

University of Groningen

Exploiting molecular machines on surfaces

Mendoza, Sandra M

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:

2007

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

Citation for published version (APA):

Mendoza, S. M. (2007). *Exploiting molecular machines on surfaces*. 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

Nanowetenschap en -technologie zijn nieuwe vakgebieden die zich richten op het bestuderen en beheersen van materie op nanometerschaal. Een van de belangrijkste uitdagingen is daarbij het manipuleren van individuele atomen of moleculen om zo instrumentjes of machientjes met afmetingen van slechts enkele nanometers in elkaar te zetten die taken uit kunnen voeren waarvan de resultaten op macroscopische schaal waarneembaar zijn. Instrumenten of machines die enkele nanometers groot zijn kunnen net zo gedefinieerd worden als hun macroscopische tegenhangers. Een “moleculair instrument” is opgebouwd uit een beperkt aantal moleculaire componenten en is ontworpen om een bepaalde functie te hebben. Een “moleculaire machine” is een bijzonder soort moleculair instrument met bewegende delen die hun onderlinge posities aan kunnen passen in reactie op stimuli van buitenaf en daarmee een taak kunnen uitvoeren.

In dit proefschrift beschrijven we een aantal synthetische moleculen dat geschikt lijkt voor de ontwikkeling van moleculaire instrumenten, namelijk rotaxanen en van dithienyletheen afgeleide schakelaars. Rotaxanen zijn moleculaire “rammelaars” of pendelmoleculen die bestaan uit een of meer macrocyclische structuren die om een streng heen zitten en daar niet af kunnen doordat er aan beide uiteinden een grote stopper zit. De macrocyclische structuur kan langs de streng heen en weer pendelen. Dit leidt tot translatie- of positie-isomerie, die het mogelijk maakt om macroscopische eigenschappen te veranderen door de ringen op moleculair niveau gecontroleerd heen en weer te laten bewegen. Van dithienyletheen afgeleide moleculen daarentegen zijn stabiel in twee verschillende configuraties, die bekend staan als de open en gesloten vorm. Het is mogelijk om tussen deze twee vormen, die zeer verschillende elektronische eigenschappen hebben, te schakelen door ze met licht van een bepaalde golflengte te bestralen. Zowel rotaxanen als dithienylethenen zijn uitgebreid onderzocht in oplossing. De verwachting is echter dat ze voor de meeste nanotechnologische toepassingen geïntegreerd moeten worden in vaste stoffen om als bouwstenen voor functionele materialen te kunnen dienen die selectief aanspreekbaar zijn. In dit proefschrift is een aanpak gevolgd waarbij deze moleculen op een oppervlak geïmmobiliseerd worden, om ze te kunnen bestuderen in de vorm van monolagen of als dunne films.

Preparaten met een laag rotaxanen of dithienylethenen op een metaal-ondergrond kunnen met verschillende methoden gemaakt worden. Drie daarvan zijn bij dit project gebruikt, te weten: sublimatie in ultrahoog vacuüm, hechting van moleculen in oplossing aan een uit zichzelf gevormde monolaag van alkaanthiolen en depositie van een dunne film van de moleculen uit een oplossing in een verdampend vluchtig oplosmiddel. De eerstgenoemde methode leverde multi- of monolagen op, de tweede een volledige of gedeeltelijke monolaag en de laatste een amorfe film met variable dikte. Als metaal-ondergrond werd goud of zilver gebruikt. Verschillende materialen werden daarbij gebruikt als drager voor de goudondergrond. De keuze van het dragermateriaal (mica, glas of silicium) hing af van de eisen die de in dit onderzoek gebruikte experimentele technieken aan een drager stellen. De aldus gemaakte preparaten werden voornamelijk onderzocht met Röntgen-fotoëmissiespectroscopie (in het Engels: X-ray photoelectron spectroscopy, XPS), rastertunnelmicroscopie (scanning tunneling microscopy, STM) en contacthoekmetingen. (Zie Appendices A en B voor een beschrijving van deze technieken.)

Er is nog niet veel onderzoek verricht naar fotochrome moleculaire schakelaars zoals dithienyletheen-derivaten op oppervlakken. Er is dan ook weinig bekend over hun schakelgedrag op metaal-substraten. Hoofdstuk 3 beschrijft hoe XPS gebruikt kan worden om de open en gesloten vormen van een dithienyletheen-schakelaar van elkaar te onderscheiden als dit materiaal in de vorm van een dunne laag op een goud-substraat is aangebracht. Ook is aangetoond dat het omschakelen van dithienyletheen in contact met een Au(111)-oppervlak niet alleen de open vorm oplevert (zoals bij moleculen die zich niet op een oppervlak bevinden) maar ook leidt tot chemisorptie van deze moleculen. Door te onderzoeken of deze moleculen ook uit zichzelf een monolaag vormen op een Au(111) oppervlak werd vastgesteld dat er daadwerkelijk sprake is van chemisorptie. Stabiliteitstests met Röntgenbestraling, zoals die gebruikt wordt bij XPS, toonden bovendien aan dat dit soort bestraling niet leidt tot het omschakelen van het dithienyletheen.

