

University of Groningen

Photochromic molecular switches

Robertus, Jort

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

2015

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Robertus, J. (2015). *Photochromic molecular switches: based on azaobenzenes, dithienylethenes and hemithioindigos*. [Thesis fully internal (DIV), University of Groningen]. [s.n.].

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

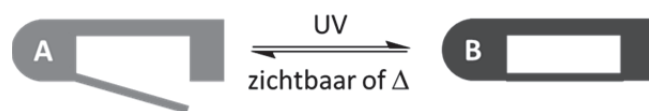
Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Samenvatting

Moleculaire schakelaars werken in principe net zoals een gewone schakelaar, dwz. dat ze de mogelijkheid geven om tussen twee standen te schakelen, bijvoorbeeld uit en aan of stand A en B. Vaak worden deze schakelaars bediend met de hand. Er zijn echter ook licht-, bewegings- en temperatuurgevoelige schakelaars. Net als schakelaars in het dagelijkse leven, kunnen moleculaire schakelaars met vele stimuli geschakeld worden. De schakelaars beschreven in dit proefschrift zijn gebaseerd op moleculen die worden geschakeld met behulp van licht. De energie die licht bevat wordt gebruikt om de vorm van het molecuul te veranderen van A naar B. Deze verandering wordt een isomerisatie genoemd. Net als bij gewone schakelaars is het mogelijk lichtgevoelige moleculaire schakelaars terug te schakelen van stand B naar stand A. Schakelen van stand A naar stand B kost over het algemeen meer energie dan van stand B naar stand A. Door het molecuul naar B te schakelen wordt de schakelaar naar een energetisch hogere staat gebracht. Dit zou vergeleken kunnen worden met een kar een heuvel op duwen. De kar omhoog drukken kost meer energie dan de kar naar beneden drukken. Over het algemeen wordt ultraviolet (UV) licht gebruikt om moleculen te schakelen van stand A naar stand B, omdat UV licht veel energie bevat. Zichtbaar licht wordt gebruikt om de moleculen terug te schakelen van B naar A. Vaak blijven moleculaire schakelaars na schakeling niet perfect in de B stand staan. Net als de kar die boven aan de heuvel de neiging heeft om terug te rollen zonder dat er geduwd wordt, gebeurt dit ook met het molecuul in de B stand. Waar het de zwaartekracht is die de kar doet terug rollen, is het de temperatuur (Δ) die het terug schakelen beïnvloedt.



Figuur 1: Schematische weergave van een moleculaire schakelaar geschakeld door licht.

De isomerisatie van de het molecuul van A naar B, resulteert in de verandering van een eigenschappen van de schakelaar. Hierbij moet gedacht worden aan de kleur, lengte of polariteit. Deze veranderingen kunnen direct geobserveerd worden, waardoor het mogelijk is om moleculaire schakelaars te gebruiken in nanoschaal materialen voor b.v. data opslag, verandering van polariteit van een oppervlak of in elektronische circuits.

Een van de meest bestudeerde soorten van moleculaire schakelaars zijn de azobenzenen. Azobenzenen kunnen zich voordoen als twee isomeren, het *E*-isomeer waarbij de twee helften van de schakelaar uit elkaar staan of het *Z*-isomeer waarbij de twee helften bij elkaar staan. In het *E*-isomeer ondergaan azobenzenen isomerisatie naar het *Z*-isomeer als gevolg van bestraling met UV licht. Eenmaal in het *Z*-isomeer kunnen de schakelaars teruggeschakeld worden met behulp van zichtbaar licht of door verwarmen zoals eerder beschreven. De thermische eigenschappen van schakelaars zijn van groot belang. Bijvoorbeeld bij schakelaars voor data opslag is het essentieel dat de schakelaars in de gekozen stand blijven staan bij kamer temperatuur omdat anders de data verloren gaan.

Het samenvoegen van meerdere schakelaars tot een systeem kan gunstig zijn. Hierbij kan bijvoorbeeld gedacht worden aan data opslag waarbij het samenvoegen van twee schakelaars leidt tot een vergroting van de opslag capaciteit. In hoofdstuk 3 wordt een systeem beschreven dat bestaat uit twee gekoppelde azobenzenen en is onderzocht of het schakelen van één van de twee eenheden de andere beïnvloedt. Het bleek dat ondanks de kleine afstand tussen de twee schakelaars, de azobenzenen zich onafhankelijk van elkaar gedragen.

