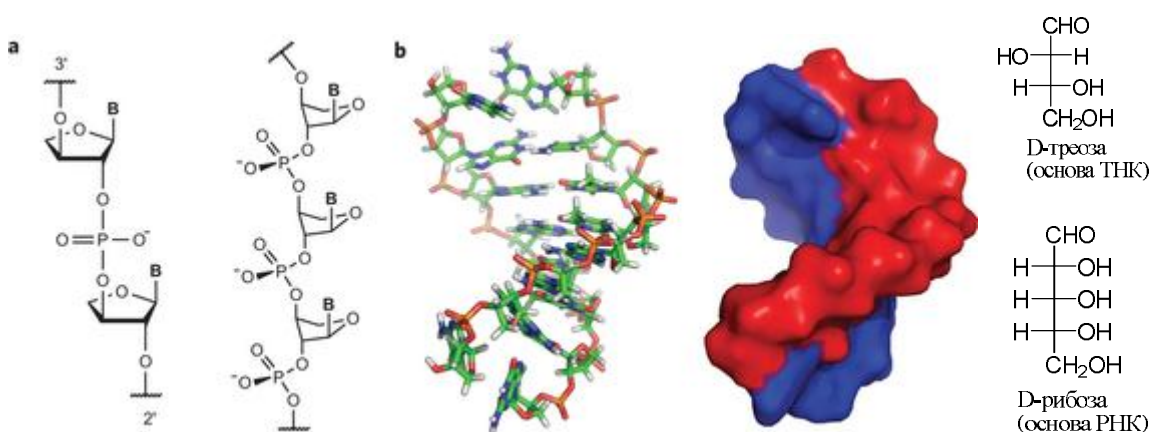


Пребиотическая химия: новый *modus operandi*

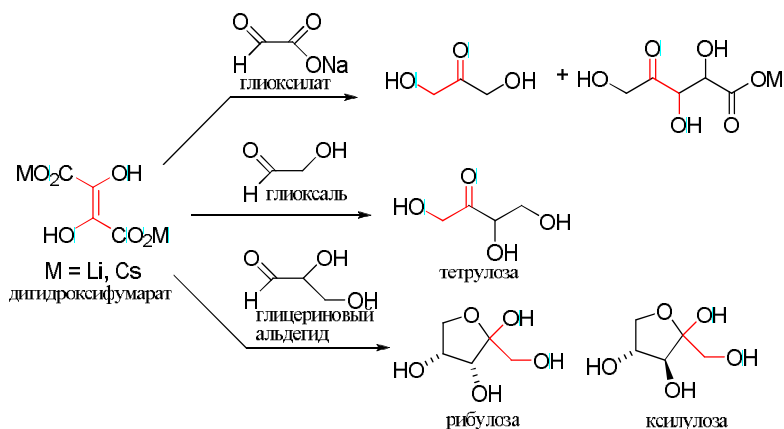
С чего началась жизнь? Сначала были простые вещества, которые каким-то образом организовались в более сложные и, в конце концов, образовали живые клетки. На вопрос «Как это было?» пытается ответить **пребиотическая химия** – моделирование возникновения живого из простых химических компонентов.

Есть версия, что ключевой для воспроизводства жизни молекуле ДНК предшествовала молекула РНК – существовал **мир РНК** (W. Gilbert, 1986 г.). Гипотеза отталкивается от способности РНК к хранению, передаче и размножению генетической информации, а также от способности РНК катализировать реакции в качестве рибозимов (Т. Сеч, Нобелевская премия по химии за 1989 г.). Но благодаря чему появилась молекула РНК? Химики из США предполагают, что в роли предшественника РНК могла выступать другая нуклеиновая кислота – ТНК – треонуклеиновая кислота (*TNA – threose nucleic acid*), построенная на основе четырехуглеродного сахара треозы.



Молекула ТНК: **a** – структура, **b** – пространственное строение двухспиральных ассоциатов, **B** – нуклеиновые основания.

