

В номере:

1. Найден ответ на вопрос, как плутоний попадает в клетки
2. Шариковая ручка для электронных схем
3. Наногенераторы для сенсоров состояния окружающей среды
4. Химическая эволюция бактерий
5. Жидкий цемент обретает металлическую проводимость
6. Органический дайджест 231
7. Следы меди расскажут о цвете доисторических птиц
8. Тефлон дал идею разработки новых долговечных белков
9. Нарушая правило Каша
10. Слежка за химией в сигаретном дыме – затяжка за затяжкой
11. В космосе обнаружен пероксид водорода
12. Могла ли жизнь зародиться внутри неорганических оболочек?

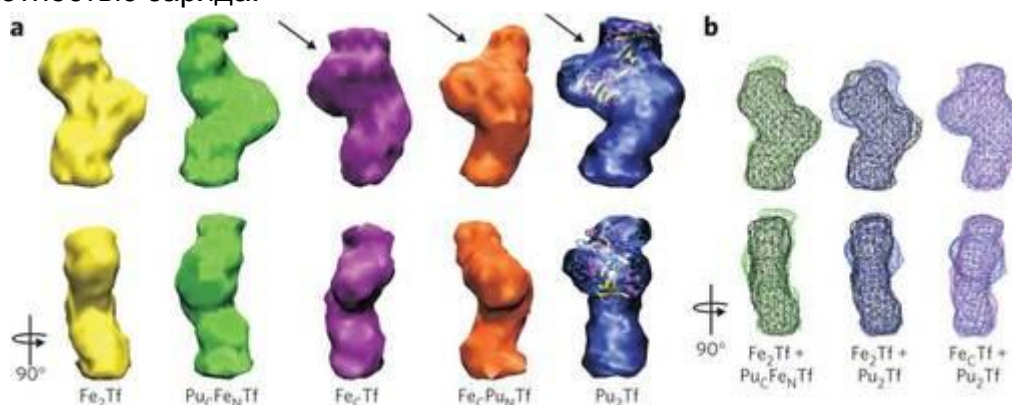
1. Найден ответ на вопрос, как плутоний попадает в клетки

Многие годы известно, что при случайном попадании плутония в организм, искусственно полученный радиоактивный металл не выводится из него в течение длительного времени, однако до настоящего времени у исследователей не было идеи на счет того, как он абсорбируется организмом.

Исследователи из США обнаружили, каким образом клетки «усваивают» плутоний, отчасти подтвердив высказанную ранее гипотезу.

Марк Йенсен (Mark Jensen) из Аргоннской Национальной лаборатории продемонстрировали, что плутоний пользуется чужим транспортным средством – молекулярной машиной, предназначенной для доставки железа в клетки млекопитающих – транспортного белка трансферрина.

Сара Хит (Sarah Heath), химик из Университета Манчестера отмечает, что распознавание белком, переносящим железо, более массивного плутония может показаться невероятной только с первого взгляда – на самом деле реакционная способность обоих металлов достаточно близка, например и ионы железа и ионы плутония характеризуются одинаковой плотностью заряда.



Пространственное строение комплексов металл-трансферрин. (Рисунок из Nature Chem. Biol., 2011, doi: 10.1038/nchembio.594)

Исследователи из группы Йенсена решили изучить, как живые организмы могут различить ионы металлов. Для этого они попытались «обмануть» рецептор трансферрина и заставить его связаться с плутонийсодержащим трансферрином, однако, хотя плутоний и мог заместить железо, образовав комплекс с транспортным белком, было обнаружено, что рецептором связывается лишь одна форма комплекса трансферрин-плутоний. Как отмечает Йенсен, именно в тот момент исследователи осознали, что результаты ранее проведенных фундаментальных исследований, посвященных распознаванию этой пары ионов белками, должны быть в значительной степени скорректированы.

Обычно трансферрин образует комплекс, в состав которого входит два иона железа, один из которых связан с C-концевым аминокислотным остатком, а другой – с N-концевым.

Однако, если с обоими концами трансферрина оказываются связанными ионы более объемного плутония, трансферрин настолько значительно изменяет свою конформацию, что уже не может распознаваться рецептором трансферрина. С помощью синхротронной рентгеновской флуоресцентной спектроскопии исследователи показали, что комплекс состава трансферрин : 2Pu не может абсорбироваться клетками.

Дальнейшее исследование показало, что в клетки может попадать только комплекс, в котором трансферрин связан с плутонием за счет С-концевого аминокислотного остатка и с железом – за счет N-концевого остатка. Таким образом, хотя плутоний и «арендует» молекулярные машины для доставки железа в клетки, этот элемент не может попасть в организм без помощи железа.

Исследователи из группы Йенсена также обнаружили ряд молекулярных мишеней, блокировка которых позволит предотвратить попадание плутония в организм .

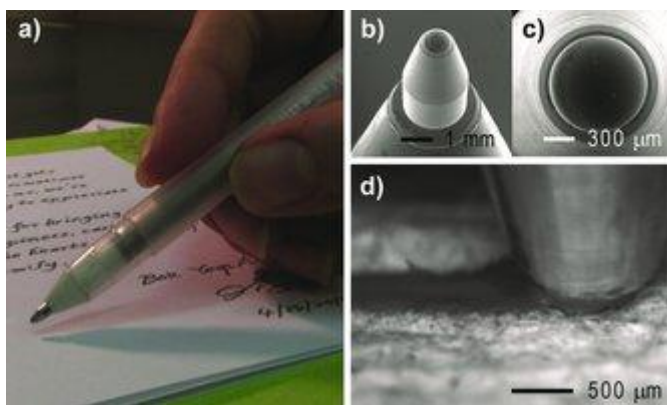
Источник: Nature Chem. Biol., 2011, doi: 10.1038/nchembio.594

2. Шариковая ручка для электронных схем

Изготовление электронных схем представляет собой непростую в технологическом отношении задачу – изготовителям электроники приходится прибегать к травлению медных поверхностей или размещать тонкие нити проводника на подложке из диэлектрика. Однако, группа исследователей из США продемонстрировала, что для создания работающей схемы достаточно ручки и бумаги.

Новый метод, ключевым для которого является обычная шариковая ручка, заполненная электропроводными чернилами, позволит инженерам создавать одноразовые дешевые и гибкие электрические схемы. Как заявляет Дженнифер Льюис (Jennifer Lewis) из Университета Урбана-Шампейн применение ручки для создания электронных схем позволит оперативно конструировать практически любые электронные устройства.

