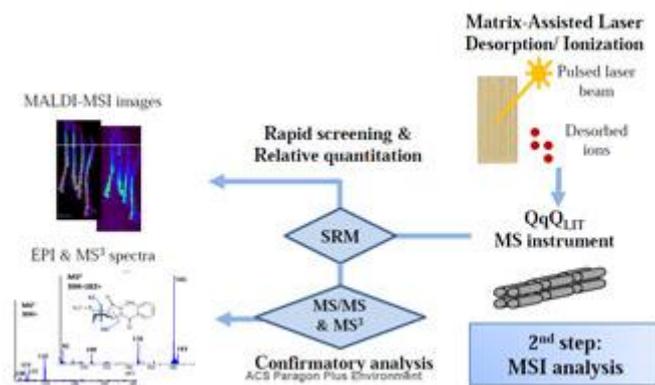


Рисунок из *Anal. Chem.*, DOI: 10.1021/ac200610c

Хопфгартнер с коллегами решил воспользоваться методом масс-спектрометрической визуализации (*mass spectrometric imaging*), позволяющей получать изображение объекта (в том числе и волоса) по массе молекул, содержащихся в этом объекте. По словам Хопфгартнера, анализ волоса с помощью масс-спектрометрической визуализации можно провести всего за пару часов, и для него не требуется утомительное нарезание волоса. Исследователи размещали волос, взятый у людей, часто потребляющих кокаин, и фиксировали на маленькой металлической пластинке, покрывая его защитной матрицей, облегчающей ионизацию образца для анализа с помощью масс-спектрометрии.

Исследователи облучали ультрафиолетовым лазером один конец волоса, затем перемещали лазерный луч вдоль волоса по зигзагообразной траектории, сканируя каждый миллиметр шестисантиметрового волоса. Лазер ионизировал молекулы, содержащиеся в волосе, затем с помощью соответствующих фильтров отсекались сигналы всех ионов, кроме ионизированной формы кокаина или его производных.

Полученное в результате всех анализов изображение волоса позволяет с точностью в несколько дней определять, потреблял ли человек кокаин в течение последнего полугодия. Относительная интенсивность сигнала на различных участках волоса указывает на относительные размеры принятых в различное время доз.

Зависимые от кокаина пациенты, волосы которых были использованы в исследовании, проходили восстановительную терапию, результаты исследования их волос методом масс-спектрометрической визуализации демонстрировали, что концентрация кокаина в их волосах медленно понижалась со временем. Новая методика позволяет обнаружить 5 нг кокаина на 1 миллиграмм массы волоса. Такая чувствительность, правда, хорошо работает только для людей, регулярно потребляющих кокаин, для тех, кто принимает дозу нерегулярно, от случая к случаю этот метод не подходит – в волосах таких людей содержится кокаина в десять раз меньше предела определения, однако Хопфгартнер планирует модифицировать метод и увеличить его чувствительность.

Источник: *Anal. Chem.*, DOI: 10.1021/ac200610c

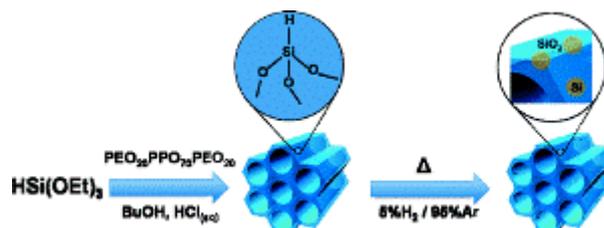
11. Химики получили «невозможный» материал

При образовании химических соединений атомы объединяются друг с другом таким

образом, чтобы соблюдались определенные правила валентности и природы химических связей, поэтому ряд соединений, формулы которых можно написать на бумаге, просто не существуют.

Тем не менее, в некоторых соединениях чередование химических связей не противоречит правилам валентности, но эти соединения все равно считаются несуществующими – они обладают низкой устойчивостью. Такие соединения называют «невозможными соединениями», хотя некоторые типы этих невозможных соединений уже были получены на практике (например, графен когда-то считали невозможным соединением).

Международная группа исследователей получила еще одно невозможное соединение – мезопористый гидратированный оксид кремния периодического строения. Новый материал может приобретать фотолюминесцентные свойства при высоких температурах.



