

Samenvatting

Pseudorotaxaanstrategieën voor de begeleiding van zelfassemblage en de toepassing van moleculaire machines in foto-elektrochemische cellen

Scheikunde is het vakgebied dat zich richt op het bestuderen van chemische stoffen en de veranderingen in eigenschappen die onder bepaalde omstandigheden optreden. Chemische stoffen bestaan uit atomen die aan elkaar gebonden zijn via chemische bindingen. Deze bindingen worden beschouwd als covalente interacties tussen atomen die samen een elektronenpaar delen om een molecuul te vormen.

Chemici hebben na vele decennia van onderzoek ontdekt hoe een chemische binding te manipuleren is om nieuwe stoffen en materialen te ontwikkelen die veelal hebben bijgedragen aan de verbetering van de levensstandaard van de mens. Zo heeft de ontwikkeling van plastics, medicijnen en andere synthetische stoffen voor een enorme vooruitgang gezorgd in onder andere de voedselindustrie en de gezondheidszorg. Voor het ontwerp van nieuwe materialen wordt vaak inspiratie gehaald uit de natuur. Chemici zijn er zelfs in geslaagd om moleculen exact na te synthetiseren die door de natuur worden gemaakt. Veel van deze natuurstoffen hebben een medicinale werking en zijn daarom van groot belang. Er is echter één groot verschil tussen chemie in de natuur en de synthetische scheikunde. De natuur maakt namelijk niet alleen gebruik van bindingen tussen atomen, maar ook van bindingen tussen moleculen. Deze zogenoemde supramoleculaire bindingen zijn niet-covalente interacties en zorgen voor speciale materiaaleigenschappen door de individuele moleculen te organiseren op een specifieke manier. Met deze vorm van organisatie is de natuur in staat om de ingewikkelde taken uit te voeren, zoals de processen die plaatsvinden in de biologische cel. De complexiteit van de biologische cel wordt daarmee dus deels tot stand gebracht door de geavanceerde moleculaire organisatie die mogelijk wordt gemaakt door supramoleculaire interacties.

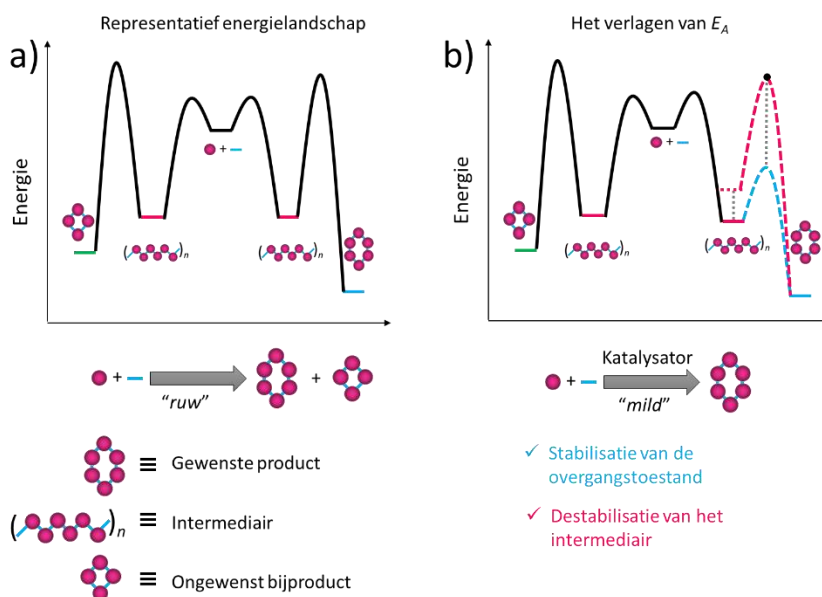
Hoewel de natuur veel gebruik maakt van supramoleculaire bindingen is dit (nog) niet het geval voor de synthetische chemie, waarin de focus vooral ligt op het maken en breken van chemische bindingen. Echter, om nieuwe materialen te ontwikkelen met complexe eigenschappen is het noodzakelijk supramoleculaire interacties tot in detail te begrijpen.