В последние годы значительный интерес привлекает так называемое «настольное производство электроники». Уже было показано, что с помощью электропроводных чернил становится возможным создавать электронные схемы с помощью краскопультов или струйных принтеров. Новые технологии позволяли создавать различные приборы, как например, блоки ЖК-дисплеев, антенны и даже аккумуляторы на различных поверхностях от бумаги до текстиля.



а) Фотография шарикового пера, заполненного проводящими серебряными чернилами. б) и в) Рабочий элемент пера, отображенный с помощью сканирующего электронного микроскопа. д) Процесс рисования электронной схемы на бумаге (увеличение с помощью обычного оптического микроскопа). (Рисунок из *Advanced Materials*, 2011, DOI: 10.1002/adma.201101328)

Очевидно, что наиболее привлекательной оказалась бы методика создания электронных схем, использующая минимум оборудования – идеальный вариант – создание электрической схемы с помощью ручки и бумаги. Исследователи из группы Льюис получили электропроводные чернила на основе наночастиц серебра. Для этого было проведено растворное восстановление нитрата серебра в присутствии стабилизирующего лиганда

(полиакриловой кислоты), препятствующего коагуляции наночастиц. Затем стабилизирующий лиганд удаляли и настраивали вязкость чернил, добавляя в содержащую их суспензию гидроксиэтилцеллюлозу, на последнем этапе чернила были помещены в резервуар обычного шарикового пера, купленного в обычном магазине.

С помощью этого шарикового пера, заполненного своими чернилами, исследователи из группы Льюис удалось нарисовать работающие электронные схемы для управления ЖК-дисплеем и антенной, схемы сохраняли работоспособность при сгибании бумажной основы вплоть до придания этой основе сферической формы. Льюис отмечает, что в ряде случаев для закрепления компонентов схемы на подложке было необходимо использование клея, однако, в ряде случаев, ручки и бумаги было вполне достаточно.

Хеннинг Сиррингхаус (Henning Sirringhaus), специалист по микроэлектронике из Кембриджа, отмечает новизну подхода, однако сомневается, что новая методика может быть использована для получения сложных схем или схем высокого разрешения, хотя и не отрицает, что новый метод предоставляет интересные возможности для создания простых гибких электронных схем на бумажном носителе.

Льюис заявляет, что в ее группе продемонстрировано, что новая методика позволяет наносить токопроводящие чернила не только на бумажную подложку, но и на полимерную пленку, дерево и керамику, заявляя, что следующий этап ее исследования будет заключаться в разработке новых типов чернил, содержащих другие электропроводные субстраты.

Источник: Advanced Materials, 2011, DOI: 10.1002/adma.201101328

3. Наногенераторы для сенсоров состояния окружающей среды

Совместная работа исследователей из США и Кореи позволила использовать наноматериалы для разработки автономного сенсора, определяющего содержание ртути в воде.

Большинство сенсоров состояния окружающей среды должно быть подключено к источнику питания, необходимость использования источника питания зачастую может привести к существенному удорожанию такого сенсора. Конечно, возможно, решить проблемы электропитания сенсора за счет солнечной энергии, но, увы, такой способ слишком сильно зависит от погодных условий и географического расположения сенсора.

Жонг Лин Вонг (Zhong Lin Wang) из Технологического института Джорджии решил проблему, разработав сенсор, снабженный автономным источником питания, который вырабатывает энергию за счет движений, происходящих в его окружении. Исследователи разработали наногенератор, который преобразовывает механическую энергию в электрическую за счет нанопроводов из оксида цинка (ZnO NW). Эти нанопровода представляют собой пьезоэлектрики, поэтому выработка энергии за счет пьезоэффекта безопасна для окружающей среды.

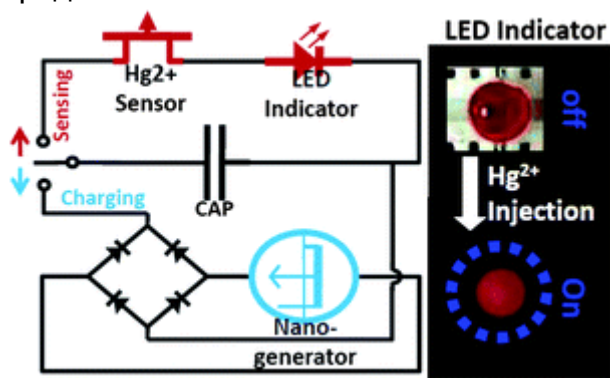


Рисунок из Energy Environ. Sci., 2011, DOI: 10.1039/c1ee01558c

Исследователи получили источник питания, разместив нанопровода на гибкой подложке, концы нанопроводов контактировали с поверхностью электрода, изготовленного из золотой пленки. При сжатии нанопроводов, вызванных их перемещением, электроны переходят с нанопроводов на золото, при последующем снятии напряжения электроны

перемещаются обратно, к нанопроводам, в результате чего создается электрический ток. Электричество накапливается в конденсаторе, который периодически питает сенсор, определяющий загрязнения окружающей среды. Сами сенсор изготовлен из одностенных углеродных нанотрубок, включенных в электрическую схему со светоизлучающим индикатором. Вонг протестировал разработанное им устройство в воде и обнаружил, что светоизлучающий диод загорается в присутствии в среде ионов ртути, интенсивность свечения индикатора зависит от содержания ионов ртути.

Вонг отмечает, что главным достоинством разработанного в его группе устройства является полная его полная энергетическая автономность, основанная на его способности получать энергию из окружающей среды и стабильность его работы. Вонг надеется, что в будущем наногенераторы энергии смогут найти применение и в других областях помимо скрининга состояния окружающей среды – создании сетей биосенсоров, персональной электроники и даже в системах национальной безопасности. В будущем исследователи планируют создать устройства, преобразующие в электроэнергию турбулентное движение воды, потоки воздуха или звуковые волны.

Юн Лю (Jun Liu), специалист по синтезу и применению наноструктурированных материалов для систем запасаения и переработки энергии, высоко оценивает новое устройство, заявляя, что у такой системы имеется огромный потенциал для практического применения.

