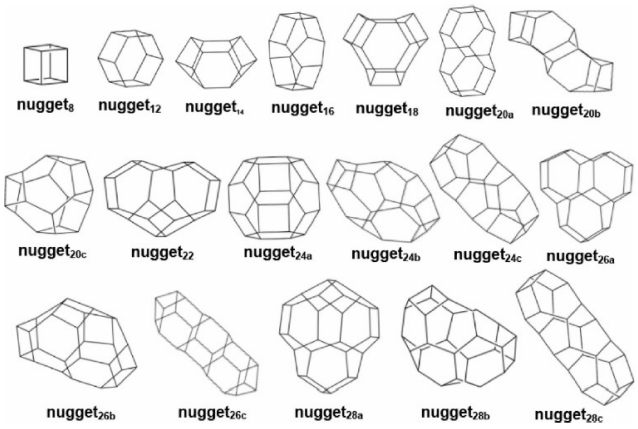
Теорема Эйлера и углеводородные наггетсы

Википедия гласит: «Наггетсы – блюдо американской кухни из филе куриной грудки в хрустящей панировке, обжаренной в масле. Изобретенные в 1950-х годах куриные наггетсы стали популярным блюдом ресторанов быстрого питания, а также широко продаются замороженными для домашнего использования». И причем тут какая-то теорема и почему наггетсы – углеводородные?

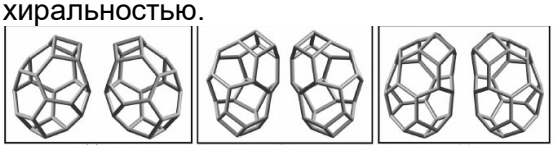
Начнем с теоремы Эйлера для многогранников, которая устанавливает связь между числом вершин, ребер и граней для многогранников, топологически эквивалентных сфере. Звучит она так: если В – число вершин выпуклого многогранника, Р – число ребер и Г – число граней, то верно равенство В – Р + Г = 2. Можете проверить на примере известных Вам фигур, для тетраэдра: 4 – 6 + 4 = 2; для октаэдра: 6 – 12 + 8 = 2.

Полиэдрические углеводороды общей формулы C_nH_n обладают уникальными свойствами: напряженными кольцевыми связями и, как следствие, способностью сохранять энергию, высокой плотностью, ароматичностью или антиароматичностью, магнитной восприимчивостью. Несмотря на синтетическую труднодоступность, некоторые из них были получены, например, кубан C_8H_8 (квадратная призма) и тригональная призма C_6H_6. Синтезированы многочисленные производные кубана. Было показано, что внутри его полости могут располагаться ионы, и подобные системы можно применять в магнитно-резонансных методах в качестве контрастных агентов с полупроводниковыми и ферромагнитными свойствами. Аминопроизводные кубана проявляют противовирусную активность. А если синтезировать гептанитрокубан, то, пожалуй, это будет наиболее эффективное не ядерное взрывчатое вещество.

Ученые из бразильского университета решили теоретически просчитать возможность существования полиэдрических углеводородов общей формулы C_nH_n, состоящих из четырех- и шестичленных колец, вплоть до n = 28. На основании теоремы Эйлера было показано, что таких молекул всего 18 и число шестичленных колец в их структуре не может быть равным 1 (т.е. 0, 2, 3 и т.д.). Ниже изображены предсказанные структуры, форма некоторых напомнила ученым наггетсы (наверное, они подолгу не выходили из лаборатории и мечтали об этом блюде). Именно так и был назван этот класс углеводородов. Как видно, простейший из наггетсов – наггетс$_8$ – не что иное, как вышеупомянутый кубан.



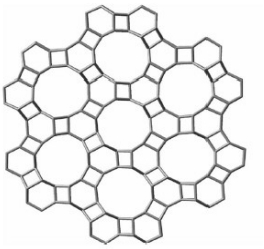
Три наггетса – наггетс$_{24b}$, наггетс$_{26b}$ и наггетс$_{28b}$ – обладают полиэдрической хиральностью.