Deze thesis beoogt supramoleculaire organisatie te onderzoeken met als doel nieuwe, functionele chemische systemen te creëren. Aangezien zowel de fundamentele kant als de toepassingsgerichte kant wordt belicht, is deze thesis opgedeeld in twee delen.

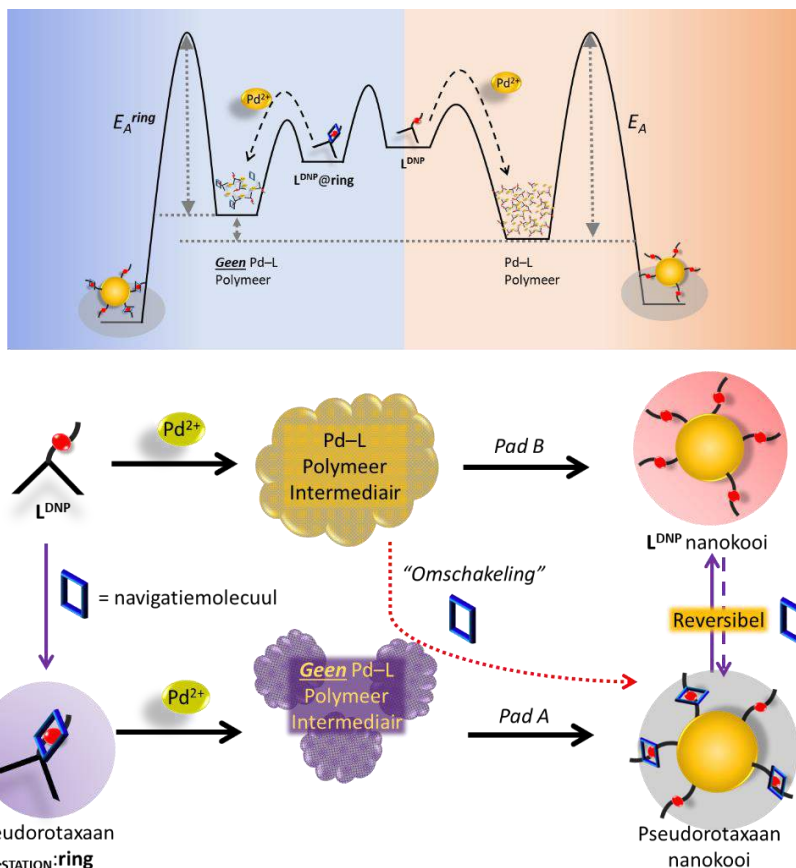
In beide delen staat het (pseudo)rotaxaan centraal. Een dergelijke structuur bestaat uit een moleculaire ring die om een draad heen zit. In het geval van het rotaxaan is deze ring permanent gebonden aan de draad vanwege twee grote stoppers, terwijl in het geval van het pseudorotaxaan de ring wel van de draad af kan bewegen.

In het eerste gedeelte van de thesis worden de fundamentele principes onderzocht van moleculaire organisatie en zelfassemblage om op deze wijze het vermogen van de reversibele, supramoleculaire binding te bestuderen tot het vormen van niet-covalente structuren.

In hoofdstuk 1 worden verschillende soorten supramoleculaire strategieën beschreven op het gebied van zelfassemblage aan de hand van voorbeelden uit de literatuur. Ook wordt de controleerbaarheid van de kinetische paden vergeleken tussen covalente chemie en niet-covalente strategieën. In covalente chemie worden reactiepaden ontworpen door gebruik te maken van katalysatoren, cofactoren of andere reagentia om zo de vorming van het gewenste product te stimuleren, terwijl het ontstaan van ongewenste bijproducten wordt onderdrukt (Figuur 1). Niet-covalente chemie heeft ook deze navigatiemiddelen nodig om zich te kunnen ontwikkelen tot een geavanceerd vakgebied, zoals het geval is voor covalente chemie.