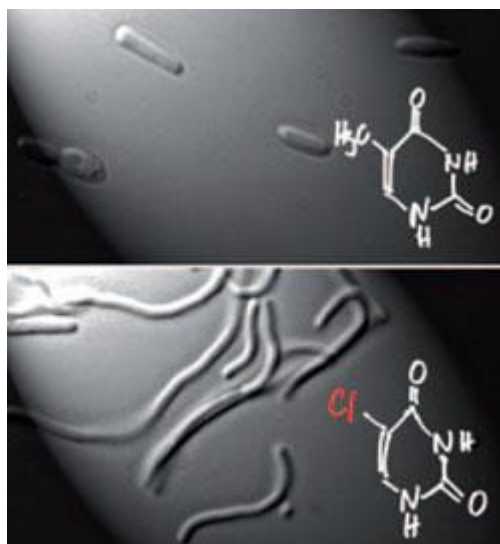
Источник: Energy Environ. Sci., 2011, DOI: 10.1039/c1ee01558c

4. Химическая эволюция бактерий

Европейские исследователи использовали хлорированную ДНК для создания штамма *Escherichia coli* с «независимым» геномом. Новый геном не может быть перенесен бактериям с обычным, немодифицированным геномом. Результаты открытия позволят в будущем создать то, что исследователи называют «генетический брандмауэр».

Генетическая последовательность всех организмов на Земле основана на чередовании четырех главных азотистых оснований (аденин, тимин, гуанин и цитозин), универсальность генетического кода приводит к тому, что гены могут переноситься от одних биологических видов на другие. Этот процесс, известный как горизонтальный перенос генов, является одной из причин распространения штаммов, резистентных к антибиотикам; ряд исследователей обеспокоен, что горизонтальный перенос может привести к передаче генов, измененных с помощью генной инженерии, биологическим видам, обитающим в естественных условиях живой природы.

Возглавлявший исследование Руперт Мютцель (Rupert Mutzel) из Свободного Университета Берлина отмечает, что поскольку в новом бактериальном геноме используется отличный от универсального набор азотистых оснований, даже в случае реализации горизонтального переноса генов бактерия, «подхватившая» новый тип ДНК, быстро утратит свою жизнеспособность.



Бактерия *E. coli*, в ДНК которой содержится тимин (сверху) и хлорурацил (снизу). (Рисунок из *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, DOI:10.1002/anie.201100535)

Мютцель заявляет, что общественность требует соблюдения мер безопасности в синтетической биологии, и, по его мнению, исследование, проведенное в его группе, можно считать первым шагом в достижении этой цели.

Исследователи из группы Мютцеля ускорили эволюцию *E. coli*, вынудив бактерию заместить в ее ДНК тимин на хлорурацил. Для этого исследователи использовали устройство, которое позволяло *E. coli* перемещаться между различными питательными средами – одна из таких сред содержала тимин, а другая – хлорурацил. Медленно – цикл за циклом из питательной среды отбирались бактерии, ДНК которых содержит хлорурацил, и которые могут обходиться без тимина. Исследователи наблюдали, что первоначально эволюционировавшие клетки *E. coli* внешне отличались от исходных бактерий, однако постепенно их форма снова возвращалась к форме коротких стержней, типичных для *E. coli*, не подвергшихся мутации. Однако, по словам Мютцеля, остается открытым ответ на вопрос – можно ли считать, что «химический мутант», в основе которого лежит другой тип ДНК, еще является *E. coli*?

Недилжко Будиса (Nediljko Budisa) из Берлинского технологического института, недавно организовавший исследовательский кластер по работе с синтетическими бактериями, описывает подход Мютцеля как весьма элегантное решение проблемы горизонтального переноса генов.

Однако в настоящий момент нельзя сказать, что новая бактерия полностью изолирована от мира ДНК, построенных на основе аденина, тимина, гуанина и цитозина. Если новый штамм будет содержаться в среде, содержащей тимин и не содержащей хлорурацила, может произойти «дезэволюция» и хлорурацил будет замещен на тимин.

Следующим этапом в создании «генетического брандмауэра» может быть создание организмов со структурой гена, полностью параллельной существующему миру ДНК – только в таком случае удастся избежать как параллельного переноса генов, так и возврата генетически модифицированного организма к исходному миру ДНК. Представители такого нового биологического мира микроорганизмов с альтернативной ДНК могут использоваться в биотехнологии без опасения – даже если такие микроорганизмы по какой-то причине, несмотря на все предосторожности, попадут в окружающую среду, погибнут, поскольку не смогут в ней развиваться.

Источник: *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, DOI:10.1002/anie.201100535

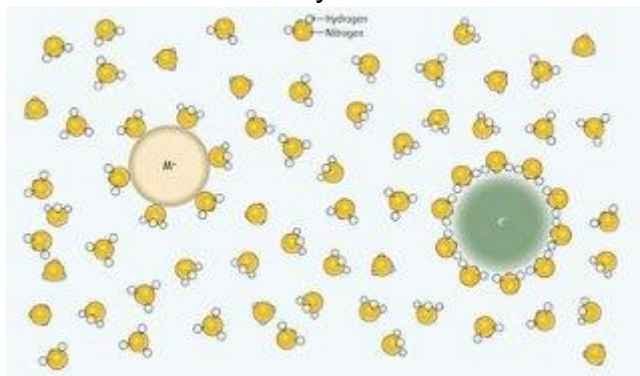
5. Жидкий цемент обретает металлическую проводимость

Все прекрасно знают, что бетон представляет собой тяжелый, прочный и надежный изолирующий материал. Однако исследователи из Японии продемонстрировали, что легирование жидкого цемента свободными электронами позволяет добиться от этого материала проводимости, сравнимой с проводимостью

металла.

Исследователи предполагают, что удивительное превращение может оказаться полезным для разработки полупроводников нового типа.

Еще с прошлого века было известно, что свободные электроны могут быть поглощены полярными растворителями, например, водой и жидким аммиаком. Например, если растворять щелочные металлы в жидком аммиаке, валентные электроны щелочного металла переходят в раствор, образуя раствор с интенсивно синей окраской в разбавленном состоянии или раствор бронзового цвета – для насыщенного раствора. Такие «сольватированные» электроны отличаются относительной стабильностью, поскольку каждый электрон оказывается в клетке из молекул аммиака.



При растворении щелочного металла в жидком аммиаке образуются сольватированные электроны. (Рисунок из Science, 2011, 333, 71, DOI: 10.1126/science.1204394)

Хидео Хосоно (Hideo Hosono) с коллегами из Технологического института Токио продемонстрировал, что за счет аналогичного эффекта можно превратить майенит ($12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$) – компонент алюминийоксидного цемента из изолятора в проводник с электронной проводимостью. Исследователям удалось настолько кардинально изменить свойства материала, восстанавливая майенит титаном при высоких температурах. В результате восстановления происходит частичная замена оксидных ионов в кристаллической решетке майенита на сольватированные электроны, которые оказываются стабилизированными клеткой окружающих атомов.

После восстановления майенит, содержащий сольватированные электроны, теряет прозрачность и превращается из бесцветного в темно-коричневый; в расплаве такой восстановленный майенит проявляет электронную проводимость, величина которой на пять порядков выше обычного. В стеклообразном состоянии электропроводность восстановленного майенита ниже, однако, остается на уровне электропроводностей полупроводников. Хосоно считает, что в последнем случае сольватированные электроны спариваются за счет коррелирующего спинового состояния.

