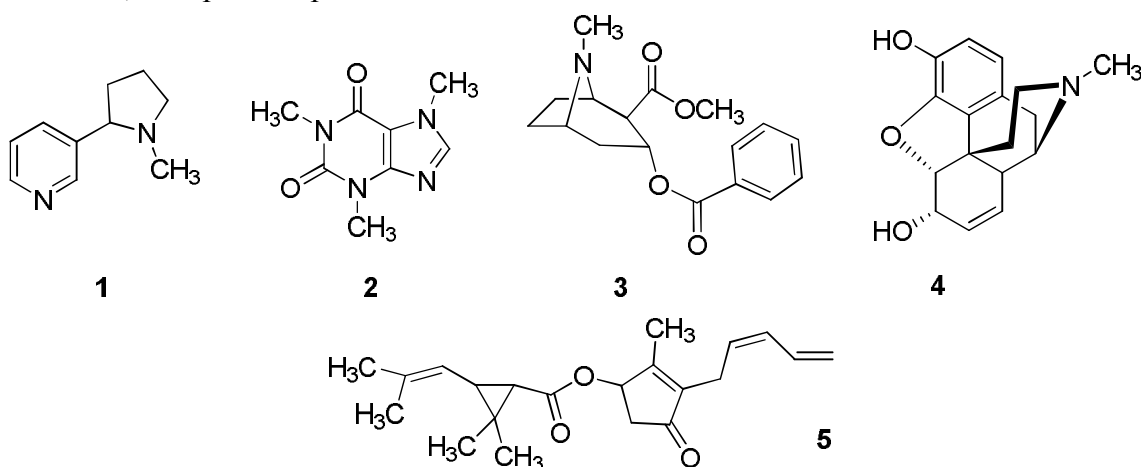


Растения не могут убежать ...

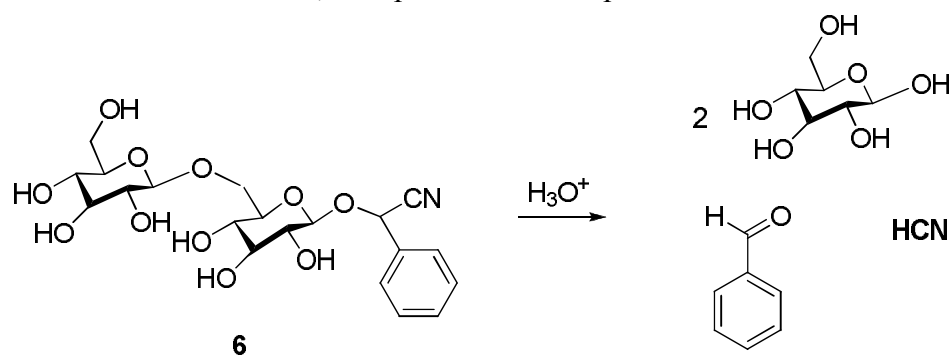


и потому в течение многих веков они учились другим образом защищаться от врагов. Иглы и шипы – лишь часть их богатого арсенала. В нарушение “человеческих” законов, они всю используют химическое оружие. Боевая химическая стратегия включает синтез веществ, способных либо убить, либо отпугнуть нападающего. Химические вещества используются и как сигнальные средства для других растений или ... для врагов врагов растений.

