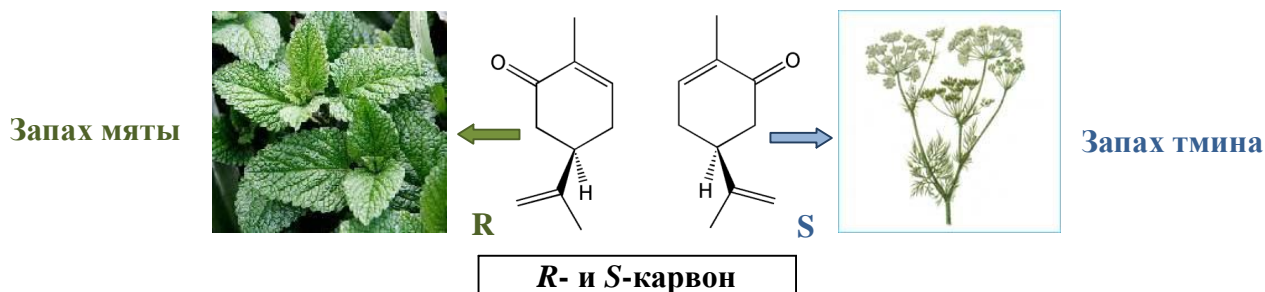


Гомохиральность = глина + кипячение

Известно, что большинство аминокислот встречается в живых объектах в *L*-форме, а сахаров – в *D*-форме. Биохимические процессы основаны на работе лево- и правозакрученных рецепторов белковой и иной природы, которые дают различный отклик на различные оптические изомеры биологически активных веществ. Так, обонятельные рецепторы нашего носа способны различать энантиомеры. Например, *R*-карвон пахнет мятой, а *S*-карвон – тмином.



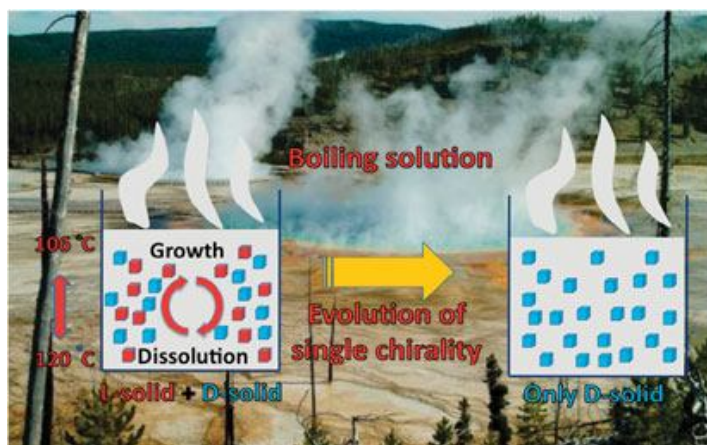
Происхождение гомохиральности в биологии является предметом множества споров. Большинство специалистов считает, что выбор хиральности при зарождении жизни на Земле был чисто случайным. Но некоторые учёные ищут более глубокие причины. Английский физик Д. Бернал, развивая гипотезы основоположников предбиотической химии А.И. Опарина и С. Миллера, предположил, что поверхность глины могла быть зоной концентрирования простейших биологически активных молекул, где они могли вступать в дальнейшие реакции, приводящие к усложнению структуры. Д. Феррис продемонстрировал, что глина могла выступать в роли катализатора для образования длинных цепей РНК, которые наряду с белками и ДНК являются важнейшими строительными блоками живой материи.

Недавно Д. Фрейзер (*Chem. Phys.*, 2011, 13, 825) изучил особенности взаимодействия глины с аминокислотами, чтобы понять, почему белковые аминокислоты представляют собой *L*-изомеры. Он заменил катионы, входящие в состав природной глины, на менее прочно взаимодействующие с анионами органические катионы, что позволило увеличить расстояние между слоями глины и получить исключительно чувствительную систему из глины, между слоями которой могли свободно размещаться *S*- и *R*-изомеры аминокислоты гистидина. Было обнаружено, что, как и в случае абиотического синтеза молекул РНК, *S*- и *R*-гистидин по-разному реагируют со слоями глины, которые способны распознавать один из стереоизомеров. Эксперименты Фрейзера – первое подтверждение распознавания различных оптических аминокислот, протекающее вне живых систем на поверхности геологических пород.

В свою очередь исследователи из Испании предполагают, что кипящее содержимое пребиотических источников также может пролить свет на природу хирогенеза. К. Видма и П. Синтас (*Chem. Commun.*, 2011, DOI: 10.1039/c1cc14857e) изучали процесс кристаллизации в условиях, которые могли соответствовать существовавшим на Земле до появления жизни. Ряд ахиральных соединений в твердом состоянии могут образовать хиральную фазу, как, например, это происходит с хлоратом натрия (NaClO_3), кристаллизующимся в право- или левозакрученные спирали. При кристаллизации из раствора, на которую не оказывается никакого воздействия, образуется рацемат.