Figuur 1. a) Schematische weergave van het ontwerpen van kinetische paden geïllustreerd aan de hand van een typisch energielandschap waarin het gewenste product (blauw) wordt gevormd via het intermediair (roze). Het ongewenste product is aangegeven in het groen. Omdat de activeringsenergie (E_A) hoog is, kan de reactie alleen plaatsvinden onder extreme reactiecondities. De activeringsenergie kan verlaagd worden door de overgangstoestand te stabiliseren of het intermediair te destabiliseren.



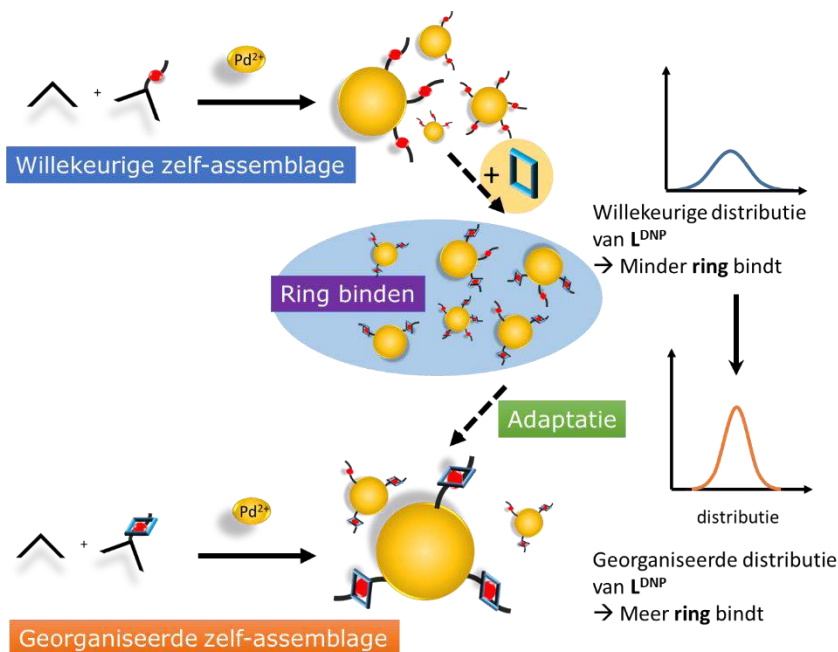
Figuur 2. Voorgestelde energielandschap voor de vorming van L^{DNP} -nanokooi via het Pd-L polymeer, dat verloopt via een hoge energie-barrière (rechts, oranje). Om deze reden kan het systeem gevangen blijven in deze toestand bij lage temperaturen. De vorming van de pseudorotaxaan-nanokooi verloopt via de vorming van kleinere Pd-L-clusters. Hierdoor is de activeringsenergie (E_A) in aanwezigheid van de **ring** lager dan voor zelfassemblage zonder de **ring**.

In hoofdstuk 2 wordt het kinetische pad voor de vorming van Fujita-type nanokooien gemanipuleerd door de traagste stap te vermijden (Figuur 2). Hierbij is het intermediair gedestabiliseerd waardoor de algehele activeringsenergie lager wordt. Dit wordt mogelijk gemaakt door het gebruik van bipyridyl-bouwstenen (L^{DNP} -ligand) die *exo*-gefunctionaliseerd zijn met bindingsplaatsen voor cyclophaan cyclobis(paraquat-p-phenylene) (**ring**). Deze bindingsplaats bestaat uit de 1,5-dioxynaphthaleen-groep (**DNP**) die de vorming van de $(Pd^{2+})_{12}(L^{DNP})_{24}(\mathbf{ring})_{8\pm 5}$ pseudorotaxaan-nanokooi stimuleert. In afwezigheid van de **ring** is de vorming van het Pd-L polymeer als laag energetisch intermediair de snelste stap in het

proces, gevolgd door de langzame vorming van de nanokooien. Bovendien blijkt dat bij een lage temperatuur ($\leq 10^\circ\text{C}$) het Pd-L polymeer helemaal niet meer wordt omgezet in de nanokooi, maar dat het systeem blijft steken in deze kinetische toestand (ook wel kinetische val). Echter, in aanwezigheid van de **ring** wordt het Pd-L polymeer als intermediair niet gevormd door de elektrostatische repulsie tussen de tetrakationische **ring** en Pd-L verbindingen, terwijl de snelle vorming van nanokooien wel wordt gestimuleerd, ook bij 10°C . De **ring** wordt niet verbruikt gedurende het zelfassemblageproces en kan verwijderd worden na de vorming van de nanokooien. Daarom kan dit navigatiemolecuul volgens de IUPAC-definitie gezien worden als een supramoleculaire katalysator voor zelfassemblage van nanokooien.