Джеймс Дай (James Dye), специалист по сольватированным электронам из Университета Мичигана, давно наблюдающий за работой группы Хосоно, заявляет, что результаты работы являются логическим продолжением исследований в этой области – еще в 2003 году исследователи впервые сообщили о возможности легирования майенита электронами. По его словам, наглядная демонстрация металлических свойств и спаривания электронов уникальна и открывает возможности для новых исследований в области взаимодействий электрон-электрон и электронно-парной проводимости.

Хосоно предполагает, что разработка материалов с сольватированными электронами, подобных модифицированному майениту, может привести к созданию новых стеклообразных полупроводников. Для решения этой задачи исследователь планирует более детально изучить структуру майенита и понять, каким образом происходит движение электронов в этом материале.

Источник: Science, 2011, 333, 71, DOI: 10.1126/science.1204394

В этом выпуске дайджеста: молекулярный ротатор в твердом состоянии отличается асинхронной динамикой; трициклические изотиазолохиноны эффективны против золотистого стафилококка; сочетание нитрон-алкин приводит к региоспецифичному образованию оксазолов; вторичная переработка полиамидов в химическое сырье и получение функционализированных [2.2]парациклофанов в мягких условиях.

Молекулярные роторы представляют собой многообещающие нанотехнологические устройства, которые могут лечь в основу создающихся молекулярных машин. Хотя к настоящему времени уже известно многое о поведении молекулярных роторов в растворе, информация об их динамическом поведении в твердотельном состоянии практически отсутствует.

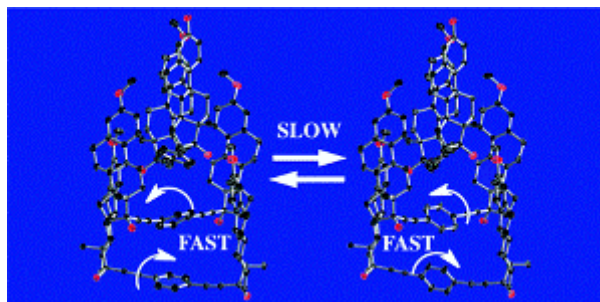


Рисунок из *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133 (19), 7280; DOI: 10.1021/ja2006274

Сантьян (R. Santillan) и Гарсиа-Гарибэй (M. A. Garcia-Garibay) изучили твердотельную динамику молекулярного ротатора, состоящего из п-фениленового ротора, с которым связаны два этинилстероидного статора [1].

В кристаллическом состоянии изученный ротатор демонстрирует полиморфизм. Одна из полиморфных модификаций упаковывается, образуя одномерные колонны, в которых вложенные друг в друга роторы образуют спиралевидную систему.

Динамика вращения изученного молекулярного ротатора включает в себя два асинхронных процесса, которые включают относительно медленный переход ($2 \times 10^4 - 1.5 \times 10^6 \text{ c}^{-1}$) между двумя парными траекториями обращения, протекающими в режиме быстрого обмена ($>10^8 \text{ c}^{-1}$). Процесс, отличающийся низкой скоростью, характеризуется отрицательной энтропией активации [$-23 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{K})$] и меньшим значением энтальпийного барьера (2.2 ккал/моль).

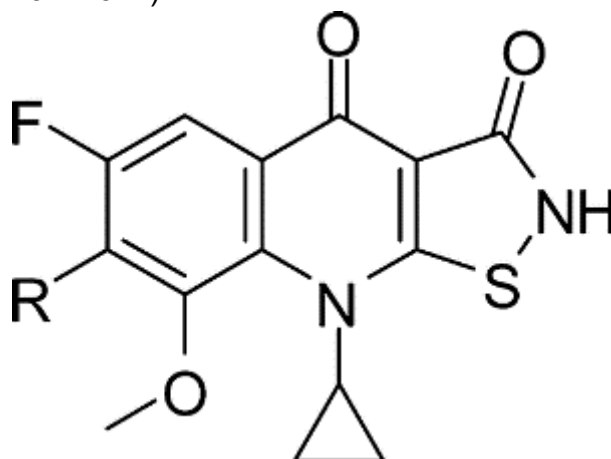


Рисунок из *J. Med. Chem.*, 2011, 54 (9), 3268

Появление бактериальных штаммов, обладающих резистентностью к антибиотикам определенного рода, является причиной ряда вспышек серьезных инфекционных заболеваний. Одним из наиболее опасных штаммов такого типа является метициллин-резистентный штамм золотистого стафилококка [*methicillin-resistant Staphylococcus aureus* (MSRA)]. В настоящее время борьба с этим штаммом ведется с помощью антибиотиков ципрофлоксацинового типа, структурным элементом которых является хинолоновый фрагмент, поэтому в поиске средств от резистентных штаммов исследователи в первую очередь обращают внимание именно на различные модификации этой структуры.

Соединения, представляющие собой производные изотиазолохинолона, воздействуют на болезнетворные бактерии в соответствии с механизмом, сходным для хинолоновых структур – они ингибируют репликацию бактериальной ДНК, в результате чего болезнетворные бактерии погибают. Бредбери (B. J. Bradbury) сообщает о модификации производных изотиазолохинолона, приводящей к усилению их активности по отношению к MSRA [2].

Исследователи предлагают общий метод синтеза и очистки 8-метоксиизотиазолохинолонов, содержащих 7-аминоциклические заместители. Методы синтеза и очистки были использованы для получения библиотеки соединений и оценки их противобактериальной активности, были найдены наиболее эффективные для борьбы со штаммом MSRA препараты, минимальные концентрации ингибирования которых (0.06-0.09 мкг/мл) эффективнее, чем у коммерчески доступных лекарственных препаратов для борьбы с грам-положительными штаммами.

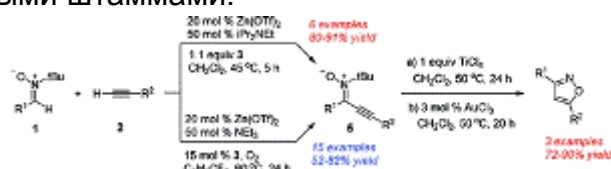


Рисунок из *Org. Lett.*, 2011, 13 (10), 2746

3,5-Дизамещенные изоксазолы являются важными структурами, применяющимися в синтезе многих лекарственных препаратов. Необходимость их получения в значительных количествах мотивирует исследователей активнее разрабатывать методы региоселективного синтеза, протекающие с образованием целевых продуктов с высоким выходом.