Химики получили невозможное соединение – мезопористый гидратированный оксид кремния периодического строения. При температуре выше 300°C , материал превращается в нанокompозитный материал, в составе которого имеются фотолюминесцентные нанокристаллиты. (Рисунок из J. Am. Chem. Soc., 2011, 133 (13), 5094)

Как и у графена, кристаллическая решетка мезопористого гидратированного оксида кремния периодического строения (мезо- $\text{HSiO}_{1.5}$) похожа на соты (правда в отличие от графена – не двух-, а трехмерные). Теоретически соединение с такой структурой не должно быть термодинамически стабильным, поскольку мезопоры должны немедленно после удаления шаблона, при помощи которого происходит синтез мезопористого материала, коллапсировать с образованием более плотной формы $\text{HSiO}_{1.5}$.

Исследователи синтезировали новый мезопористый материал на шаблоне, который в воде является твердым кислотным катализатором. При удалении шаблона было обнаружено, что полученная мезопористая структура остается стабильной до 300°C . Исследователи объясняют необычную устойчивость мезопористого $\text{HSiO}_{1.5}$ стерическими эффектами и влиянием водородного связывания, которые, действуя однонаправленно, увеличивают сопротивляемость мезопор к коллапсу после удаления шаблона.

Было обнаружено, что при нагревании выше 300°C мезопористый материал подвергается метаморфической трансформации, которая приводит к образованию композитного материала кремний/оксид кремния, в котором имеются нанокристаллы кремния, способные к проявлению яркой фотолюминесценции. Поскольку нанокompозитный материал, полученный после нагревания, сохраняет свою периодическую структуру, нанокристаллы кремния равномерно распределены в материале. Исследователи полагают, что появление фотолюминесценции обусловлено эффектами квантовой локализации внутри нанокристаллов кремния.

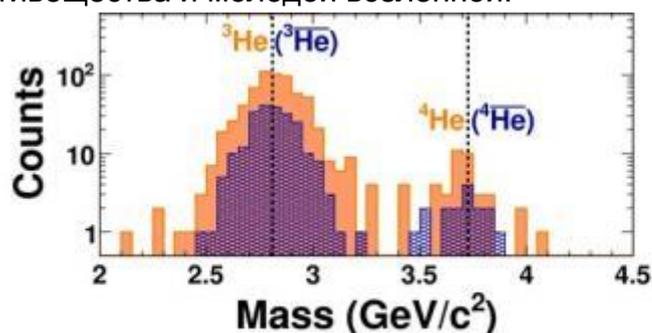
Оказалось, что можно осуществлять контроль фотолюминесцентных свойств нанокристаллов кремния, изменяя способ термической обработки исходного мезо- $\text{HSiO}_{1.5}$. Предполагается, что такая возможность позволит разработать новые светоизлучающие диоды, системы преобразования солнечной энергии в электрическую и биологические сенсоры.

Источник: J. Am. Chem. Soc., 2011, 133 (13), 5094; DOI: 10.1021/ja111495x

Международной группе исследователей с помощью релятивистского коллайдера тяжёлых ионов (RHIC) удалось зафиксировать самую тяжелую на настоящий момент частицу антиматерии – «антипод» ядра атома гелия – антигелий-4.

Новая частица, которую также можно называть анти-альфа-частицей бьет рекорд, поставленный теми же исследователями около года назад.

Исследователи отмечают, что новый рекорд продержится гораздо дольше – расчеты позволяют предполагать, что следующее ядро, состоящее из антипротонов и антинейтронов и не способное к самопроизвольному радиоактивному распаду встречается в миллионы раз реже и недоступна для обнаружения существующими техническими методами. Открытие демонстрирует экстраординарные возможности применения релятивистского коллайдера тяжёлых ионов для изучения фундаментальных вопросов природы вещества, антивещества и молодой вселенной.



