

University of Groningen

Chromism of spiropyrans

Kortekaas, Luuk

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:

2018

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

Citation for published version (APA):

Kortekaas, L. (2018). *Chromism of spiropyrans: from solutions to surfaces*. University of Groningen.

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).

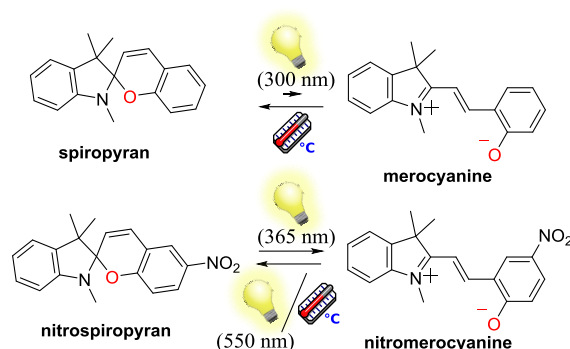
Take-down policy

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

Adaptieve moleculaire systemen waarin op spiropyran gebaseerde moleculaire schakelaars een cruciale rol spelen staan centraal in dit proefschrift. Zulke systemen kunnen reageren op prikkels (zoals licht, pH, elektriciteit, etc.) met een verandering in moleculaire, en daarbij materiële, eigenschappen zoals kleur, zuurgraad, of geleiding, onder andere. De wijziging in macroscopische eigenschappen is vaak een gevolg van veranderende moleculaire lading en/of structuur, echter is het de algehele rangschikking van moleculen in het materiaal die de uitdrukking van deze veranderingen op de macroscopische schaal dicteren. Het spiropyran-type moleculen is in dat opzicht met name erg interessant, aangezien zowel de lading als de structuur kan worden aangestuurd door externe prikkels, zoals door bestraling (fotochrom, **Schema 1**), of verandering in zuurgraad (acidochrom).



Schema 1. Moleculair schakelen van spiropyrans. De NO₂ groep maakt terugschakelen met zichtbaar licht (van golflengte rond 550 nanometer) mogelijk, naast het al gebruikelijke terugschakelen door warmte.

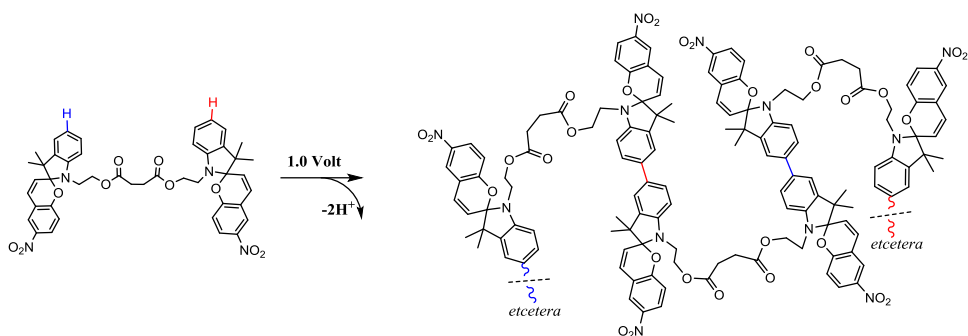
Hoewel spiropyrans en gerelateerde moleculen al 100 jaar lang bekend zijn, maakt vandaag de dag zijn veelzijdigheid het een centrale schakel in toepassingen die gebruik maken van moleculaire materialen, en is het nog steeds een veelvoorkomend gebruiksmiddel in de moderne wetenschappelijke literatuur en, steeds meer, in commerciële toepassingen (bijv. in de van kleur veranderende brilglazen). Reagerend op meerdere prikkels en met een scala aan veranderingen op het moleculaire niveau ten gevolge wordt er dankbaar gebruik van gemaakt in vele onderzoeksgebieden, en de potentie om deze reactieve bouwstenen te gebruiken in hedendaagse toepassingen wordt steeds groter. Ondanks de immense hoeveelheid literatuur over spiropyrans, echter, blijken deze moleculen telkens weer nieuwe eigenschappen te bezitten die voorheen (deels) onopgemerkt waren, hetgeen ze zeer interessant maakt te onderzoeken.