ТНК представляет собой более простую в химическом отношении систему и может давать спиральные структуры, способные к связыванию лигандов и катализу реакций. ТНК способна обмениваться информацией с РНК, образуя комплементарные двухспиральные ассоциаты как сама с собой, так и с молекулой РНК. Авторы считают, что ТНК проще РНК не потому, что треоза содержит на один атом углерода меньше, чем рибоза, а потому, что она может быть синтезирована из более простых исходных соединений. (*Nature Chemistry*, Published online 10 January 2012; doi:10.1038/nchem.1241)

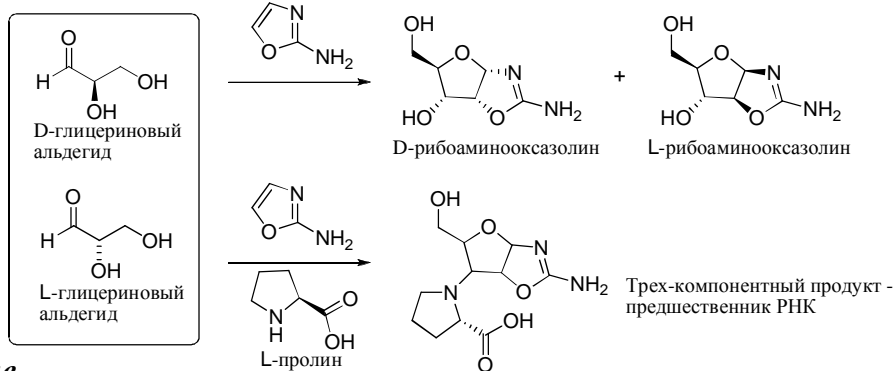


А как в условиях «молодой Земли» образовались углеводы? Возможно, их предшественником был глиоксидат натрия. Ученые провели опыты, подтверждающие **глиоксидатный сценарий** (A. Eschenmoser, 2007 г.). Исходя из глиоксидата натрия и его димера – дигидроксифумарата,

реакцией с альдегидами были синтезированы тетразы (тетраулоза) и пентозы (ксилулоза и рибулоза) с выходом до 60%. Условия эксперимента были максимально приближены к пребиотическим – водная среда, низкие температура и концентрации. Примечательно, что в реакциях образуются исключительно кетозы без малейшей примеси альдоз. Однако глиоксидатный сценарий имеет существенный недостаток – исследователям пока еще не

удавалось получить исходный дигидроксифумарат в условиях, характерных для условий молодой Земли. (*J. Am. Chem. Soc.*, Published online 13 January, 2012; doi: 10.1021/ja211383c)

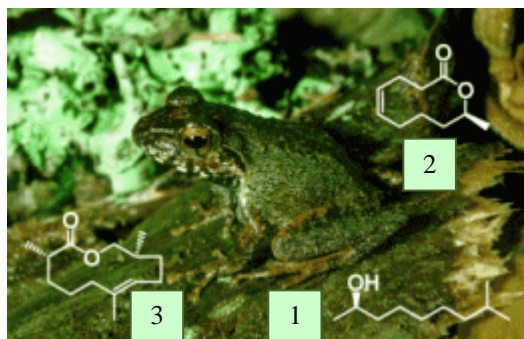
Все живое на нашей планете построено из *D*-сахаров и *L*-аминокислот. Отсюда еще один ключевой вопрос пребиотической химии – как возникла гомохиральность? Один из вариантов –



кинетическое расщепление,

когда энантимеры реагируют с другими энантимерно чистыми веществами с различной скоростью. Калифорнийским исследователям удалось вырастить гомохиральные кристаллы из почти рацемического раствора. Как оказалось, рацемический *D,L*-глицериновый альдегид реагирует с 2-аминооксазолом с образованием рацемического *D,L*-рибоаминооксазолина. Но, если в систему добавить аминокислоту *L*-пролин, то дальнейшая реакция гораздо быстрее протекает с *L*-рибоаминооксазолином и продукт этой реакции и кристаллизуется в виде энантимерно чистых кристаллов. Достаточно добавить 1% *L*-пролина, чтобы получить такие кристаллы, пусть и в незначительном количестве. Полученные соединения авторы называют предшественниками РНК и полагают, что даже крошечного толчка достаточно, чтобы энантимерный дисбаланс постепенно усиливался и наконец-то достиг критической точки, после которой и возникла гомохиральность. (*Nature Chemistry*, 3, 704–706, 2011; doi:10.1038/nchem.1108)

«Лягушачьи» феромоны



Феромоны – вещества, выделяемые живыми существами во внешнюю среду и являющиеся средствами внутривидовой сигнализации. Активны в чрезвычайно низких концентрациях и действуют на больших расстояниях. Наиболее изучены феромоны насекомых, в то время как феромонов, вырабатываемых организмом позвоночных, идентифицировано крайне небольшое количество.