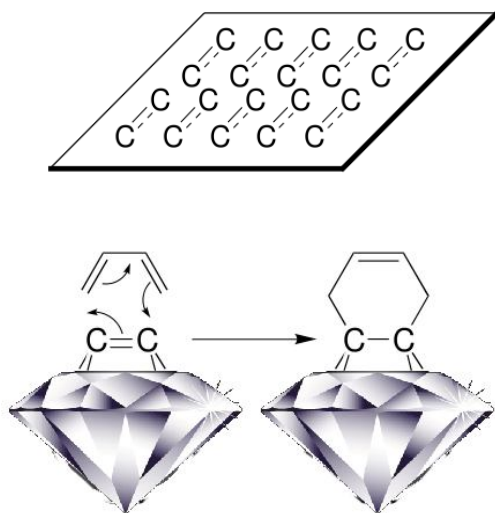
Воздействие же на раствор даже перемешивания приводит к преобладанию одной хиральной формы над другой вплоть до образования лишь одной из них. Кипячение

сверхнасыщенного раствора действует сходным образом. Было также показано, что кипячение раствора с рацемической смесью кристаллов NaClO_3 , также приводит к образованию единственной хиральной фазы, если в растворе имеется градиент температур. У более горячего дна реакционного сосуда происходит растворение кристаллов, в то время как в верхней части сосуда – там, где раствор прохладнее, образуются кристаллы. Исследователи показали, что после 24-часового повторения циклов растворение-кристаллизация образуется хиральная фаза со случайным распределением право- и левозакрученных кристаллов. Тем не менее, если в кипящей системе, изначально содержавшей рацемическую смесь, принудительно увеличить концентрацию одной из форм, она самовоспроизводится. По мнению рецензента цитированной статьи, такой метод обогащения рацемической смеси одним из хиральных компонентов может быть без проблем реализован для применения в промышленных масштабах, включая фармпроизводство. И все же, несмотря на новые идеи, касающиеся хирогенеза, его происхождение остается открытым для дискуссии и исследований.



Органическое или неорганическое?

Привычное деление веществ на органические и неорганические не всегда однозначно. Так уже определение воды и аммиака как типичной неорганики, а метана как органики, со времен Берцелиуса вызывало споры. Но кто мог предположить, что в их число попадет алмаз?!



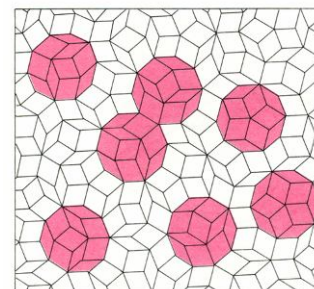
себя поверхности Si-100 и Ge-100.

Американские исследователи показали (*Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40, 532–534), что в условиях сверхнизкого давления (10^{-10} атм.) поверхность углерода размером 100 на 100 атомов (C-100) подвергается 2 x 1 реконструкции, в результате которой образуется поверхность с ориентированными C–C связями. При этом поверхностные атомы углерода оказываются связанными как σ -связями, так и частичными π -связями, придающими образцу ненасыщенный характер. В подтверждении данного факта алмаз C-100 с активированной поверхностью был введен в реакции [4+2] и [2+2]-циклоприсоединения. В согласии с Периодическим законом аналогично ведут

Физик получил нобелевскую премию по химии

5 октября 2011 г. профессор Израильского института технологии Дан Шехтман был объявлен лауреатом Нобелевской премии по химии за открытие квазикристаллов. Квазикристаллы – промежуточное состояние между кристаллическим и аморфным. В структуре твердых веществ в определенной степени всегда наблюдается дальний или

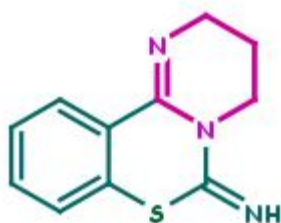
ближний порядок. Если под кристаллической структурой подразумевается многократно повторяющаяся ячейка (ближний порядок), то в квазикристаллической структуре она отсутствует. Однако присутствует закономерность, при которой атомы упорядочены подобно мозаике, состоящей из ограниченного числа деталей, но не имеющей строгой симметрии. Сплавы металлов, имеющие квазикристаллическую структуру, обладают низкой тепло- и электропроводностью. Это перспективно для создания устройств по эффективному превращению тепловой энергии в электрическую. Шведской фирмой уже разработан сорт стали с квазикристаллической структурой, применяемой для создания особо острых инструментов, нужных, например, для хирургии глаза.



Доклад нового Нобелевского лауреата состоится 8 декабря в Стокгольмском университете. С историей открытия квазикристаллов можно познакомиться на сайте Nobelprize.org. Там же будет выложена видеозапись Нобелевской лекции.

ВИЧ будет побежден!