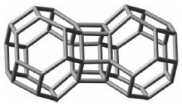
Расчеты показали, что все наггетсы должны быть более или менее устойчивыми и, следовательно, могут быть синтезированы. Исключение составляют лишь наггетс$_{12}$ (гексапризман) и наггетс$_{18}$, которые должны легко диссоциировать на две и три молекулы бензола, соответственно.

Ученые также изучили способность наггетсов к конденсации с образованием молекул с несферической топологией через реакции “сплавления” по шести- или четырехугольным граням. Наиболее приспособленными к этому оказались наггетс$_{24a}$, наггетс$_{28a}$ и наггетс$_{16}$, из которых можно генерировать красивейшие

1D, 2D и 3D скульптуры самых разнообразных форм: гантелей, цветочков, спиралей и пр. Также была предсказана возможность новых аллотропных модификаций углерода, подобных фуллеренам, но содержащим в отличие от них только 4- и 6-членные кольца. Такие нарушающие теорему Эйлера структуры, по мнению ученых, могут обладать выдающимися электронными свойствами и другими экзотическими свойствами.

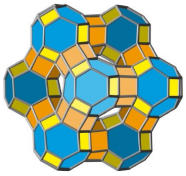


$C_{288}H_{144}$
(из 24 наггетсов$_{16}$)

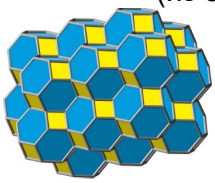


$C_{48}H_{24}$
(из 2 наггетсов$_{24a}$)

$C_{226}H_{172}$
(из 8 наггетсов$_{28a}$)



C_{240}



C_{252}

(по материалам C.M.B. Machado, N.B.D. Lima, S.L.S. Lins, A.M. Simas. *Scientific Reports*, **2021**, *11*, art. 5576 https://www.nature.com/articles/s41598-021-84562-6) *проф. А.В. Гулевская*

Органические аккумуляторы

Американские материаловеды изготовили перерабатываемые органические аккумуляторы с электродами на основе полипептида. Это первый случай использования искусственных белковоподобных функциональных материалов для электроэнергетики. Отработанный аккумулятор можно полностью гидролизовать, а полученную аминокислоту использовать для получения новых аккумуляторов. Пока что стабильность новых аккумуляторов недостаточна для коммерческого использования, но у авторов есть идеи, как можно будет улучшить ее в дальнейшем. Если им это удастся, рынок аккумуляторов может измениться.

Литий-ионные аккумуляторы сейчас используются повсеместно – на них работают смартфоны, ноутбуки и даже электромобили. Однако, запасы материалов (главным образом лития, никеля и кобальта; не так давно мы об этом писали, см. *Органикум* № 213) для таких батарей на нашей планете ограничены и быстро истощаются, а перерабатывать их все еще сложно и дорого. Поэтому ученые ищут альтернативные материалы для легких перезаряжаемых аккумуляторов, и один из вариантов – органические полимеры. Чтобы изготовить перезаряжаемый аккумулятор, нужны материалы, которые обратимо принимают и отдают электроны, оставаясь стабильным и в окисленном, и в восстановленном виде. В органических аккумуляторах чаще всего используют углеводородные полимеры с редокс-активными группами в боковых цепях. Такие аккумуляторы недорогие и сделаны без кобальта, никеля и других дорогостоящих металлов, однако у них есть и существенный недостаток. Перерабатывать подобные редокс-активные полимеры трудно – по строению и свойствам они похожи на пластик, такие как наиболее «проблемные» для переработки полипропилен и полистирол. Если полимерные аккумуляторы будут использоваться так же широко, как литий-ионные, накопление отработанных катодных и анодных материалов может стать серьезной экологической проблемой. Поэтому ученые хотят заменить полимеры с углеводородным каркасом на менее токсичные и более удобные

для переработки аналоги. Но найти такой материал не просто, ведь он должен удовлетворять двум почти противоречащим требованиям: быть стабильным во время зарядки–разрядки и быстро разлагаться после окончания использования.

