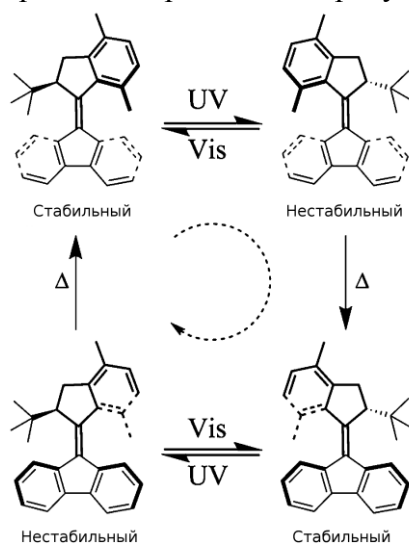


Задача 6. Молекулярные моторы

Исследования искусственных моторов, совершающих работу на молекулярном уровне, представляют большой интерес для нанотехнологий. Такие объекты играют важную роль в развитии движущихся молекулярных систем, таких как наномашин. Важнейшим преимуществом молекулярных моторов является способность превращать энергию в направленное движение. Для этого моторы могут использовать энергию химических превращений, света или переноса электрона.

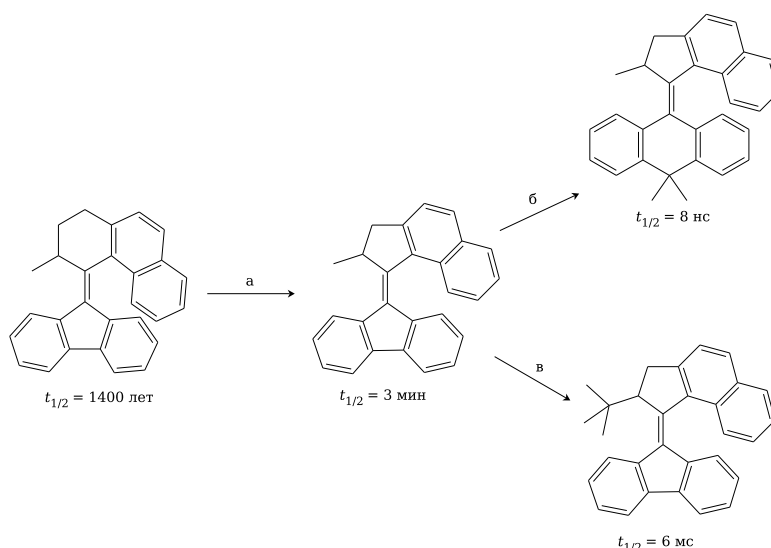
Напряженные алкены являются одним из наиболее многообещающих классов синтетических молекулярных моторов благодаря их способности вращаться относительно центральной двойной связи C=C при фотохимической изомеризации. Такое вращение включает две быстрых фотохимических стадии и две медленных термических стадии инверсии спирали. Для одного из моторов схема превращений приведена на рисунке ниже.



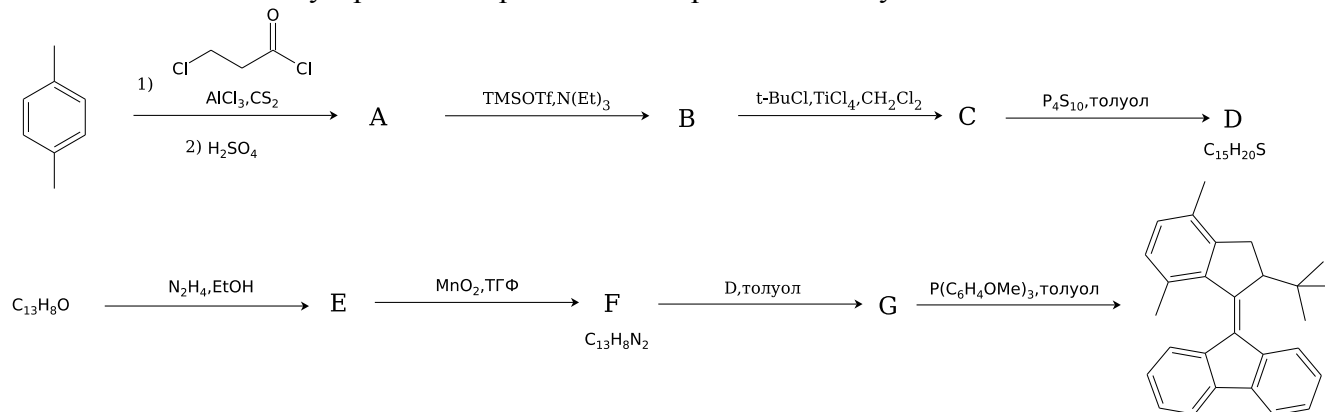
1. В зависимости от типа заместителей при двойной связи скорости вращения мотора может очень сильно отличаться. Как вы думаете, для чего могут быть полезны быстрые моторы, а для чего медленные? **(2 балла)**

На схеме ниже изображен ряд молекулярных моторов и периоды полупревращения ($t_{1/2}$) для термической инверсии спирали при комнатной температуре.