На графике отображены факты отсчета частиц по массе, обычные ядра гелия (He-3 и He-4) отображены оранжевым, их аналоги – представители антивещества (антигелий-3 и антигелий-4) отображены синим. По графику можно судить, что ядро антигелия-4 легко отделяется от более легкого изотопа и характеризуется ожидаемым значением атомной массы. (Рисунок из Nature, 2011; doi:10.1038/nature10079)

Возглавлявший блок работ, выполненный на релятивистском коллайдере тяжёлых ионов, Стивен Вигдор (Steven Vigdor) отмечает, что, скорее всего, антигелий-4 останется самой тяжелой частицей антивещества либо до нового прорыва в способах ускорения элементарных частиц, либо до разработки принципиально нового способа получения античастиц.

Возможность получать и изучать антиматерию в условиях, похожих на условия молодой вселенной, не является простой задачей: одна из главных загадок физики заключается в том, что наблюдаемая нами вселенная состоит из частиц обычного вещества, в то время, как в соответствии с физической картиной Большого Горячего Взрыва вещество и антивещество образовывались в одинаковых количествах.

В релятивистском коллайдере тяжёлых ионов условия молодой вселенной сразу после Большого Горячего Взрыва создавались за счет столкновения ионов золота, движущихся со скоростью, приближающейся к скорости света. При столкновении этих ионов вероятно образование примерно равных количеств кварков и антикварков. Большую часть стабильного антивещества образовавшегося в релятивистском коллайдере тяжёлых ионов успевали детектировать до ее аннигиляции в результате взаимодействия с обычным веществом.

Изучив данные, полученные при измерении свойств заряженных частиц, образовавшихся в результате более, чем одного миллиарда столкновения ионов, исследователи дететировали 18 примеров уникальной «подписи» ядра антигелия-4. Это ядро состоит из двух антипротонов и двух антинейтронов, оно не подвергается радиоактивному распаду. Анти-альфа-частица характеризуется отрицательным электрическим зарядом, равным заряду двух электронов, ее масс примерно равна массе четырех протонов. Ядро антигелия-4 легко отделяется от более легкого изотопа и характеризуется ожидаемым значением атомной массы.

Исследователи также измерили скорость образования ядер антигелия-4 в результате

внутриядерного взаимодействия, обнаружив, что скорость согласуется с предположениями о статистическом слиянии антикварков, содержащихся в смеси кварков и антикварков, образовавшейся в результате столкновений ионов в релятивистском коллайдере тяжёлых ионов.

Факт того, что 12 антикварков комбинируются, образуя столь сложное ядро антивещества, является весьма важным подтверждением того, что такое вполне могло произойти на начальных этапах Большого Горячего Взрыва – при расширении материи, энергия которой была эквивалентна триллионам градусов.

Источник: Nature, 2011; doi:10.1038/nature10079

13. Органический дайджест 221

В сегодняшнем выпуске дайджеста: углекислый газ для окисления циклических алкенов; новый антидот тромбообразования; низкомолекулярное соединение для лечения астмы; комплексообразование включения для образования псевдоротахсана и высокоселективный индикатор на фторид-ионы. **Исследователи из Южной Кореи заявляют, что диоксид углерода способствует каталитическому окислению циклических алкенов, способствуя образованию целевых продуктов с высокими выходами при низких давлениях [1].**

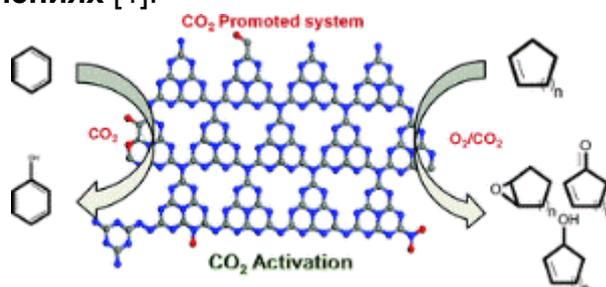


Рисунок из *Green Chem.*, 2011, DOI: 10.1039/c0gc00951b Санг-Еон Парк (Sang-Eon Park) с соавторами получил нитриды углерода с поверхностными группами, способными активировать CO₂, который затем используется для активации окисления ряда циклических алкенов. CO₂ рассматривается как альтернативный и экономически выгодный ресурс для использования в органической химии, он уже применяется в качестве растворителя или реагента, однако для применения в этих областях необходимо сверхкритическое состояние CO₂, для достижения которого требуется высокое давление, помимо этого известные реакции с участием CO₂ отличаются невысокими скоростями. Исследователи протестировали новую систему, проведя окисление различных циклических алкенов различными количествами кислорода в присутствии и в отсутствии CO₂. Было обнаружено, что во всех случаях в присутствии CO₂ выходы целевых продуктов увеличиваются. Диоксид углерода играет роль источника кислорода, который образуется за счет образования СО и карбамата на поверхности нитрида углерода. Твердый катализатор может применяться несколько раз без потери активности.