Большой шаг вперед удалось сделать американским материаловедам под руководством Карен Вули (Karen L. Wooley) из Университета Техаса. Вместо углеводородного каркаса катодных и анодных материалов они использовали каркас из полипептидов – биополимеров, где остатки аминокислот соединены пептидной связью C(O)NH. Полярная пептидная связь более реакционноспособна, чем связи углерод-углерод, из которых состоит каркас углеводородов, поэтому такие материалы легче переработать, например, с помощью реакции гидролиза. К полипептидному каркасу ученые присоединили функциональные группы, участвующие в заряде-разряде – для катода они использовали 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (TEMPO), а для анода – метилбипиридиновый фрагмент (виологен, Viol).

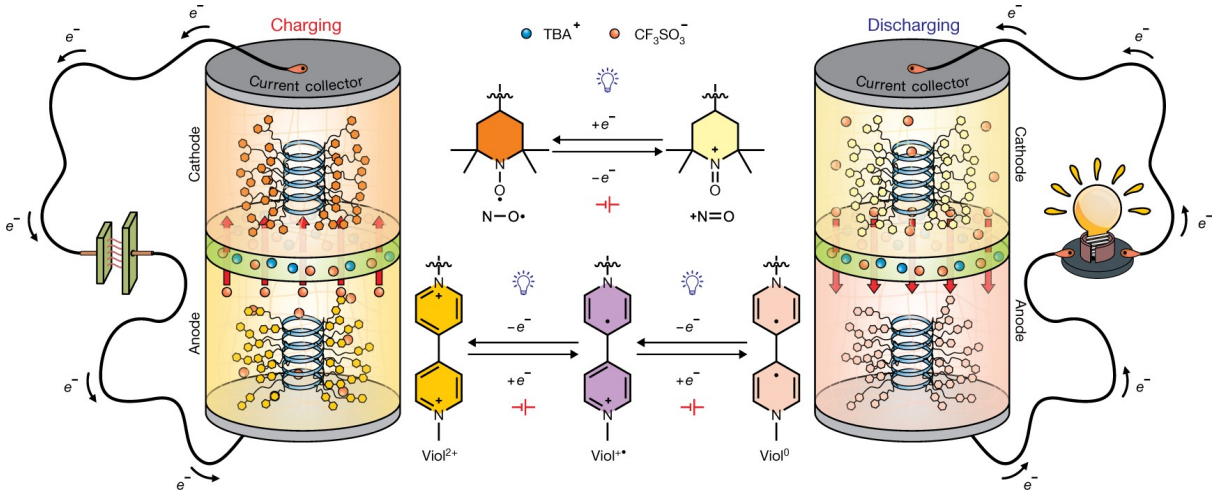


Схема полипептидной органической радикальной батареи и ключевые окислительно-восстановительные реакции (для TEMPO в центре вверху, для виологена – в центре внизу), протекающие в ходе заряда (charging, слева) и разряда (discharging, справа). Например, при заряде батареи, нитроксидные функции радикала окисляются на катоде до оксоаммониевых катионов, а виологеновые функциональные группы восстанавливаются на аноде до нейтральных форм. *Nguyen et al. / Nature, 2021*

Нужные полипептиды авторы синтезировали из L-глутаминовой аминокислоты. Сначала к аминокислоте добавляли различные спирты, чтобы с помощью этерификации ввести алкильный или хлоралкановый фрагмент, который в дальнейшем можно будет заменить на другую группу, а после этого проводили циклизацию и последующую полимеризацию с раскрытием цикла. Затем в боковую цепь полученного полипептида вводили нужные функциональные группы – viol-Cl или два фрагмента TEMPO. Всего для синтеза катодного материала с TEMPO потребовалось девять стадий превращения, а для анодного с viol-Cl – семь.

Сначала оба материала испытали по отдельности – с помощью циклической вольтамперометрии и в составе полуячеек с литиевым противоэлектродом. Убедившись, что оба полипептида окисляются и восстанавливаются обратимо, авторы изготовили прототип полимерного аккумулятора без металлов – ячейку типа сэндвич с разделителем из фильтровальной бумаги, пропитанной электролитом.