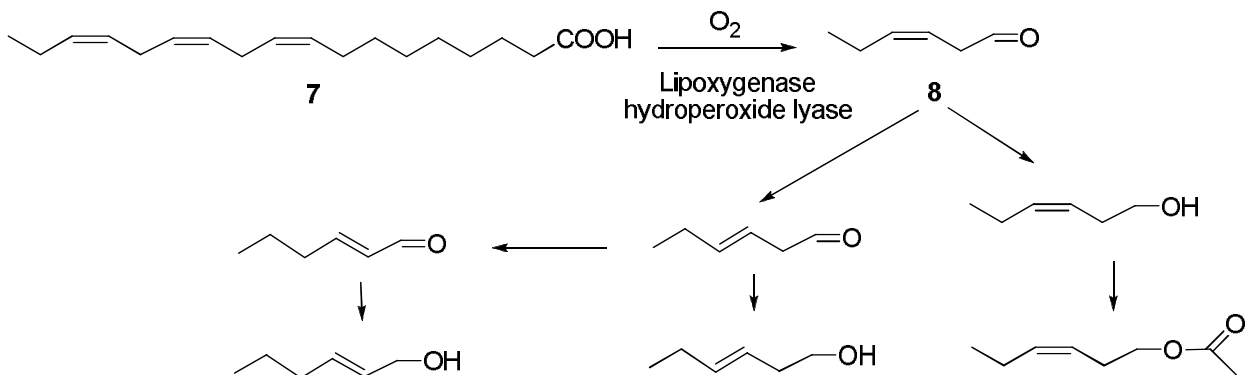
Алкалоиды, продуцируемые растениями, зачастую токсичны для насекомых. Среди них - содержащийся в табаке никотин **1**, присутствующий в кофейных и чайных растениях кофеин **2**, а также вещества с испорченной репутацией - кокаин **3** и морфин **4**. Пиретрин **5**, производимый растениями семейства хризантемовых, - не токсичен для человека в количествах, которые смертельны для насекомых.



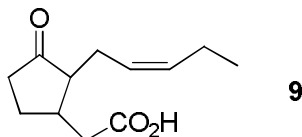
Многие растения, например, горький миндаль или белый клевер, синтезируют цианогенные гликозиды. Когда растение повреждается, ферменты катализируют гидролиз этих нитрилсодержащих соединений, высвобождая токсичные молекулы HCN. Примером служит разложение амигдалина **6**, содержащегося в горьком миндале.



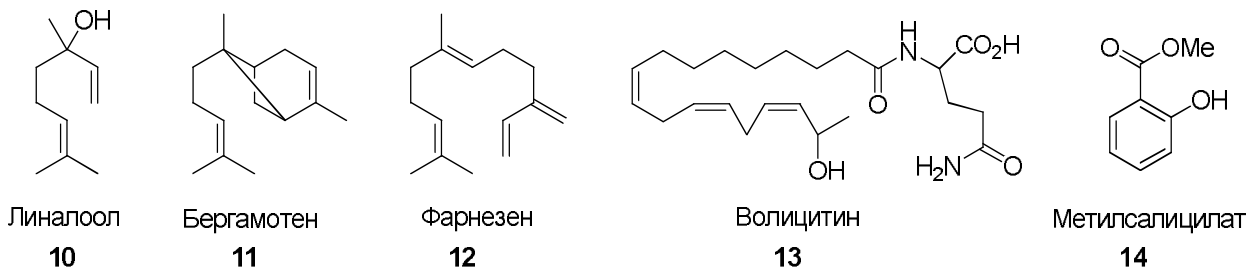
Всем знаком запах свежесрезанной травы. Каково его происхождение? Липиды в поврежденных клетках растений разрушаются с образованием линоленовой кислоты **7**. Последняя в присутствии ферментов быстро окисляется на воздухе до *цис*-3-гексенала **8**. Это вещество и отвечает, по большей части, за приятный, но недолговечный аромат. Постепенно *цис*-3-гексеналь превращается в другие небольшие молекулы, как показано на схеме ниже. Эти летучие вещества защищают растения от грибковой и бактериальной инфекции. Насыщенные и ненасыщенные альдегиды, найденные в свежих листьях кориандра, и особенно *транс*-2-додеценаль, проявляют антибактериальную активность в отношении *Salmonella choleraesuis*.



Растение табак в ответ на ранение (механическое повреждение или возникшее в результате атаки вредителя) продуцирует защитные белки. Эти белки вмешиваются в метаболизм белков вредителя, вызывая недоедание и, в конце концов, смерть. В ходе этого сложного процесса линоленовая кислота **7**, образуемая при повреждении клеточных мембран растения, превращается в жасминовую кислоту **9** и, затем, в ее метиловый эфир (ответственный, кстати, за сладкий запах жасмина). Метилжасминат служит “сигнальной молекулой”, предупреждая соседние растения об опасности и вызывая в них синтез защитных белков.