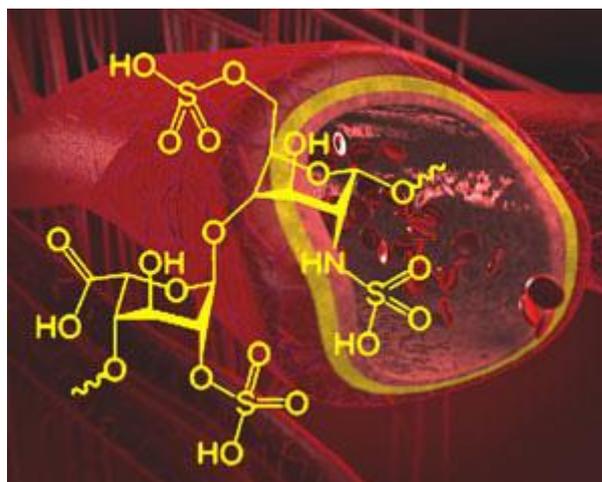
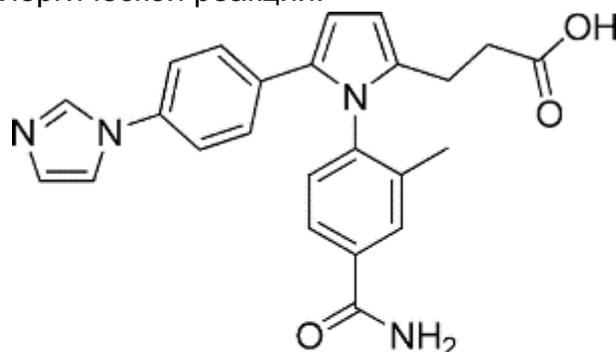


Рисунок из *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, DOI: 10.1002/anie.201100019 Химики из Великобритании разработали потенциальную замену протамину (*protamine*), молекуле, используемой в терапии для нейтрализации эффектов препаратов, препятствующих свертыванию крови. В отличие от протамин нового соединения легко разрушается с образованием менее токсичных метаболитов, однако пока еще не было протестировано на настоящей крови или плазме [2]. В медицине для лечения заболеваний кровеносной системы или для предотвращения образования тромбов в процессе операции зачастую применяются препараты, препятствующие свертыванию крови. Одним из наиболее распространенных препаратов такого рода является гепарин, который применяется в клинической практики с 1930-х годов. Тем не менее, для предотвращения опасностей, связанных с передозировкой гепарина или для его дезактивации после операции необходимо вещество, способное связываться с гепарином. Единственным таким лекарством в настоящее время является протамин, однако у многих пациентов он вызывает аллергию, поэтому так необходима разработка альтернатив гепарина. Гепарин несет эффективный отрицательный заряд, поэтому альтернативы протамин должны быть заряжены положительно (как и сам протамин), однако, к сожалению, большинство положительно заряженных полимеров токсичны и не могут использоваться в клинической практике. Дэвиду Смитту (David Smith) из Университета Йорка удалось разработать соединение, связывающееся с гепарином, которое лишь временно несет положительный заряд, что снижает риск аллергической реакции.