De grote uitdaging, niet alleen in de spiropyran klasse van moleculen maar ook in andere, is het vertalen van de verandering in een enkel molecuul naar de macroscopische wereld zodat wij op onze schaal de verandering ook kunnen ervaren, en benutten. Om dit te bewerkstelligen moeten genoeg moleculen (met een bepaalde dichtheid) de verandering ondergaan en, het meest belangrijke, de verandering moet een collectief effect teweegbrengen en idealiter coöperatief zijn. Een verandering in ofwel lading of structuur in een naburig molecuul, namelijk, kan de energie die benodigd is om dezelfde verandering te ondergaan al drastisch beïnvloeden. Het overwinnen van dit probleemstuk vereist de samenwerking tussen de verschillende bouwstenen van het materiaal en, bijvoorbeeld, de ruimte om de structuurverandering ongehinderd te ondergaan, of de aanwezigheid van compenserende ladingen en oplosmiddelen.

Hoofdstuk 2 verkent intercommunicatie, d.w.z. de invloed van een component op een ongelijk ander en *vice versa*, die leidde tot complete afsluiting van individuele fotofysische (bijv. fotochromie en fluorescentie) eigenschappen van gelinkte carbazool en naftaleen componenten. Deze intercommunicatie was uiterst efficiënt en leidde tot onverwacht effectieve afsluiting van fluorescentie van naftaleen, wat ons in staat stelde om zowel de schakelblokken als het verassend goed gedragende polymeer dat gevormd wordt d.m.v. cyclische voltametrie (electrochemische oxidatie) te karakteriseren. Het bewijs van principe was geleverd door de synthese en karakterisatie van modelstoffen, waaronder een dubbele carbazool zonder een functioneel schakelstuk wat nog steeds in staat was om effectief polymeren te genereren, maar ook een fluorescerend polymeer gaf in afwezigheid van de intercommunicatie met naftaleen. Een belangrijke vondst hierin was dat hoewel de oxidatieve dimerisatie van carbazolen op zichzelf erg effectief en bekend is, geeft het aan covalent aan elkaar schakelen van twee carbazool-eenheden de mogelijkheid tot verassend goed gedragende oxidatieve polymerisatie.

Niet alleen kan intercommunicatie tussen individuele componenten in een moleculair materiaal vermeden worden door compleet nieuwe synthetische moleculaire ontwerpen, maar intercommunicatie kan ook worden overwonnen door het herkennen van de oorzaak ervan en herontwerp in wijze van gebruik. Dit laatste is een sleutelconcept in hoofdstuk 3, waarin een moleculair systeem zijn fotochromische en andere fotofysische eigenschappen verliest vanwege intermoleculaire interacties bij het nauw spontaan opeenstapelen van polymeerketens, zogenoemde H-aggregatie, maar weer herkrijgt door het opstapelen fysiek te doorbreken in plaats van door moleculair herontwerp. Het polymeer bestaande uit afwisselend zes thiofeen en een diaryletheen was voorheen bestempeld als compleet fotofysiek inactief, en in hoofdstuk 3 demonstreren we dat deze negatieve interacties worden doorbroken door opzwellen van de polymeerfilm met oplosmiddel (d.w.z. dat de moleculen van het oplosmiddel tussen de polymeerketens intercaleren om de opstapelende interacties tegen te gaan), met herstel van fotofysische eigenschappen als resultaat, inclusief het genereren van singletzuurstof, fluorescentie, en fotochromie.

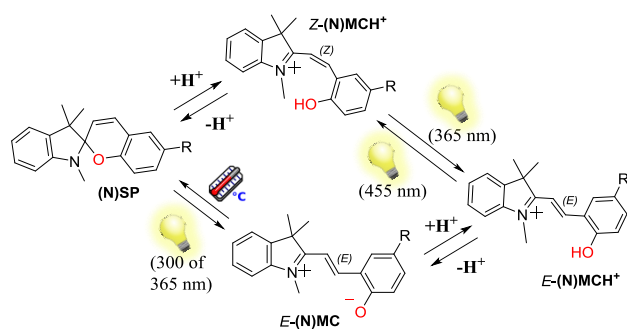
Hoofdstuk 4 past de ervaring en kennis van hoofdstuk 2 en 3, het electropolymeriseren (genereren van een polymeer door het oxideren van de beginstof) op elektrodes en het mijden van deactivatie van fotofysische eigenschappen in de polymeervorm, toe op de spiropyran klasse van moleculaire schakelaars. Spiropyran dimeren gemaakt door (electro)chemische oxidatie geven toegang tot een reeks nieuwe eigenschappen. Door twee spiropyrans aan elkaar te linken met behulp van een locatie onafhankelijk van de (electro)chemische koppeling, gelijkend op de aanpak in hoofdstuk 2 en 3, waren we in staat om dubbele-spiropyrans te maken die elk nog de mogelijkheid hadden om met behulp van de electrochemische oxidatie aan een partner te koppelen (**Schema 2**).