До недавнего времени считалось, что феромоны земноводных – это исключительно водорастворимые вещества, которые передаются только по воде. Однако немецкие ученые выделили летучие феромоны мадагаскарских лягушек вида *Mantellidae*, переносящиеся по воздуху. Исследователи обнаружили, что лягушки используют для общения 8-метил-2-нонанол (1), форакантолид J (2) и гифиромантолид A (3), которые вырабатываются их железами. Эти вещества могут быть средством коммуникации лягушек. Пока точно неизвестно, что конкретно сообщают земноводные, обмениваясь этими феромонами. Но у авторов есть предположения, что эти молекулы служат для взаимной идентификации представителей одного биологического вида. В одном болотном регионе могут одновременно находиться представители более чем сотни различных видов земноводных, издающих примерно одинаковые квакающие звуки, поэтому для более точного опознания представителя своего вида требуются максимально точный механизм.

Angew. Chem. Int. Ed. Published online: 20 January 2012 doi: 10.1002/anie.201106592

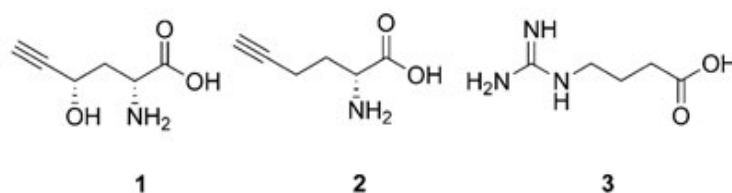
Ядовитые аминокислоты



То, что грибы бывают съедобные и ядовитые, знает каждый. Но что именно отвечает за отравление при употреблении в пищу ядовитых грибов? За последние три десятилетия более 260 здоровых жителей в провинции Юньнань на юго-западе Китая внезапно и необъяснимо погибли, как правило, в сезон дождей с июля по сентябрь. Проведенное расследование выявило причину – гриб *Trogia venenata* и после кампании по предупреждению местных жителей смерти прекратились. Какие токсичные соединения продуцирует этот гриб, и выяснили китайские ученые.

Исследователи готовили экстракты грибов и проверяли их токсичность на мышах. Образцы, которые были наиболее ядовиты, очищали путем ионного обмена и хроматографии. В результате выделены три токсичные молекулы. Две из них ранее не были известны: это *D*-аминокислоты 2*R*-амино-4*S*-окси-5-гексиновая (1) и 2*R*-амино-5-гексиновая (2). Третье соединение было известно ранее – токсин γ -гуанидинобутановой кислоты (3). Любопытно, что соединения (1) и (2) обладают «средней» токсичностью – чтобы убить человека необходимо около 400 грибов. Но сочетание всех трех ядовитых компонент резко повышает токсичность.

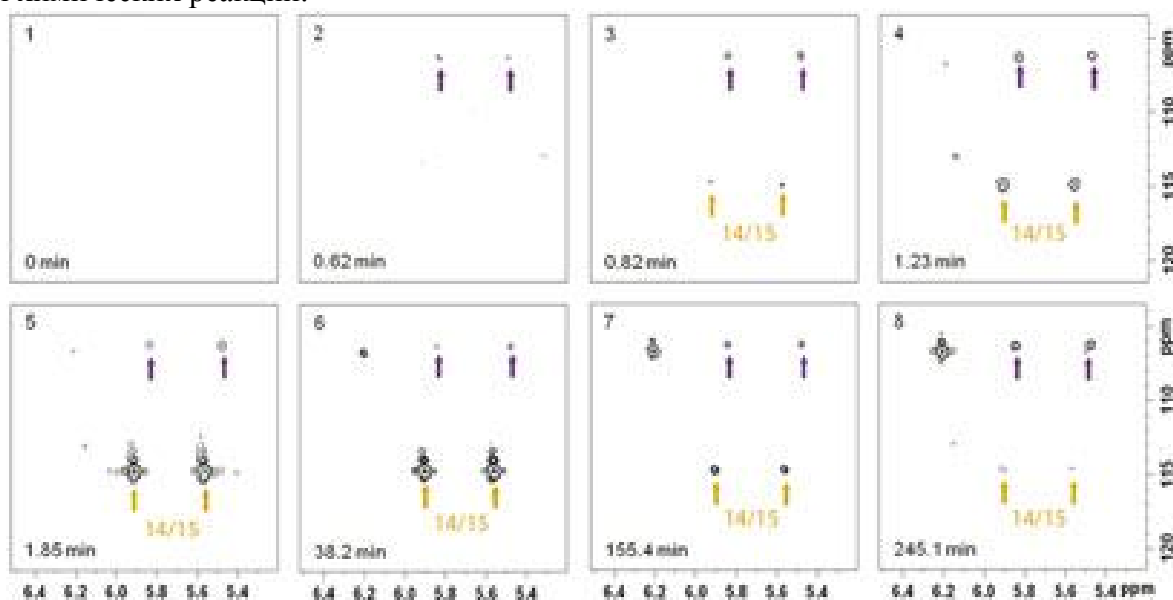
Очевидно, что эти соединения синтезируются грибами как защита от природных врагов – микроорганизмов и насекомых, а токсичность для человека, скорее всего элементарное невезение.