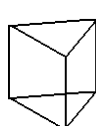
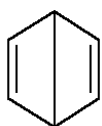
Благодаря открытию американских исследователей, мощный профилактический препарат против ВИЧ скоро появится в разработке. Было обнаружено, что синтетическое соединение «PD 404182» разрушает вирус до того, как он проникает в клетки. Низкомолекулярное гетероциклическое соединение, содержащее пиримидиновый фрагмент, обладает способностью убивать вирус, в том числе ВИЧ, при контакте с которым последний разывается и теряет генетический материал. В определенном смысле он «растворяется», и его РНК обнажается. Так как РНК является довольно неустойчивой, то вирус становится неинфекционным. При этом соединение не действует на оболочку, а его молекула не кодируется вирусом, значит, ВИЧ не может изменить белки и создать сопротивление. Хотя это и не лекарство, но может использоваться в профилактических средствах. Вещество не влияет на клеточные мембраны, это означает, что оно будет безопасным для клеток человека. Удивительно то, что команда ученых на самом деле занималась улучшением терапии против гепатита С, занимаясь поиском молекул, блокирующих жизненный цикл вируса.



PD 404182

Бензол Кекуле удалось «пощупать»...

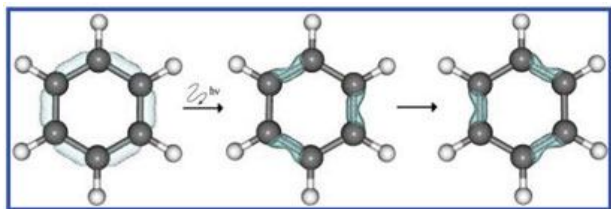
Решение фундаментальной проблемы (к. XIX – н. XX вв.) строения молекулы бензола привело к ряду гипотетических структур известных из общего курса органической химии.



Кекуле (I) Дьюара (II) Призман (III) Бензвален (IV) Фульвен (V)

Практически все вещества с «гипотетическими» структурами того времени, были синтезированы в 20 веке, вполне очевидно исключая циклогексатриен Кекуле. Однако ученые из Германии продемонстрировали (*J. Am. Chem. Soc.*, 2011, DOI: 10.1021/ja206193t), что лазерный луч с тщательно подобранной длиной волны позволяет возбудить электроны π -системы бензола и превратить его в неароматическое соединение с чередующимися одинарными и двойными связями. Были исследованы возможные возбуждённые состояния

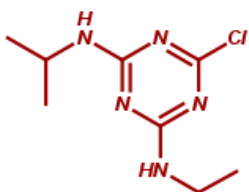
молекулы бензола, которые не должны проявлять ароматические свойства, в которых шестилучевая симметрия электронной плотности должна была бы потеряться. Затем ученые



рассчитали энергию, необходимую для перехода в одно из таких состояний и путь перехода молекулы. Методом итерационной оптимизации свойств лазерного импульса исследователи перевели молекулу бензола на

промежуточный возбужденный уровень, а затем – на конечное возбужденное состояние. Й. Манц, специалист по контролю реакционной способности органических соединений с помощью лазера, считает, что исследователям действительно удалось получить молекулу циклогексатриена с чередующимися одинарными и двойными химическими связями, которая не является ароматической. Тем не менее, правильнее говорить об этом состоянии бензола не как о циклогексатриене, а как о «структуре Кекуле». Дело в том, что изменения электронной плотности в возбужденном состоянии происходят настолько быстро, что одинаковые длины С–С связей в цикле не успевают измениться и состояние следует описывать как суперпозицию резонансных структур, что было предложено еще Л. Полингом.

Химическая смена пола



Новые исследования американских ученых (*Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, DOI:10.1073/pnas.0909519107) показали, что популярный гербицид атразин может вызывать трансформацию мужских особей лягушек в женские, способные к размножению. Группа исследователей наблюдала за популяцией африканских шпорцевых лягушек, начиная с

головастиков и до трехгодовалых особей, проживающих в среде, содержащей значительную концентрацию атразина. И хотя генетический анализ показал, что 100% исходных личинок были мужского пола, 10% взрослых лягушек приобрели женский пол и стали способными к воспроизведению. Негативное влияние атразина на амфибий требует особого внимания к дозировке данного препарата.

Новости

- ✚ 8–9 октября в КВЦ «ВертолЭкспо» ректор ЮФУ профессор В.Г. Захаревич открыл Второй фестиваль науки. Отметим, что площадка представителей химического факультета, на которой блистал О.Н. Буров, привлекла наибольшее внимание посетителей, среди которых преобладали школьники.
- ✚ 30 ноября на факультете прошла Конференция представителей кафедр, на которой были названы члены нового Ученого совета химфака. Мероприятие в основном было формальным и состав Совета изменился мало.
- ✚ По итогам этого года в общеуниверситетском рейтинге факультетов ЮФУ химфак занял 13 место. Тройку лидеров составили факультеты: Лингвистики и словесности ПИ, Радиотехнический ТТИ, Регионоведения.
- ✚ Доцент О.В. Сердюк, находящаяся с 1 июня 2011 г в университет им. Фридриха Александра (г. Эрланген, Германия) продолжит свою командировку до марта 2012 года.

1 декабря 2011 г.

Выпуск подготовил А.С. Тягливый