In hoofdstuk 3 wordt de elektrostatische repulsie tussen de **ring** en het \mathbf{L}^{DNP} -ligand gebruikt om de distributie van $\text{Pd}_{12}(\text{L}_\alpha)_{24-n}(\text{L}_\beta)_n$ nanokooimengsels te controleren wanneer meer dan één type ligand wordt gebruikt (Figuur 3). Er zijn twee verschillende bouwstenen toegepast, namelijk een niet-gefunctionaliseerde \mathbf{L}^{EtO} -bouwsteen en de \mathbf{L}^{DNP} -bouwsteen die ook in hoofdstuk 2 is gebruikt. In afwezigheid van de **ring** zien we met massaspectrometrie (MS) een statistische verdeling van verschillende $\text{Pd}_{12}(\mathbf{L}^{\text{EtO}})_{24-n}(\mathbf{L}^{\text{DNP}})_n$ -structuren (met $n = 8 \pm 5$). Deze verdeling van nanokooisoorten is willekeurig, aangezien er geen verdere controle is over de vorming van het mengsel. In aanwezigheid van de **ring** zorgt de elektrostatische interactie tussen de **ring** en het ligand ervoor dat de verschillende \mathbf{L}^{DNP} liganden alleen op bepaalde plekken wordt ingebouwd in de nanokooi. Hierdoor is de distributie van $(\mathbf{ring})_m @ \text{Pd}_{12}(\mathbf{L}^{\text{EtO}})_{24-n}(\mathbf{L}^{\text{DNP}})_n$ nanokooien ($n = 8 \pm 4$) nauwer dan het geval is in afwezigheid van de **ring**, afgemeten aan de variantie die 55% kleiner is in aanwezigheid van de **ring**. Daarnaast hebben we ook gezien dat in aanwezigheid van de **ring** de repulsieve interactie zorgt voor interne organisatie van \mathbf{L}^{DNP} in de nanokooi om zo de repulsie te minimaliseren. Deze organisatie was aangetoond in een bindingsexperiment waarin 40% meer **ring** bindt, als de **ring** aanwezig is gedurende de zelfassemblage van de nanokooi. In het geval dat de **ring** pas na zelfassemblage wordt toegevoegd, bindt er in eerste instantie minder **ring**. Echter, daarna reageert het systeem op deze additie door zich te reorganiseren waarin de liganden worden herverdeeld en herpositioneerd over de nanokooien. Het eindresultaat van deze adaptatie is dat de nanokooien meer georganiseerd zijn en dat er daardoor ook meer **ring** kan binden.

In dit hoofdstuk stimuleert de **ring** bepaalde geometrieën van de nanokooien die maximale **ring**-binding faciliteren die leiden tot meer georganiseerde nanokooien. Wij denken dat deze vorm van programmeerbare zelfassemblage toegepast kan worden voor niet-covalente synthese om op deze wijze tot meer complexe structuren te komen.