Fumaramide-[2]rotaxaan heeft voor een rotaxaan zo ongeveer de eenvoudigste denkbare chemische structuur. Karakterisatie van deze eenvoudige verbinding op een oppervlak is essentieel voor een goed begrip van spectroscopische informatie in het geval van complexere rotaxanen voorzien van functionele groepen die nuttig zijn bij de ontwikkeling geavanceerde materialen. Het onderzoek naar dit materiaal in vaste toestand bevindt zich echter nog in een pril stadium. Wij hebben daarom de kiemvorming en groei van dunne lagen van fumaramide-[2]rotaxaan op Ag(111) en Au(111)-oppervlakken onderzocht. Hoofdstuk 4 biedt experimenteel bewijs dat betrekkelijk goed geordende dunne lagen van fumaramide-[2]rotaxaan

gevormd kunnen worden op dit soort oppervlakken door middel van sublimatie in een ultrahoog vacuüm. De eerste laag rotaxanen bindt daarbij aan het goud- of zilveroppervlak door chemisorptie met een aantal van hun carbonylgroepen. Onze experimentele gegevens doen bovendien vermoeden dat er in deze eerste laag sprake is van deformatie van de rotaxanen, in overeenstemming met moleculaire-mechanicaberekeningen.

Rotaxanen zijn chemisch zeer veelzijdig. Daardoor is het mogelijk de synthese van rotaxanen te modifieren en zo een heel scala aan rotaxanen met bijzondere eigenschappen te vormen. Tetrafluorosuccinamide-[2]rotaxane is daarvan een voorbeeld. Deze lichtgevoelige verbinding kan schakelen tussen twee pendel-isomeren, één meer hydrofobe en één meer hydrofiele. Dit is mogelijk door de foto-isomerisatie van een fumaramide bindingsplaats in de centrale streng tot een maleamide. Dit zet de macrocyclische ring aan om te bewegen en zo een fluoroalkaan-segment in de streng bloot te leggen of juist af te schermen. De uiteindelijke bedoeling van dit project is om te onderzoeken of dit rotaxaan gebruikt kan worden om, gehecht aan een substraat, de bevochtigingseigenschappen van een oppervlak gecontroleerd te veranderen. Een partiële monolaag van tetrafluorosuccinamide-[2]rotaxaan kon worden gemaakt door deze verbinding te laten hechten aan een uit zichzelf gevormde monolaag van alkaanthiolen met een zure eindgroep. Alvorens het oppervlakte-gedrag van de rotaxanen te bestuderen, werden eerst deze zelfvormende monolagen (van zuurgetermineerde alkaanthiolen) in detail onderzocht. Dit is beschreven in hoofdstuk 5.

Alkaanthiolen met een carbonzuur als eindgroep zijn ook meer in het algemeen interessant, omdat ze met veel functionele groepen sterke interacties vertonen of kunnen reageren, zoals met the pyridinegroepen in tetrafluorosuccinamide-[2]rotaxane. In de literatuur worden er echter uiteenlopende resultaten gemeld met betrekking tot de preciese morfologie van zelfvormende monolagen van dit soort moleculen. Onze experimenten tonen dat 11-mercaptoundecaanzuur en 16-mercaptohexadecaanzuur op een Au(111) oppervlak geordende monolagen vormen met een vergelijkbare structuur als methylgetermineerde alkaanthiolen van overeenkomstige lengte. Uit de combinatie van resultaten van rastertunnelmicroscopie, Röntgen-fotoëmissie spectroscopie en contacthoekmetingen ontstaat een zeer consistent beeld dat de opvatting ondersteunt dat zuurgetermineerde alkaanthiolen op Au(111) een dichtgepakte monolaag vormen waarin de alkylketens volledig gestrekt zijn en de zuurgroepen weg van het oppervlak wijzen.

In hoofdstuk 6 wordt aangetoond dat de collectieve werking van een partiële monolaag van pendelmoleculen (tetrafluorosuccinamide-[2]rotaxanen) gebruikt kan worden om de beweging van druppeltjes van enige microliters aan te drijven, zelfs tegen een helling van 12° op. Het gericht verplaatsen van vloeistoffen over millimeters afstand op zo'n oppervlak zonder verdere structuren kon worden bewerkstelligd door gebruik te maken van de hierboven beschreven foto-isomerisatie van de rotaxanen. Dit soort lichtgeïnduceerde veranderingen in de bevochtigbaarheid van oppervlakken zou het mogelijk moeten maken om chemische reacties uit te voeren op microliterschaal, door losse druppeltjes met verschillende reactanten bij elkaar te brengen. Transport van vloeistofdruppeltjes op microliterschaal op oppervlakken is waarschijnlijk ook bruikbaar om reagentia te manipuleren in "lab-op-een-chip"-achtige toepassingen, omdat het in vergelijking met voorgevormde microreactoren en reeds beschikbare "lab-op-een-chip"-instrumenten minder problemen op zou moeten leveren met betrekking tot diffusie en oppervlakte-adsorptie.

Ten besluit mag worden vastgesteld dat het in dit proefschrift gestelde doel bereikt is. Om te beginnen heeft de fundamentele karakterisatie van de onderzochte schakelmolecuul- en rotaxaansystemen geleid tot een beter begrip van hun gedrag op oppervlakken, hun verwerkbaarheid in mono- en multilagen en films en de bijbehorende kiemvormings- en groei-eigenschappen, hun ordening en oriëntatie op oppervlakken, hun interacties als moleculen onderling en met oppervlakken en hun pendel- en schakelgedrag. Tenslotte hebben we een systeem ontworpen waarin op basis van collectief pendelende rotaxanen de macroscopische eigenschappen van een oppervlak aangepast kunnen worden om daarmee vloeistoftransport te bewerkstelligen. Zo'n systeem mag worden beschouwd als een moleculaire machine.