Schema 2. De toegepaste strategie, gebruik makend van de electrochemische dimerisatie (d.w.z. een enkele koppeling) van spiropyrans, om polymerisatie te bereiken doordat elk individueel onderdeel in staat is om tweemaal te koppelen.

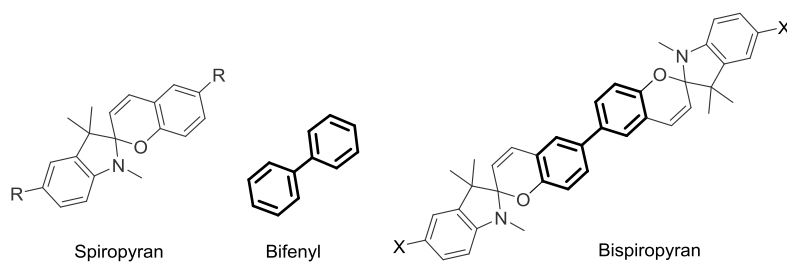
Een belangrijke vondst in dit hoofdstuk was dat de moleculaire eenheden waaruit het polymeer opgebouwd was ook in staat waren om door middel van bestraling met zichtbaar licht te ring-openen wanneer ze zich in geoxideerde staat bevonden, waarmee volledig electrochemisch controle over het ring-openen en ring-sluiten met slechts zichtbaar licht ontstond in de polymeervorm.

In hoofdstuk 5 wordt de verkleuring van spiropyrans bij verschillende zuurgraden verkend (acidochromie). Hoewel vaak gesuggereerd is dat er een tussenstap zou moeten bestaan, de zogenoemde geprotoneerde *cis*-merocyanine, en deze vorm met behulp van warmteregeling spectroscopisch was geobserveerd, was de eerste verslaggeving van een link tussen pK_a (kracht van het zuur) en fotochemisch evenwicht pas in 1995. Hierin werd een grote overmaat aan zoutzuur gebruikt met een bescheiden verandering in absorptie van de opgeloste spiropyran ten gevolg. In dit hoofdstuk, echter, tonen wij dat het zorgvuldig matchen van het te gebruiken zuur en de zuurgraad van de merocyanine essentieel is om toegang te krijgen tot twee nieuwe schakels in dit moleculair systeem (**Schema 3**).



Schema 3. Het ontdekte gedrag van spiropyran in aanwezigheid van zuur met voldoende kracht en bestraling met licht.

In hoofdstuk 6 en 7 wordt een nieuw ontwerp van spiropyrans onderzocht. In tegenstelling tot hoofdstuk 4 waar een lange flexibele keten de link vormde in dubbele spiropyrans, wordt hier gebruik gemaakt van een gezamenlijk motief, een bifenyl (**Schema 4**).



Schema 4. De nieuw-ontworpen bispiropyran moleculaire schakelaar, geïnspireerd door de spiropyran en bifenylyl gezamenlijke motieven.

Hoofdstuk 6 richt zich op de fotochromische eigenschappen van bispiropyrans, welke voor een groot deel die van de “gewone” spiropyrans volgen. Echter, is er een secundaire gekleurde vorm gedetecteerd die aan de directe connectie tussen de twee componenten gelinkt kan worden, en welke tevens zou kunnen leiden tot meer inzicht in de reactiviteit van de originele spiropyrans. Ten slotte worden in hoofdstuk 7 de electrochemische eigenschappen van bispiropyrans onderzocht, die aanzienlijk blijken te verschillen van het gedrag dat we gewend zijn in gewone spiropyrans. Door de directe verbinding tussen de twee schakelaars wordt de electrochemische oxidatie, die normaliter niet op de fenol van de open vorm gericht is, gedirigeerd naar het centrale bifenylyl motief, wat nieuwe mogelijkheden biedt met betrekking tot zowel electrochromisch als fotochromisch aanstuurbaar gedrag. Onder bepaalde gecontroleerde omstandigheden kan het ring-openen dat gepaard is met de oxidatie worden overtroffen door de electropolymerisatie, wat nieuwe reductie/oxidatie- en fotogevoelige polymeren verschaft van deze nieuwe bispiropyran moleculaire schakelaar.

In zijn geheel draagt dit proefschrift bij aan het vooruitstreven van dit enerverend onderzoeksgebied van spiropyran moleculaire schakelaars, terwijl tegelijkertijd enkele belangwekkende fundamentele kwesties opgelost zijn aangaande de chromie van spiropyrans. Maar natuurlijk zijn in dit proces ook weer vele nieuwe kwesties opgegraven.