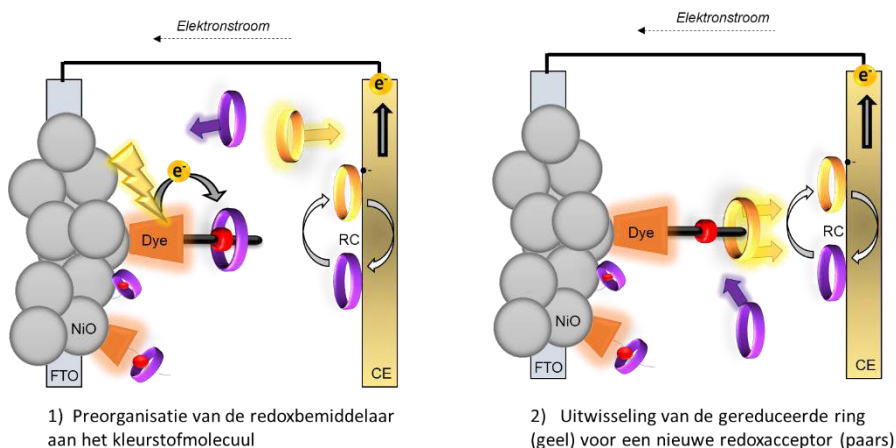
Figuur 3. Overzicht van georganiseerde zelfassemblage. Als twee verschillende liganden worden toegepast voor zelfassemblage van nanokooien, wordt er een brede statistische distributie van nanokooien verkregen. Echter, wanneer **ring** wordt toegevoegd aan deze distributie van nanokooien, zal het systeem een verandering ondergaan (adaptatie) om zo meer **ring** te kunnen faciliteren door de liganden te herverdelen en te herpositioneren over de nanokooien.

De nadruk van het tweede gedeelte van deze thesis ligt op de toepassing van supramoleculaire organisatie van moleculaire componenten in kunstmatige fotosynthese. Kunstmatige fotosynthese tracht het natuurlijk fotosynthetisch proces na te bootsen door zonne-energie vast te leggen in chemische bindingen door middel van een **kunstmatig blad**. Het doel hier is om de elektronrecombinatie terug te dringen door de ladingsscheiding te verbeteren om zo efficiëntere foto-elektrochemische cellen (of “kunstmatige bladeren”) te kunnen maken. In hoofdstuk 4 worden supramoleculaire strategieën besproken in kunstmatige fotosynthese om langs deze weg (pre)organisatie van de componenten te bereiken om efficiënte elektronoverdracht te stimuleren in foto-elektrochemische cellen. Vervolgens wordt de analogie getrokken tussen de componenten in zonnecellen en de structuren die in fotosysteem II voorkomen in de natuur. In fotosysteem II wordt supramoleculaire organisatie gebruikt om efficiënte ladingsoverdracht te realiseren en om de redoxacceptor chinon B (Q_B) te preorganiseren. Dit chinon wordt vervolgens omgezet naar het hydrochinon QH₂ nadat deze twee elektronen en twee protonen heeft geaccepteerd om vervolgens uitgewisseld te worden

voor een nieuw chinon. Hoewel de preorganisatie essentieel is om efficiënte elektronoverdracht te bewerkstelligen in de natuur, wordt deze strategie niet toegepast in foto-elektrochemische cellen. Aangezien specifiek de *p*-type-gebaseerde zonnecellen erg matige efficiëntie vertonen, is dit bij uitstek het systeem om het belang van de preorganisatie van componenten te bestuderen die elektronoverdracht bevorderen om daarmee een hogere efficiëntie te bereiken.

Het doel van deze aanpak is om de elektronrecombinatieproblemen terug te dringen door gebruik te maken van moleculaire machines die geïnspireerd zijn op de uitwisseling van chinonen in fotosysteem II. Deze moleculaire machines zijn opgebouwd uit pseudorotaxanen die weer bestaan uit een macrocyclische ring die om een moleculaire draad heen zit. In onze aanpak is het pseudorotaxaan vastgemaakt aan een kleurstofmolecuul waarbij de ring gebonden zit aan de moleculaire draad, zoals weergegeven is in Figuur 4. De ring vervult de rol van macrocyclische elektronacceptor en is daarmee de redox-bemiddelaar en ladingstransporteur in de foto-elektrochemische cel.

Zodra de cel wordt beschenen met licht vindt er elektronoverdracht plaats van de kleurstof naar de ring, waardoor de ring zijn affiniteit verliest voor de bindingsplaats en daarom wordt gelanceerd. Vervolgens is de bindingsplek weer beschikbaar voor een neutrale ring. Doordat de gereduceerde ring weg beweegt van de werkelektrode naar de tegenelektrode vindt er ladingsscheiding plaats. Zowel de preorganisatie als het lanceren van de ring wordt bewerkstelligd door de pseudorotaxaan gebaseerde moleculaire machine.