Мурарка (S. Murarka) и Штудер (A. Studer) из Университета Мюнстера разработали метод получения оксазолов, основанный на сопряженном кросс-сочетании и дегидрировании замещенных нитронов и терминальных алкинов [3].

Исследователи применяют следующий синтетический протокол – реакция трет-бутилзамещенного нитрона с алкином в присутствии катализатора – соли цинка, тетраметилпиперидин-оксида (TEMPO) и кислорода в качестве окислителей. Аэробное кросс-сочетание приводит к образованию алкинилированного нитронового интермедиата, отщепление от которого трет-бутильной группы позволяет получить оксим, циклизующийся с образованием региоизомерно-чистого целевого 3,5-дизамещенного изоксазола.

Исследователи подчеркивают, что в качестве исходных реагентов для реакции можно использовать замещенные алкины и нитроны с разнообразным строением, и то, что синтез протекает в мягких условиях.



Рисунок из *Green Chem.*, 2011, DOI: 10.1039/C1GC15172J

Предложен метод разложения полиамидов до производных ω-гидроксиалкановых кислот (полезных интермедиатов и сырьевых веществ для химической промышленности) с помощью сверхкритического метанола. Это один из первых промышленных методов вторичной переработки полимеров, не основанный на методах деполимеризации [4].

Новый метод разработал Акио Камимура (Akio Kamimura) с соавторами из Университета Ямагучи. В настоящее время вторичная переработка пластиковых масс зачастую заключается в деполимеризации полимеров и получению исходных мономеров. Однако методы деполимеризации не всегда экономически эффективны, являясь одними из наиболее дорогих методов вторичной переработки пластиков. Очевидно, что разработка альтернативных методов могла бы решить, в том числе, и ряд экономических проблем.

С помощью сверхкритического метанола Камимуре удалось селективно конвертировать нейлон-6 в метиловый эфир 5-гидроксикапроновой кислоты и метиловый эфир 5-гексеновой кислоты. Поскольку стоимость этих реагентов выше стоимости мономера

найлона-6 – капролактама, Камимура уверен, что его метод окажется более выгодным для вторичной переработки отходов пластмасс.

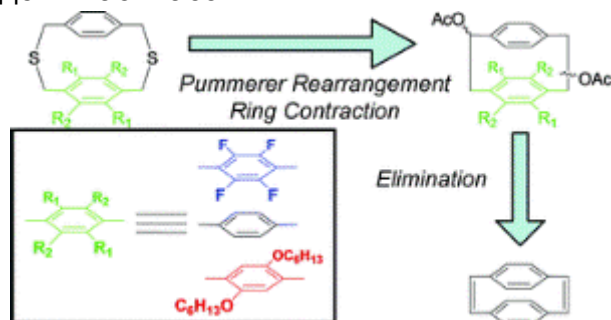


Рисунок из *Green Chem.*, 2011, DOI: 10.1039/C1GC15172J

Дарио Пасини (Dario Pasini) описывает новый синтетический подход к получению [2.2]парациклофанов, содержащих различные функциональные группы в алифатических мостиках, и способных участвовать в реакциях элиминирования с образованием [2.2]парациклофандиенов [5].

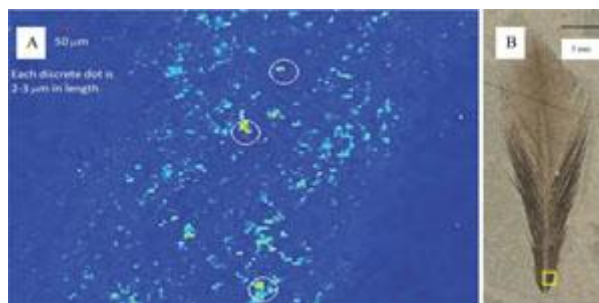
Новый метод основывается на двойной перегруппировке Пуммерера исходных дитиациклофанов, сопровождающейся уменьшением размеров цикла за счет фотохимической экструзии атомов серы, метод можно применять для ароматических соединений, модифицированных различными заместителями – как донорными, так и акцепторными.

Обзоры недели: в журнале *Organic & Biomolecular Chemistry* опубликован обзор, посвященный свойствам диоксазабороканов *dioxazaborocanes* [6], в журнале *Chemical Reviews* – обзор, посвященный применению бора (и, в особенности, карборанов) в разработке новых лекарственных препаратов [7].

Источники: [1] *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133 (19), 7280; DOI: 10.1021/ja2006274; [2] *J. Med. Chem.*, 2011, 54 (9), 3268; DOI: 10.1021/jm101604v; [3] *Org. Lett.*, 2011, 13 (10), 2746; DOI: 10.1021/ol200849k; [4] *Green Chem.*, 2011, DOI: 10.1039/C1GC15172J; [5] *Org. Biomol. Chem.*, 2011, 9, 5018; DOI: 10.1039/C1OB05319A; [6] *Org. Biomol. Chem.*, 2011, DOI: 10.1039/C1OB05330B; [7] *Chem. Rev.*, 2011, DOI: 10.1021/cr2000866

7. Следы меди расскажут о цвете доисторических птиц

Следовые элементы, обнаруженные в окаменелых образцах, возраст которых оценивается в 100 миллионов лет, позволили международной группе исследователей предположить, какой окраской обладали доисторические виды животных. Результаты исследования позволяют установить соотношение между остаточным содержанием меди и количеством пигмента, сохранившегося в сохранившихся перьях и мягкой ткани. Тирозиназа, медьсодержащий фермент, способствует превращению тирозина в меланин – коричневый или черный пигмент, определяющий цвет волос и цвет кожи, который можно обнаружить как в организме человека, так и в большинстве организмов. Исследователи под руководством Роя Вогелиуса (Roy Wogelius) из Университета Манчестера определили содержание следовых элементов, например, меди, в окаменелостях древних птиц, рыб и головоногих с помощью синхротронных рентгенофлуоресцентных методов (SRS-XRF). При жизни доисторических организмов обнаруженные металлы входили в состав металлопротеинов их мягкой ткани и покровов. Исследователи сделали вывод, что с наибольшей долей вероятности источником следовых элементов является эумеланин – самая распространенная форма меланина. Этот вывод позволил построить карту распределения эумеланина в организме доисторического животного, тем самым предположить характер окраски доисторического животного.