Весьма любопытную тактику защиты выработали растения, повреждаемые гусеницами, например, маис и табак. Оральная секреция гусениц разрушает ткани растения. Это вызывает синтез и освобождение летучих органических молекул - терпенов **10-13**, служащих аттрактантами для врагов гусениц, таких как паразитические осы. Они откладывают яйца в теле гусениц, и растущие личинки постепенно съедают гусеницу, в которой они поселились.



Метилсалицилат **14** – еще один важный сложный эфир. Люди используют его как средство от ревматизма. А листья табака, инфицированные табачным мозаичным вирусом, выделяют летучий метилсалицилат, который, попадая на соседние растения, превращается в салициловую кислоту. Эта последняя запускает защитный механизм, например синтез противовирусных протеинов. Вот уж поистине, природа – изобретательный и непревзойденный химик-синтетик!

(По материалам S. Cotton. *Education in Chemistry*, November 2005, p. 156-158)

Ароматические углеводороды – новые сверхпроводники?

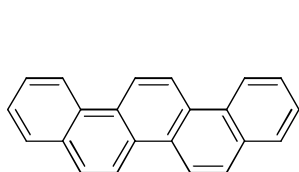
Сверхпроводимость, как известно, – электронная проводимость с нулевым сопротивлением. Как правило, сверхпроводимость наблюдается лишь при очень низкой температуре, когда тепловое движение кристаллической решетки практически отсутствует. В сверхпроводнике генерируется так называемая Куперовская пара электронов, и создаются условия для ее беспрепятственного движения. Чем выше температура, при которой наблюдается сверхпроводимость (T_c), тем ценнее сверхпроводник. Высокотемпературные сверхпроводники - идеальный материал для

эффективных электрических моторов, хранения энергии и распределительных систем. Первые высокотемпературные сверхпроводники на основе оксидов меди появились в лабораториях в 1980-х. За последние три десятилетия их список существенно пополнился, в том числе и органическими веществами.

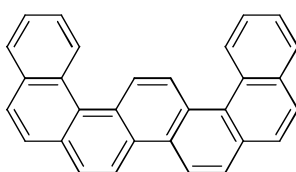
Команда японских химиков под руководством профессора Йошихиро Кубозоно (университет г. Окаяма) сообщила [1], что кристаллы пицена **15** в допированном атомами калия или рубидия состоянии при температуре 18К проявляют свойства сверхпроводника. Конечно, температура сверхпроводимости пицена ниже, чем у некоторых керамических сверхпроводников ($> 100\text{K}$). Однако она сравнима с T_c других известных органических сверхпроводников, например, допированного калием фуллерена (38К) и графита, интеркалированного кальцием (11К).

Пока механизм сверхпроводимости пицена до конца не выяснен. Однако известные органические сверхпроводящие материалы имеют в своей основе ароматические соединения с обширной π -электронной системой. Как видно, молекула пицена состоит из пяти конденсированных бензольных колец. Пицен можно рассматривать как двумерный сегмент графита или графена. Все это позволяет надеяться, что и другие полиядерные ароматические молекулы способны проявлять сверхпроводящие свойства.

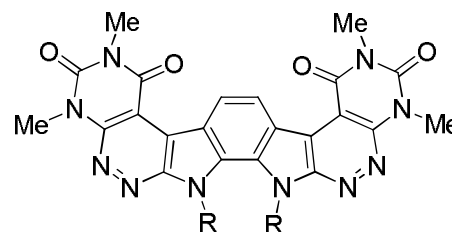
Интересно, что дибензо[*a,o*]пицен **16** пока неизвестен, но в 2003 году в нашей лаборатории [2] был получен его первый изо- π -электронный гетероциклический аналог **17**. Статья о синтезе этого соединения была уже 9 раз процитирована зарубежными и отечественными учеными.



15



16



17

[1] *Nature*, **2009**, 464, 76.