Максимальная разрядная емкость пептидной батарейки – 37.8 миллиампер-час на грамм катодного материала (85% от теоретической емкости; в несколько раз ниже, чем у традиционных органических аккумуляторов и более чем на порядок ниже, чем у литий-ионных аккумуляторов). Стабильность аккумулятора тоже явно недостаточна: спустя 250 циклов зарядки–разрядки емкость

снизилась более, чем в пять раз. Это происходит потому, что в процессе зарядки–разрядки полипептиды постепенно растворяются в электролите. Для улучшения емкости и стабильности аккумуляторов авторы планируют стабилизировать полипептиды с помощью кросс-линкеров – мостиковых групп, которые соединяют соседние полимерные цепи друг с другом.

А вот успешно переработать использованные устройства удалось уже сейчас. Для этого отработанные аноды и катоды разлагали в соляной кислоте при 110 °C в течение 24 ч. Среди продуктов разложения – L-глутаминовая аминокислота, которую можно очистить и использовать вновь. Боковые фрагменты цепей с viol-Cl и ТЕМРО при гидролизе деформировались сильнее, так что их пока нельзя использовать вторично. Вули и ее коллеги планируют попробовать более мягкий способ гидролиза, чтобы аккумуляторы можно было полностью воссоздать из продуктов разложения.

Смогут ли полимерные аккумуляторы в будущем заменить металлических предшественников, пока сказать нельзя. Поэтому параллельно продолжаются поиски новых простых способов переработки традиционных литий-ионных устройств.

[По материалам статьи Polypeptide organic radical batteries. *Nature*, **2021**, *593*, 61–66]

Новости кафедры, факультета, университета

- В рамках Недели науки на кафедре 23 апреля и 14 мая выступили студенты выпускных курсов бакалавриата, магистратуры и специалитета (всего 11 человек). Лучшим среди выпускников признан доклад Булатова Евгения (рук. науч. сотр. НИИФОХ А.Д. Пугачев) на тему «Синтез и исследование новых индолиновых спиропиранов с фторным заместителем». В результате Евгений был делегирован кафедрой для выступления на итоговой факультетской конференции (27 мая, 5 докладов), где он также занял первое место! Интересно, что наши выпускники отметились и на VI Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия: достижения и перспективы» (состоялась 21–22 мая), где в своих секциях победителями оказались уже знакомый нам Е.В. Булатов и выпускница магистратуры В.Р. Даниленко (рук. доц., к.х.н. О.В. Дябло) с докладом «Подходы к синтезу 8-гидрокси-4,5-бис(диметиламино)хинолина». Поздравляем ребят с победой и желаем им дальнейших успехов на выбранном пути!
- 26 мая на факультете состоялось публичное представление заявок (в форме презентации на английском языке) на получение стипендии имени А.Р. Катрицкого в области синтетической органической химии, физической органической химии и теоретической химии для обучающихся ЮФУ по программам магистратуры и аспирантуры, финансируемой из Фонда целевого капитала ЮФУ. Из семи участников мероприятия победителями признаны аспирантки нашей кафедры Д.И. Тонкоглазова (1-е место) и Е.В. Колупаева (2-е место). Поздравляем и желаем дальнейших успехов в жизни и новых достижений в науке!
- 16–22 июня состоялись защиты выпускных работ студентов-специалистов (Е.В. Булатов, Н.А. Джангирян, Е.Д. Папковская, Я.И. Суржикова, Е.В. Толкачёва), магистрантов (В.Р. Даниленко, Н.Ю. Турищева, Д.Ю. Смоляк) и бакалавров (С.С. Иващенко, С.В. Сазанович, Ю.В. Критченко). Все выпускники получили оценку «отлично». Работы Евгения Булатова (рук. А.Д. Пугачёв) и Нарека Джангиряна (рук. В.А. Озерянский) отмечены как лучшие, причем последний номинирован на вручение медали им. Ю.А. Жданова «Лучшему выпускнику университета»!

Выпуск подготовил проф. В.А. Озерянский (июнь 2021 г.)