2. Предложите объяснение разницы $t_{1/2}$ для всех трех стрелок. **(3 балла)**



Недавно новый молекулярный мотор был синтезирован по следующей схеме:



3. Расшифруйте схему превращений, если известно, что соединение А не содержит хлора, а ^1H -ЯМР спектр $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}$ содержит только 4 пика, причем все они лежат в области 7-8 м.д. (8 баллов).

Для нового мотора был проведен ряд измерений $t_{1/2}$ для инверсии спирали при различных температурах. Известно, что инверсия спирали – реакция первого порядка.

4. По данным, приведенным в таблице, рассчитайте энергию активации термической стадии и $t_{1/2}$ при 25 °С. (2 балла)

Температура, °С	$t_{1/2}$, мс
20	2.9
30	1.4
40	0.7

Всего – 15 баллов

Решение

(автор – Д.В.Хохлов)

1. Как медленные так и быстрые моторы могут представлять научный интерес. На первых удобнее исследовать механизмы процесса и проверять новые гипотезы. Быстрые моторы более полезны для прикладного применения. Во-первых, быстрые моторы реагируют на внешнее воздействие значительно раньше, т.е. имеют меньшее время отклика. Более того, поскольку мощность мотора пропорциональна угловой скорости, быстрые моторы могут быть значительно мощнее.

(по 1 баллу за каждый тип)

2. Разница в скорости вращения в первую очередь будет определяться энергией активации термической стадии, и соответственно высотой энергетического барьера инверсии. Рассмотрим по очереди все стрелки.

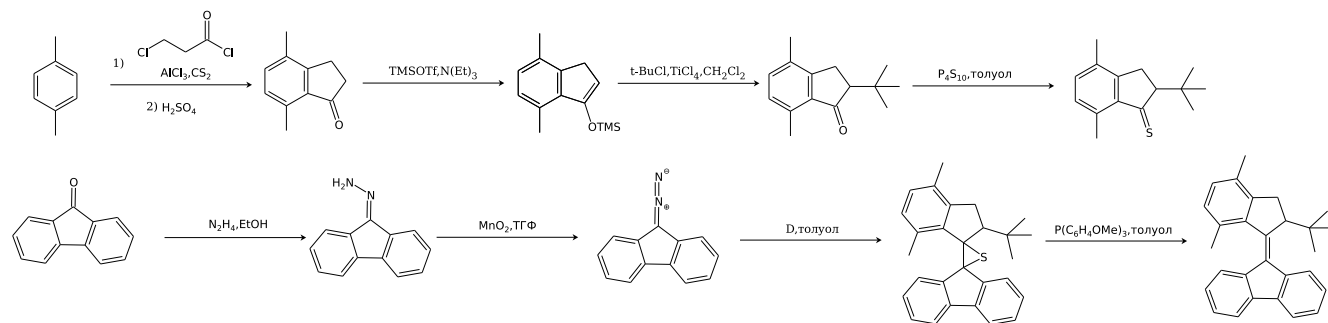
а) При уменьшении размера верхнего кольца увеличивается расстояние между ароматическими кольцами, что приводит к уменьшению энергии переходного состояния и, соответственно, значительному уменьшению энергии активации реакции.

б) С увеличением размера кольца в нижней системе растут энергии как нестабильной конформации (за счет роста отталкивания между метильной группой и ароматической системой нижних колец), энергия переходного состояния также растет, но в меньшей степени, что опять же приводит к уменьшению энергии активации.

в) Сильное увеличение размеров алкильного заместителя приводит к значительному росту энергии нестабильной конформации и, соответственно уменьшению энергии активации.

(по 1 баллу за объяснение)

3.



(по 1 баллу за структуру)

Для нового мотора был проведен ряд измерений $t_{1/2}$ для инверсии спирали при различных температурах.

4. Задание можно решать либо по двум точкам, либо графически, строя уравнение Аррениуса в координатах $\ln(k)$ от $1/T$. Рассчитанная энергия активации = 54.0 кДж/моль, $t_{1/2}$ =2.0 мс. (2 балла за расчет, 1 балл за числа).