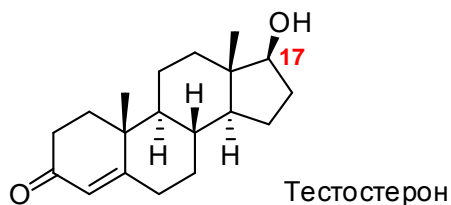
[2] A.V. Gulevskaya, O. V. Serduke, A. F. Pozharskii, D.V. Besedin. 6,8-Dimethylpyrimido[4,5-*c*]pyridazine-5,7(6*H*,8*H*)-dione: new heterocyclizations based on S_N^H -methodology. Unexpected formation of the first iso- π -electronic analogue of still unknown dibenzo[*a,o*]perylene. *Tetrahedron*, **2003**, 59, 7669-7679.

Спорт, допинг, хиральность, изотопы

Пожалуй, ни одно важное спортивное мероприятие не обходится без “допингового скандала”. Несмотря на всю опасность для здоровья, спортсмены применяют различного рода стимуляторы, а представители Всемирного антидопингового агентства (WADA) пытаются их в этом уличить. И эта игра часто напоминает игру в «кошки-мышки». Чтобы обмануть WADA, спортсмены употребляют новые, созданные в лаборатории и еще не вошедшие в список запрещенных, препараты. WADA, со своей стороны, ищет эффективные способы их обнаружения.

Анаболические стероиды, в том числе природный гормон – тестостерон, провоцируют синтез протеинов клетками, что приводит к увеличению и восстановлению мышечной ткани. Атлеты свято верят, что стероиды позволяют добиваться более высоких спортивных результатов. Еще недавно некоторые представители спорта полагали, что применение тестостерона, в отличие от его синтетических аналогов, ставит перед медиками трудную задачу: как отличить эндогенный (природный) и экзогенный (синтетический) тестостерон в моче человека? Простое измерение содержания

тестостерона (Т) в моче не работает, т.к. индивидуальный его уровень варьируется студентскую жизнь в



широких пределах. Но тут на помощь медикам пришла сама природа. Дело в том, что человеческий организм наряду с тестостероном синтезирует и его эписимер – эпитестостерон (Э). Два эписимера отличаются только конфигурацией ОН-группы при атоме углерода С(17). Но эпитестостерон не работает, как анаболический стероид. Соотношение Т/Э в моче обычного человека составляет ~1:1 и может быть легко определено с помощью метода газовой хроматографии – масс-спектрометрии. Однако в редких случаях это отношение составлять менее 0.1 и даже превышает 3. Спортсмен может применять небольшие дозы тестостерона, поддерживая Т/Э на уровне, чуть ниже 4 (далее запрет), или вообще использовать смесь Т и Э. Снова – тупик? Ничуть. В природном тестостероне ~1.1% всех атомов углерода – атомы ^{13}C , а в синтетическом этот процент ниже. Это различие проистекает из различия в путях синтеза тестостерона в организме человека (из биосинтетического или полученного с пищей холестерина) и в фармацевтической компании (из растительных стеролов). Современный комбинированный аналитический метод *газовая хроматография – сжигание – масс-спектрометрия соотношения изотопов* позволяет легко определить соотношение $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в тестостероне, извлеченном из мочи спортсмена методом экстракции и сожженном до CO_2 .

(По материалам Т.С.Werner, С.К.Hatton. J. Chem. Educ., 88, 34-40 (2011))

Новости кафедры, факультета, университета

- ✚ 14 Января аспирантка кафедры Инна Тягловая успешно защитила кандидатскую диссертацию на тему: “Окислительное алкиламинирование и ариламинирование нитроаренов” (научный руководитель – проф. А.В. Гулевская).
- ✚ Пятеро молодых кандидатов наук Южного федерального университета стали победителями конкурса 2011 года на право получения грантов Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых. Среди победителей – старший преподаватель нашей кафедры Ольга Владимировна Сердюк и выпускница кафедры 2003 года, а ныне сотрудник НИИФОХ, Евгения Васильевна Коршунова (Сенникова). Грант выделяется на двухлетний срок для проведения научных исследований и составляет 600 тыс. руб. в год.