N6022

GSNOR IC₅₀ = 20 nM

Рисунок из *ACS Med. Chem. Lett.* 2011, 2; DOI: 10.1021/ml200045s Оксид азота(II) и его основной метаболит – S-нитроизотиол (SNO) вырабатывается в организме для регуляции сердечнососудистой, пульмональной и желудочно-кишечной систем. Фермент S-нитрозоглутатионредуктаза (GSNOR) регулирует содержание SNO за счет восстановления S-нитрозоглутатиона (GSNO). Соединение SNO обуславливает многие биологические функции NO, являясь его аддуктом с небольшим периодом полураспада. У пациентов, страдающих астмой, в легких обнаруживается пониженное содержание SNO, что, возможно, вызвано проблемами с повышенной активностью фермента GSNOR. Эти наблюдения позволяют предположить, что для лечения астмы и многих других заболеваний будут полезны ингибиторы GSNOR. В группе Суна (X. Sun) были разработаны низкомолекулярные ингибиторы GSNOR, содержащие замещенные пиррольные фрагменты. Исследователи разработали два метода синтеза, с помощью которых можно получить кандидаты в соединения-ингибиторы, после чего для полученных соединений были определены соотношения биологическая активность-структура [3]. В результате исследований было обнаружено соединение, способное проявлять эффект ингибирования при низких концентрациях (IC₅₀ = 20 наномоль/л). Эксперименты на мышах показали, что выбранное соединение проявляет отличную активность *in vivo*.

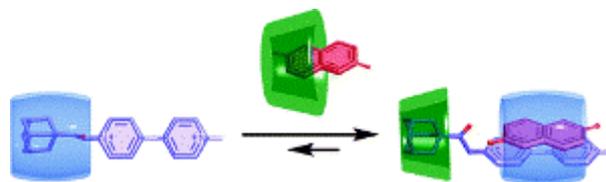


Рисунок из *Org. Lett.* 2011, 13, 856 Легкие методы получения ротаксанов необходимы для создания молекулярных машин. Обычными методами получения ротаксанов являются кэппирование, клиппирование и проскальзывание, в ходе которых компоненты молекулярного устройства организуются и самоорганизуются за счет водородного связывания, координационных связей, гидрофобных, кулоновских и иных межмолекулярных взаимодействий. В группе Лю (Y. Liu) из Университета Нанкай была разработана новая методика синтеза «гетероциклического» псевдоротаксана за счет обмена соединениями-гостями [4]. Исследователи получили [3]псевдоротаксан, интегрировав комплексы бинарного включения состава β-циклодекстрина (β-CD)–нафталин-2,6-диол и кукурбит[8]урил–функционализированный адамантин. Движущими силами образования четырёхкомпонентного комплекса является молекулярное распознавание одних фрагментов бинарных комплексов другими фрагментами иного бинарного комплекса.

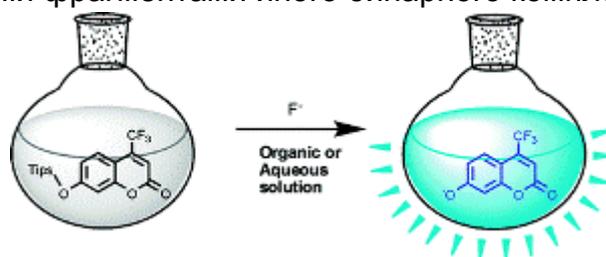


Рисунок из *J. Org. Chem.*, 2011, DOI: 10.1021/jo200138t Чанг-Хи Ли (Chang-Hee Lee) разработал просто, удобный и недорогой метод количественного определения фторид-иона в воде и в ацетонитриле [5]. Разработанный метод отличается высокой селективностью и чувствительностью по отношению к фторид-ионам. Определение основано на том, что фторид-ион вызывает полное удаление защиты с триизопропилсилильной группы. При наличии в растворе фторид-иона появляются две интенсивные полосы поглощения – при 434 нм и 500 нм, в большинстве случаев яко-желтую окраску можно наблюдать невооруженным глазом. Новый метод определения может быть полезным для создания бумажного индикатора на фторид-ионы. Такой индикатор может применяться для определения любых соединений, содержащих фторид-ионы – как органических, так и неорганических. Источники: [1] *Green Chem.*, 2011, DOI: 10.1039/c0gc00951b; [2] *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, DOI: 10.1002/anie.201100019; [3] *ACS Med. Chem. Lett.* 2011, 2; DOI: 10.1021/ml200045s; [4] *Org. Lett.* 2011, 13, 856; [5] *J. Org. Chem.*, 2011, DOI: 10.1021/jo200138t