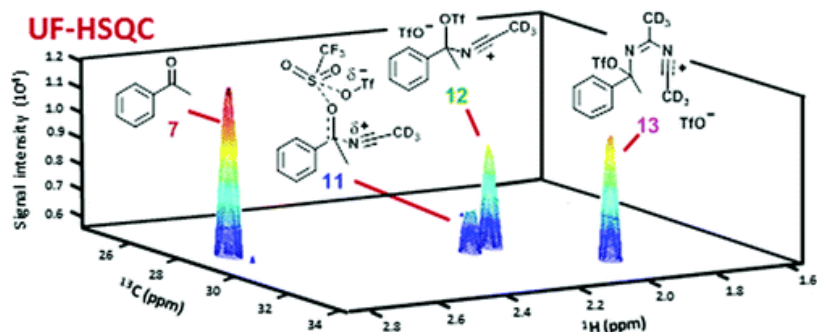


Angew. Chem. Int. Ed., Published online: 27 January 2012; DOI: 10.1002/anie.201106502

Сверхбыстрый ЯМР

Технологию сверхбыстрого ЯМР, позволяющую следить за процессами в реальном времени, разработали несколько лет назад израильские химики. Первое ее применение – наблюдение сворачивания молекулы РНК. Сейчас эту процедуру уже можно использовать и для химических реакций.





На рис. показан набор двумерных ЯМР спектров *реакции* образования пиримидинов из карбонильных соединений. Обратите внимание на время съемки спектров! Обычный двумерный ЯМР снимается как минимум несколько часов. Благодаря такой супер-скорости можно фиксировать даже промежуточные соединения и рассуждать о механизме реакции.

J. Am. Chem. Soc., Published online 4 January, 2012; doi: 10.1021/ja210154g

Новости кафедры, факультета, университета

- ✚ **Рекордно** небольшое число студентов (всего 32) сдавали экзамен по органической химии в этом году. Результаты следующие: «5» – 5 (16%), «4» – 9 (28%), «3» – 14 (44%), «2» – 4 (12%).
- ✚ **Профессор А.Ф. Пожарский** начал читать лекции по органической химии студентам 2-ого курса д/о. По его словам первое впечатление положительное: студентов в 2 раза больше, чем в прошлом году (66 против 32), они отличаются хорошей посещаемостью и вниманием на лекциях.
- ✚ **11 Образцов** кристаллов для проведения рентгеноструктурных исследований передали в Москву в начале февраля сотрудники, аспиранты и студенты кафедры. Это свидетельство весьма интенсивной научной работы, проводимой нашим коллективом.
- ✚ **До 31 марта** ЮФУ открыт тестовый доступ к коллекциям электронной библиотеки Books 24x7, в которой есть, в том числе и книги по химии (<http://library.books24x7.com>). До **6 марта** желающие могут воспользоваться базой данных HEPSEU (www.hepseu.com), в которой собрана информация о различных образовательных программах и информация о 1,5 миллионах грантов на получение стипендии. Ресурс предназначен для ученых, исследователей и студентов вузов, которые хотят продолжить образование в европейских учебных заведениях.
- ✚ **С начала года** сотрудникам факультета опять задерживают выплаты за вредные условия труда. Это уже становится неприятной традицией, однако мы надеемся, что как обычно через месяц-другой нам все компенсируют.
- ✚ **В связи с морозами** приостановлена работа суперкомпьютерного центра в НИИФОХ ЮФУ. По словам зав. центром А.Г. Старикова вышли из строя 2 кондиционера, а сами компьютеры не пострадали. Центр возобновит работу после ремонта, который состоится не ранее, чем температура воздуха на улице поднимется до +10 °С.
- ✚ **Через полгода** вновь заработал купленный еще в августе 2011 г. прибор для измерения т. пл. SMP-30 английской фирмы Stuart. Уже в начале сентября выяснилось, что прибор неисправен. Он был отправлен назад поставщикам и, после длительной переписки, московская фирма выслала на кафедру новый аппарат.
- ✚ **25 Марта** на факультете состоится день открытых дверей, за проведение которого отвечает наша кафедра. Планируется, что в его работе примут участие зав. кафедрой А.Ф. Пожарский, проф. В.А. Озерянский и инж. Н.Г. Трегуб, которая покажет школьникам демонстрационные опыты.



С Праздником 8 марта!