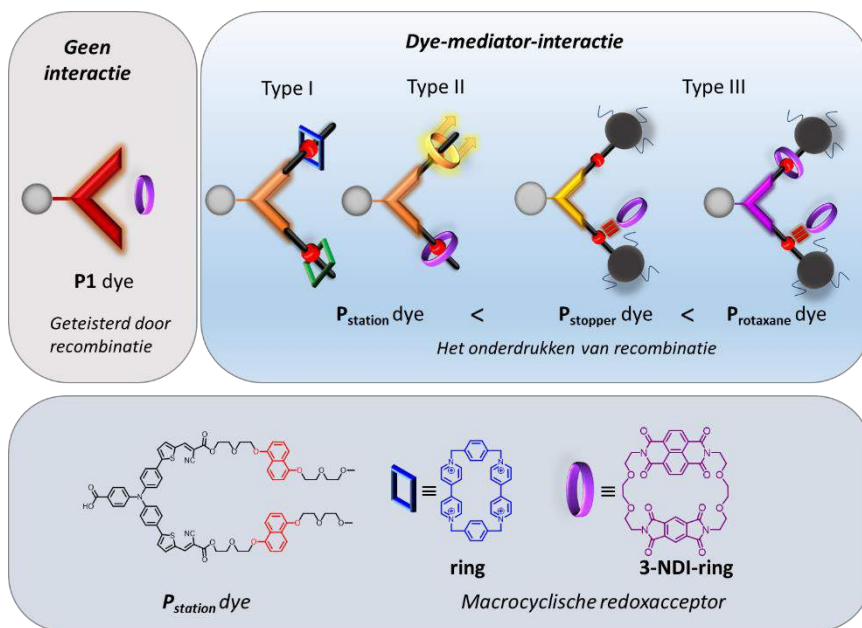


Figuur 4. Schematische weergave van de pseudorotaxaanstrategie om elektronrecombinatie te voorkomen terwijl de voorwaartse elektronoverdracht wordt gestimuleerd via preorganisatie van de redox bemiddelaar aan het kleurstofmolecuul (1). Na elektronoverdracht wordt de gereduceerde ring vervangen voor een neutrale ring (2).

In hoofdstuk 5 wordt de eerste generatie moleculaire machines in zonnecellen beschreven. Hierbij wordt de rol van macrocyclische elektronacceptor vervuld door het tetracationische cyclophaan-cyclobis(paraquat-p-phenyleen) (**ring⁴⁺/ring³⁺**). Deze zonnecel bestaat uit de kleurstof **P_{STATION}** die twee **DNP**-armen bevat om de ring te kunnen binden om zo het pseudorotaxaan te vormen. De bindingsaffiniteit voor de **ring⁴⁺** met de armen is hoog, terwijl deze juist laag is voor de gereduceerde **ring³⁺**. De zonnecellen met ingebouwde moleculaire machines laten een tienvoudige toename in stroom zien in vergelijking met analoge zonnecellen die geen moleculaire machines bevatten. Hoewel dit systeem nog gelimiteerd is in termen van efficiëntie, laat dit hoofdstuk wel zien dat moleculaire machines inderdaad voor verbetering zorgen door ladingsscheiding te faciliteren.

Vervolgens wordt in hoofdstuk 6 de tweede generatie moleculaire machines beschreven voor de verbetering van zonnecellen. Deze moleculaire machine bestaat uit een neutrale macrocyclische elektronacceptor gebaseerd op een naphthaleen diimide ring (**3-NDI-ring**). Deze nieuwe ring vormt ook pseudorotaxanen met **P_{STATION}**, maar heeft wel een lagere bindingsaffiniteit dan de **ring⁴⁺** beschreven in hoofdstuk 5. Elektronoverdracht van de kleurstof naar de gebonden elektronacceptor zorgt voor het lanceren van de gereduceerde ring. Zonnecellen met dit type moleculaire machine hebben een vijf keer hogere efficiëntie dan analoge zonnecellen zonder ingebouwde ringenwerper. De preorganisatie van de elektronacceptor en de afstoting van de gereduceerde vorm zorgen voor een ladingsscheiding in het systeem die de elektron-recombinatie voorkomt. Op die manier wordt de hogere efficiëntie bewerkstelligd.