In hoofdstuk 4 worden hemithio indigoschakelaars beschreven, deze schakelaars bestaan voor de helft uit een stilbeenschakelaar terwijl de andere helft een thioindigo schakelaar is. Ook deze schakelaars kunnen tussen een *Z* en *E* isomeer geschakeld worden met licht. In het geval van Hemithioindigoschakelaars is de *Z*-vorm meer stabiel dan de *E*-vorm. Net als voor de azobenzeenschakelaars zijn voor deze schakelaars de thermische eigenschappen van de minder stabiele vorm (het *E*-isomeer) bestudeerd. Hemithioindigoschakelaars bleken gevoelig te zijn voor de polariteit van hun omgeving. In meer polaire omgeving isomeriseert de *E*-vorm tot 50 x sneller terug naar de *Z*-isomeer dan in een apolaire omgeving. In hoofdstuk 5 is bestudeerd of hemithioindigoschakelaars zijn te schakelen met behulp van een elektrische potentiaal in plaats van met licht. Zowel de stilbeen- als de thioindigoschakelaars kunnen geschakeld worden door de applicatie van elektrische potentiaal. Het ligt dus in de verwachting dat een combinatie van deze twee schakelaars soortgelijk gedrag vertoont. Het blijkt echter dat de applicatie van een elektrische potentieel leidt tot een complex mengsel van nieuwe structuren, waarvan de exacte structuur niet kon worden vastgesteld. Deze vorm van schakelen voor hemithioindigo schakelaars zal dus in de toekomst verder onderzocht moeten worden.

Nanodeeltjes zijn deeltjes in de orde van één tot een paar honderd nanometer. Tegenwoordig worden nanodeeltjes gebruikt in allerlei commerciële en medische producten. Deze deeltjes komen na verloop van tijd terecht in het milieu. Het is dus van groot belang om te begrijpen welke effecten dit soort deeltjes hebben op organismen. Nanodeeltjes zijn echter erg moeilijk te visualiseren vanwege hun geringe grootte. Er zijn echter microscopische technieken die het mogelijk maken objecten en processen met een ± 10 nm resolutie te visualiseren in levende cellen zonder deze te hoeven prepareren. Eén van deze technieken is photo activated localization microscopy (PALM). In PALM wordt gebruikgemaakt van fluorescerende moleculen (of probes) waarvan de fluorescentie aan/uit geschakeld kan worden met behulp van licht. Door te alterneren tussen de lichtgevende en donkere staat kan de probe met zeer hoge nauwkeurigheid worden gelokaliseerd. Als de probe wordt verankerd aan een object, bijvoorbeeld een niet fluorescerend deeltje, dan kan dit worden gevolgd. In hoofdstuk 6 worden de synthese en de eigenschappen van een fluorescente schakelaar die verankerd kan worden aan goud nanodeeltjes beschreven. Als de schakelaar eenmaal is opgenomen door cellen kan de fluorescentie nog steeds worden geschakeld door bestraling (met licht) van de cellen. Het is echter nog niet gelukt om deze schakelaars te verankeren aan het oppervlak van het goud nanodeeltje.

Tijdens de synthese van de moleculaireschakelaars in hoofdstuk 6 werd een efficiënte methode voor de omzetting van van *t*-butylthioethers naar hun thioacetaten ontdekt. De resultaten van dit onderzoek staan uitvoerig beschreven in hoofdstuk 7. In organische synthese moeten de reactiviteit van verschillende functionele groepen vaak worden gebalanceerd. Om te voorkomen dat een verkeerde functionele groep reageert wordt gebruik gemaakt van beschermgroepen. Deze beschermgroepen blokkeren een functionaliteit zodanig dat deze niet reageren. Er zijn veel zeer robuuste beschermgroepen bekend die zowel basische als zure omstandigheden kunnen overleven. Dit soort groepen is vaak zo robuust dat zij moeten worden verwijderd onder drastische condities (b.v. hoge temperatuur of zuurgraad). Deze condities zijn vaak echter niet aanvaardbaar voor complexe moleculen die veel functionaliteiten bezitten die kunnen leiden tot ongewenste reacties. Het is daarom vaak gunstig zeer robuuste beschermgroepen te verwijderen of te vervangen door een minder robuuste beschermgroep, in plaats dit te doen aan het einde van de synthese. In hoofdstuk 7 worden de robuuste *t*-butylthioethers zeer efficiënt omgezet in hun thioacetaten door gebruik te maken van titanium(IV)chloride. Er werd gevonden dat deze reacties vaak al in enkele seconden verlopen en zelfs uitgevoerd kunnen worden met katalytische hoeveelheden titanium(IV)chloride.