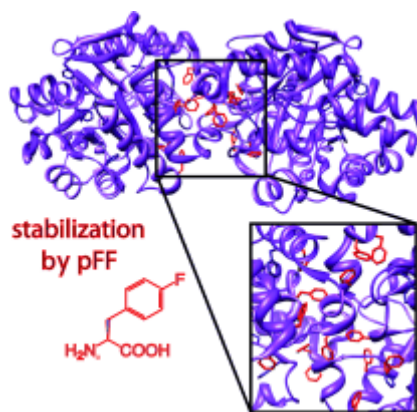
Исследователям удалось выяснить, каким узором характеризовались перья *C. sanctus*. (Рисунок из Science, 2011, DOI: 10.1126/science.1205748) На основании построенной карты распределения эумеланина исследователи сделали вывод, что в перьях нижней области тела, шеи и хвоста *Confuciusornis sanctus* (к настоящему времени – древнейшей обнаруженной доисторической птицы, обладающей клювом) содержание эумеланина было чрезвычайно высоко; это позволяет предположить, что окраска туловища и хвоста этой птицы была темной. Вогелиус добавляет, что, поскольку с помощью метода SRS-XRF можно определять чрезвычайно низкие концентрации металлов, исследователям удалось даже предположить, каким узором характеризовались перья *Confuciusornis sanctus*. Для подтверждения взаимосвязи между содержанием остатков эумеланина и пигментации ископаемых образцов и современных биологических видах исследователи провели аналогичное исследование для животных, которые являются нашими «современниками», подтвердив разумность своих рассуждений. Как заявляет Майк Бентон (Mike Benton), специалист по палеонтологии позвоночных из Университета Бристоля отмечает, что работа Вогелиуса является логическим продолжением опубликованных ранее работ, предполагавших возможность определения окраски ископаемых организмов по следовому содержанию меди и других металлов. Вогелиус отмечает, что в настоящее время исследователи не могут определять, могли ли присутствовать в окраске доисторических животных такие яркие цвета, как красный, синий или зеленый. Однако, по его словам, сделан только первый шаг, пусть это даже и значительный шаг в определении окраски ископаемых организмов. В качестве следующего этапа работы предполагается, что следующий этап исследований будет заключаться в изучении ископаемых останков на предмет содержания феомеланина – пигмента, отвечающего за красную или розовую окраску. Источник: Science, 2011, DOI: 10.1126/science.1205748

8. Тефлон дал идею разработки новых долговечных белков

В 1938 году Рой Планкетт (Roy J. Plunkett) случайно обнаружил, что закачанный в баллоны под давлением газообразный тетрафторэтилен спонтанно полимеризуется в белый парафиноподобный порошок.

Впоследствии было обнаружено, что благодаря наличию прочных химических связей C–F перфторполиэтилен (тефлон) по своей химической стойкости превышает все известные синтетические материалы и благородные металлы, что и обусловило повсеместное применение покрытий из тефлона.

В наши дни Джин Монклер (Jin Montclare) из Университета Нью-Йорка решил скомбинировать химию перфторполиэтилена и биохимию – его исследование посвящено фторированным белкам – уникальному классу белков, находящих применение в различных областях от медицинских препаратов до промышленных детергентов.



Фторированные аминокислоты (п-фторфенилаланин) помогают стабилизировать тефлоноподобные белки от термической денатурации, позволяя им работать в жестких условиях, в том числе и при повышенных температурах. (Рисунок из ChemBioChem, 2011, DOI: 10.1002/cbic.201100221)

Монклер и Питер Бейке (Peter Baker) создали полимеры, которые гораздо более стабильны и устойчивы к денатурации по сравнению с их природными аналогами. Такая стабильность позволяет «новым» белкам сохранять свою третичную структуру, и, следовательно, свои биологические свойства при таких температурах, для которых уже происходит необратимая термическая денатурация природных белков и, соответственно, утрата ими биологических свойств.

Монклер поясняет, что одна из главных сложностей работы с белками заключается в том, что эти биополимеры созданы природой для выполнения строго определенных задач в строго определенных условиях, при изменении условий конфигурация белка и его свойства могут принципиально измениться. По словам Монклера, устойчивый белок, третичная структура которого оставалась бы устойчивой к значительным изменениям условий, должны оказаться интересными как для ученых, так и для представителей промышленности.

С помощью генетической инженерии исследователи смогли создать штамм бактерий, способных к усвоению и использованию в постройке белка фторированных аналогов природных протеиногенных аминокислот. В живой природе фторированные аминокислоты, и соответственно фторсодержащие белки отсутствуют, однако результаты работы Монклера и Бейке демонстрируют, что биотехнологическое получение фторированных белков возможно. Исследователям удалось получить фторированный белок, который не денатурировал и не терял активности до температуры 60°C (необратимая термическая денатурация большинства природных белков наблюдается уже при 45°C).

Следующий этап своей работы Монклер и Бейкер видят в экспериментальной наработке как можно большего количества фторированных белков или даже перфторированных белков. Исследователи надеются, что эффект фторирования/перфторирования удастся реализовать для многих белков, в первую очередь – для тех, которые применяются в медицине. Стратегическая цель исследователей – увеличить применяющихся на практике стабильность белков, понизив тем самым требования к условиям их хранения.

Источник: ChemBioChem, 2011, DOI: 10.1002/cbic.201100221

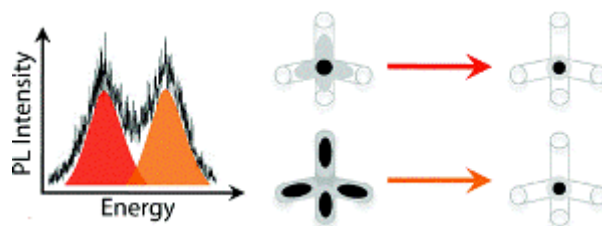
9. Нарушая правило Каша

Иногда экспериментальное наблюдение нарушения научного правила зачастую приводит к разработке новых научных закономерностей, которые можно использовать на практике.

Возможно, что очередной предпосылкой создания новой закономерности является создание исследователями из Национальной Лаборатории Беркли искусственных полупроводниковых наноматериалов молекулярного строения, которые, как выяснилось, нарушают фундаментальный принцип фотолюминесценции, известный как «правило Каша».

Предложенное химиком Майклом Каша (Michael Kasha) в 1950 году и, соответственно

названное в честь него, правило Каша утверждает, что при облучении молекулы молекула будет излучать (фосфоресцировать и флуоресцировать) только за счет низшего по энергии возбужденного состояния. Именно поэтому при фотолюминесценции молекула излучает свет с энергией, меньшей, чем энергия возбуждения. Хотя ранее и были известны редкие примеры органических молекул (например, азулена), не подчиняющихся правилу Каша, до настоящего времени не сообщалось об отходящих от правила Каша люминесцентных системах, созданных из квантовых точек.