Tot slot wordt er in hoofdstuk 7 onderzocht wat de invloed is van een elektronacceptor die niet gelanceerd wordt, maar permanent gebonden is aan het kleurstofmolecuul. In dit geval is de elektronacceptor onderdeel van een rotaxaan in plaats van een pseudorotaxaan. Dit rotaxaansysteem is gebaseerd op de natuur waar ook een chinon permanent gebonden is, terwijl het tweede chinon uitgewisseld kan worden na reductie. Het rotaxaan-gebaseerde systeem werkt beter dan de referentie waar de elektronacceptor niet permanent gebonden is. Verdere analyse laat zien dat de verbeterde efficiëntie bewerkstelligd wordt door de lange ladingsscheiding. In dit systeem is de elektronrecombinatie zo ver teruggedrongen dat dit systeem slechts gelimiteerd is door trage diffusie van de elektronacceptor.



Figuur 5. Overzicht van de drie verschillende moleculaire machines die elektronrecombinatie tegengaan die ontwikkeld zijn in deze thesis.

In beide delen van deze thesis staat de kracht van de supramoleculaire binding centraal door inzicht te creëren in de onderliggende concepten en de mogelijke toepassingen voor niet-covalente chemie

In deel A worden twee voorbeelden besproken om het formatiepad te beïnvloeden voor niet-covalente zelf

assemblage door gebruik te maken van de pseudorotaxaanaanpak. De eerste aanpak draait om een supramoleculair gebaseerde katalysator in de vorm van een ring om de zelfassemblage te begeleiden door de formatie van pseudorotaxanen. In de tweede aanpak zorgt de ring ervoor dat er geen willekeurig mengsel wordt gevormd van nanokooien, maar dat er voorkeur is voor bepaalde nanokooien via zelforganisatie.

In deel B wordt aangetoond dat foto-elektrochemische cellen beter werken als de componenten georganiseerd zijn op een bepaalde manier om elektronoverdracht te stimuleren. In totaal zijn er drie verschillende type moleculaire machines ontworpen en toegepast om de elektronrecombinatie aan te pakken in foto-elektrochemische cellen, zoals geïllustreerd is in Figuur 5.

In deze thesis staat het pseudorotaxaan centraal als middel voor supramoleculaire organisatie. Wij hopen met dit werk anderen te inspireren om nieuwe reagentia te ontwerpen voor niet-covalente synthese, door te bestuderen hoe de kinetiek en thermodynamica van zelfassemblage te controleren is, bijvoorbeeld met supramoleculaire katalysatoren. Wij denken dat deze aanpak tot vele nieuwe, interessante structuren en materialen kan leiden. Door niet-covalente chemie verder te ontwikkelen tot programmeerbare zelforganisatie voor het maken van complexe structuren, wordt de weg vrijgemaakt voor de volgende generatie “slimme materialen” van de toekomst.

Tot slot hopen wij dat het concept van supramoleculair gestimuleerde elektronoverdracht aanmoedigt tot het verder integreren van moleculaire machines in foto-elektrochemische cellen. Terwijl elektronrecombinatie is teruggedreven tot een minimum wordt de cel gelimiteerd door trage diffusie van de elektronacceptoren. De volgende generatie zonnecellen moeten deze diffusielimitatie aanpakken om de efficiëntie verder te bevorderen. Verdere verbetering van de halfgeleider gecombineerd met de nieuwe generatie moleculaire machines zal kunnen leiden tot een recordefficiëntie. De logische vervolgstap is om de machine-gedreven zonnecel te koppelen aan een foto-elektrochemische reactie. Dit zou een krachtige toevoeging zijn aan het onderzoeksveld van kunstmatige fotosynthese. Door supramoleculaire organisatie te combineren met moleculaire machines en door deze te koppelen aan fotokatalytische reacties kan er een ultieme uitvoering van kunstmatige fotosynthese bereikt worden. Met de natuur als inspiratiebron is de uiterste vorm van het kunstmatig blad binnen handbereik.