Исследователи из Национальной Лаборатории Беркли разработали уникальные полупроводниковые четырехножки, которые при облучении испускают две волны излучения света, нарушая правило Каша. (Рисунок из Nano Lett., 2011, 11 (6), 2358)

Руководитель исследования, Пол Аливисатос (Paul Alivisatos), международно признанный авторитет в области биохимии, отмечает, что исследователи получили полупроводниковый нанокристаллы, образованные «четыреугольными» системами, центром которых являлись кадмий-селенидные квантовые точки, с ними связаны четыре боковых фрагмента из сульфида кадмия. Нанокристаллическая система отличается более высоким квантовым выходом по сравнению с органическими молекулами, именно поэтому. Аливисатос считает, что такие системы могут оказаться более эффективными в различных областях практического применения.

Для изучения свойств нанокристаллов очень важно получить сложные нанокристаллические системы, в которых простые строительные нанокристаллические блоки связаны друг с другом строго определенным способом. По словам исследователей, хотя уже известно большое количество комплексных нанокристаллов, полученные в Беркли системы представляют собой практически идеально симметричные тетраэдры, симметрия которых сравнима с симметрией метана.

Полученные в группе Аливисатоса нанокристаллы отличаются высоким значением квантового выхода люминесценции. ВЗМО полупроводникового тетраэдра локализована на центральном фрагменте нанокристалла, НСМО частично расположена на центральном фрагменте тетраэдра, частично на боковых фрагментах, а следующая по энергетическому уровню свободная орбиталь (НСМО+1) локализована непосредственно на кадмийсульфидных «руках».

С помощью изучения отдельных частиц методом фотолюминесцентной спектроскопии было обнаружено, что при возбуждении тетраэдра CdSe/CdS переход электрона происходит не только с ВЗМО на НСМО, но и с ВЗМО на НСМО+1, и испускание света, соответственно, может происходить за счет двух различных электронных переходов, эмиссия характеризуется двумя различными длинами волн испускаемого света.

Исследователи отмечают, что информация о том, что новые наночастицы могут излучать свет с двумя длинами волн, была для них приятным сюрпризом. В будущем они планируют разработать методы контроля частоты и интенсивности эмиссии, после чего, как они надеются, полупроводниковые тетраэдры могут найти применение в технологии.

Источник: Nano Lett., 2011, 11 (6), 2358; DOI: 10.1021/nl2007032

10. Слежка за химией в сигаретном дыме – затяжка за затяжкой

С каждой затяжкой курильщик вдыхает тысячи различных химических соединений, многие из которых токсичны или канцерогенны. Исследователи из Германии продемонстрировали новый метод разделения и определение, позволяющий определить химический состав сигаретного дыма с каждой затяжкой.

Большая часть исследований посвящена брутто-составу сигаретного дыма: например, исследователи отбирают и анализируют аэрозольные частицы, адсорбировавшиеся на фильтре за все время горения сигареты. Однако в ходе такого анализа существует значительный риск пропустить ряд специфических соединений, поскольку ряд из них может быстро разрушаться, а также потому что по мере глубины сгорания сигареты состав «химического коктейля» в дыме может меняться.



В сигаретном дыме содержатся тысячи соединений, состав дыма меняется по мере сгорания сигареты. (Рисунок из Anal. Chem., DOI: 10.1021/ac201070j)

Попытки провести определения содержания компонентов сигаретного дыма в режиме «затяжка за затяжкой» предпринимались, однако, по словам Ральфа Циммерманна (Ralf Zimmermann) все сделанные попытки, практически, были безуспешны. Главная проблема анализа сигаретного дыма заключается в том, что молекулярные массы многих компонентов дыма достаточно близки, и их сложно разделять и анализировать в режиме реального времени.

Циммерманн с коллегами разработал систему, которая состоит из машины – «автоматического курильщика», связанной с газовым хроматографом и масс-спектрометром. В ходе «выкуривания» сигареты машина отбирает пробы табачного дыма каждые две секунды, после чего каждый образец изучали с помощью хромато-масс спектрометрии.

Исследователям удалось решить проблему, которая раньше стояла перед теми, кто предпринимал динамический анализ сигаретного дыма, правильно подобрав методику масс-спектрометрического анализа. Исследователи из группы Циммерманна использовали метод монофотонионизационной спектрометрии, который позволяет обеспечивать дополнительное разделение веществ после стадии хроматографирования. Выбранная исследователями методика ионизации облегчает последующий анализ данных еще и тем, что при таком подходе не происходит фрагментация исходных молекул.

Новая система позволила исследователям провести динамическое определение концентрации 14 опасных компонентов табачного дыма, включая бензол и ацетальдегид. Для большинства соединений концентрация опасных веществ увеличивается по мере прогорания сигареты, эти результаты согласуются с измерениями, сделанными ранее с помощью других методов.

По словам Циммерманна динамический анализ табачного дыма представляет собой лишь одно из многих возможных практических применений разработанной в его группе методики. Он считает, что новая методика проводить в режиме реального времени анализы многих типов аэрозольных смесей – автомобильных или промышленных выхлопов, а также ароматов пищи. Ряд бывших сотрудников Циммерманна уже создали компанию для коммерциализации нового метода анализа.

Источник: Anal. Chem., DOI: 10.1021/ac201070j

11. В космосе обнаружен пероксид водорода

Впервые в межзвездном пространстве были обнаружены молекулы пероксида водорода. Открытие космохимиков позволяет пролить свет на химическую связь между двумя веществами, критически важными для жизни на Земле – водой и кислородом.

На Земле пероксид водорода играет ключевую роль в атмосферной химии воды и озона, некоторые живые организмы вырабатывают пероксид в качестве защиты от некоторых инфекций, ну, и, конечно, перекись водорода применяется в обесцвечивании волос. Теперь астрономы с помощью расположенного в Чили телескопа обнаружили **АРЕХ** пероксид водорода в открытом космосе.

Исследователи наблюдали за участком нашей галактики, расположенном около звезды *Ро Змееносца (Rho Ophiuchi)* на расстоянии около 400 световых лет от Земли. Этот регион звездообразования, характеризующийся очень холодными (около -250°C) и плотными облаками межзвездного газа и пыли. Основным компонентом этих облаков является водород, однако помимо него в них содержатся следовые количества других веществ, которые являются первоочередными исследовательскими приоритетами для астрономов, пытающихся обнаружить вещества в открытом космосе. Телескопы, подобные телескопу **АРЕХ**, проводящие наблюдения в миллиметровом и субмиллиметровом диапазоне, являются идеальными инструментами для обнаружения сигналов этих молекул.



Регион звездообразования около звезды Ро Змееносца, располагающийся на расстоянии около 400 световых лет от Земли характеризуется очень холодными (около -250°C) и плотными облаками межзвездного газа и пыли. Основным компонентом этих облаков является водород, однако помимо него в них содержатся следовые количества других веществ, которые являются первоочередными исследовательскими приоритетами для астрономов, пытающихся обнаружить вещества в открытом космосе. (Рисунок: © ESO/S. Guisard)

Руководитель исследования, Пер Бергман (Per Bergman) астроном из Обсерватории Онсала (Швеция) отмечает, что участники исследования были очень удивлены, обнаружив в спектре газопылевых облаков сигнатуры пероксида водорода. Он добавляет, что несмотря на детальную информацию о спектральных характеристиках пероксида водорода поиски этого соединения в космическом пространстве осложнялись его крайне невысокой концентрацией – примерно одна молекула пероксида водорода на десять миллиардов молекул водорода.

Молекула пероксида водорода (H_2O_2) представляет значительный интерес как для астрономов, так и для химиков. Образование пероксида водорода близко связано с химическими превращениями двух важных для существования жизни веществ – водой и кислородом. Поскольку считается, что большая часть воды на нашей планете изначально образовалась в космическом пространстве, исследователи хотят знать, в соответствии с каким механизмом это могло произойти.

Новое открытие – пероксид водорода в космическом пространстве – может открыть завесу еще одной космической загадки – почему в космосе так сложно обнаружить молекулы кислорода (впервые молекулярный кислород в межзвездном пространстве был

обнаружен только в 2007 году).

Считается, что пероксид водорода в космическом пространстве образуется на поверхности космических пылинок в результате взаимодействия водорода (атомарного или молекулярного) с молекулярным кислородом. Пероксид водорода может далее взаимодействовать с водородом, в результате чего образуется вода. Космохимики предполагают, что обнаружение пероксида водорода позволит астрономам лучше понять механизмы, лежащие в основе образования воды во Вселенной.

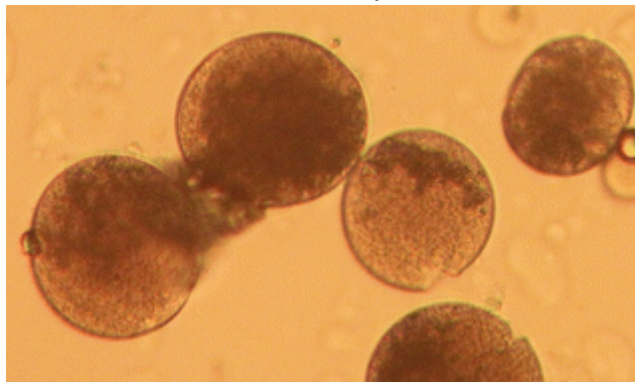
Источник: *Astronomy & Astrophysics*, 2011; 531: L8 DOI: 10.1051/0004-6361/201117170

12. Могла ли жизнь зародиться внутри неорганических оболочек?

Результаты нового исследования позволяют утверждать, что основные компоненты клетки могут функционировать внутри неорганических мембран, изготовленных из наночастиц. Авторы исследования утверждают, что такие мембраны позволяют предложить альтернативную модель объяснения того, как первые клетки смогли эволюционировать из простых неорганических молекул.

Химики получили кремнийсодержащие мембраны, которые, подобно двойному липидному слою клеточной мембраны сочетали в себе гидрофильные и гидрофобные свойства. В масле наночастицы самоорганизовывались, образуя «протоклетки», уже содержащие воду внутри пористых кремниевых оболочек. Один из соавторов исследования, Стефан Манн (Stephen Mann) из Университета Бристоля отмечает, что нанооболочка не только стабилизировала размещенную в ней каплю воды, но ее можно рассматривать, как примитивную полупроницаемую неорганическую мембрану.

Для получения мембраны с оптимальным значением гидрофильно-липофильного баланса исследователи функционализировали поверхность гидрофильных наночастиц из оксида кремния силанольными и диметилсилановыми группами. Перемешивание наночастиц в смеси вода/масло заставляло их паковаться на границе раздела фаз вода/масло. Ман утверждает, что такой подход гораздо проще обычных химических синтезов, с помощью которых получают искусственные фосфолипиды, которые часто применяются в роли искусственных клеточных мембран.



Простая реакция позволяет функционализировать поверхность наночастиц, стабилизирующих капли, и не позволяет захваченным в каплю биологически активным молекулам диффундировать из капли в окружающую воду. (Рисунок из Chem. Sci., 2011, DOI: 10.1039/c1sc00183c)

Одно из ключевых требований к свойствам синтетических протоклеток их проницаемость, которую достаточно сложно достичь, используя липидные мембраны. Как отмечает Паскуале Стано (Pasquale Stano), специалист по синтетической биологии из Университета Рома Тре (Рим, Италия), первые неорганические мембраны отличаются рядом преимуществ по сравнению с органическими. Он отмечает, что можно добавить необходимые вещества в липофильный слой масла, и эти вещества медленно просочатся через границу раздела, образованную частицами из оксида кремния. Исследователи продемонстрировали, что в неорганических протоклетках могут разместиться молекулы ДНК, молекулярные заводы по производству белка, ферменты, при этом кинетические

характеристики фермент-катализируемых реакций близки к характеристикам этих же реакций, протекающих *in vivo*.

Пожалуй, наиболее интересным и многообещающим является предположение Манна о том, что в истории химической и биологической эволюции полупроницаемые неорганические капсулы, подобные полученным в его лаборатории, могли оказаться шаблонами для образования самых первых клеток. Манн утверждает, что на ранних стадиях пребиотической организации химических веществ не было накоплено достаточного количества липидов и жирных кислот (это связано со сложностями их синтеза), и в качестве альтернативы липидным мембранам капсулами – местами зарождения первой жизни вполне могли послужить неорганические системы. Он добавляет, что созданные в его лаборатории протоклетки вполне позволяют допустить, что в неорганических капсулах могли протекать реакции, необходимые для первых примитивных воспроизводящихся систем.

Однако Стано считает, что у гипотезы Манна может найтись достаточное количество противников. Аргументы против неорганических мембран, реализованных у примитивных протоклеток, сводятся в первую очередь к тому, что полученные Манном неорганические мембраны «работают» в неполярной среде, а протоклетки должны были развиваться в воде, более убедительным доказательством гипотезы Манна, однако, может быть разработка неорганических капсул, способных самоорганизовываться и функционировать в водной среде.

Источник: Chem. Sci., 2011, DOI: 10.1039/c1sc00183c