

University of Groningen

Advanced molecular devices based on light-driven molecular motors

Chen, Jiawen

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):

Chen, J. (2015). *Advanced molecular devices based on light-driven molecular motors*. [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

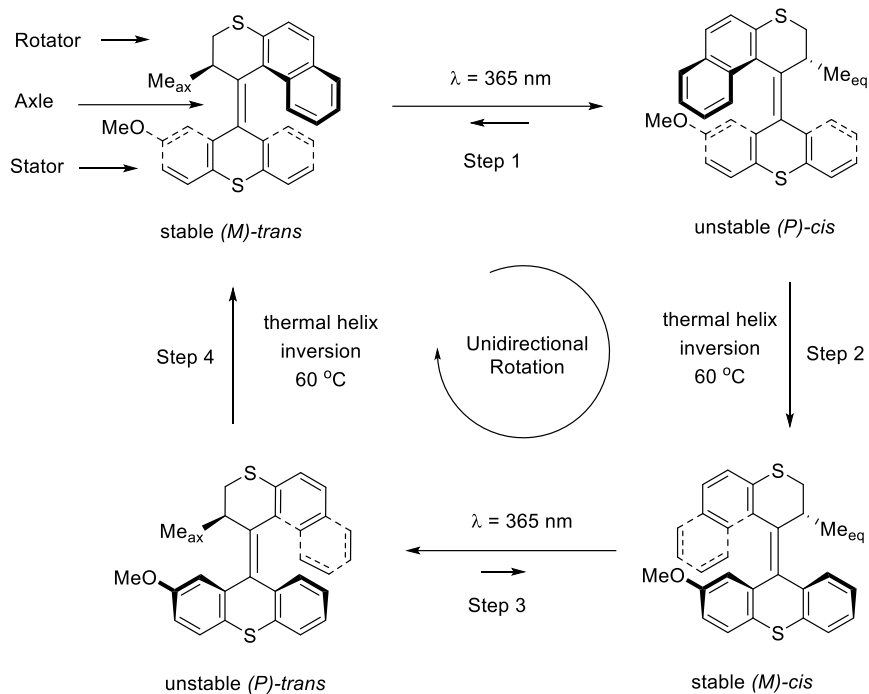
If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

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

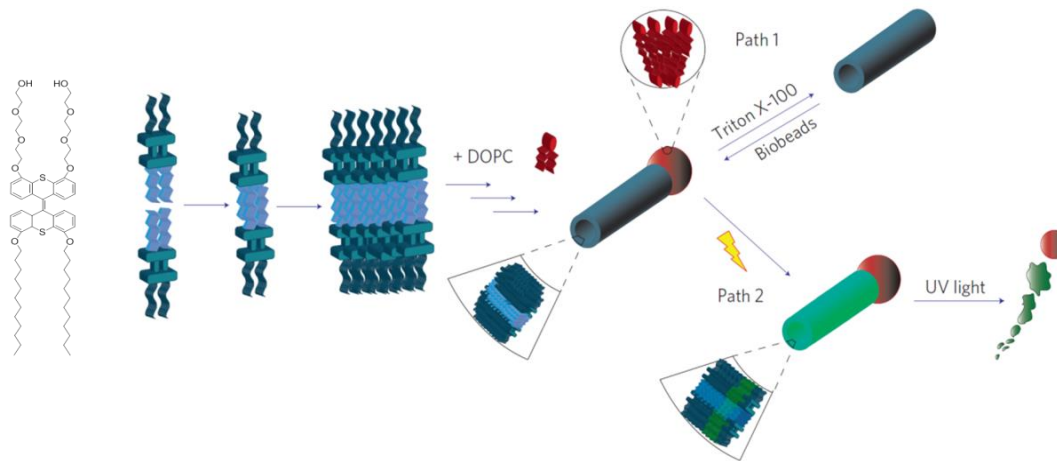
De natuur geeft uitstekende voorbeelden over hoe je beweging op moleculair niveau kan controleren. De meeste moleculaire machines en motors zijn in staat om belangrijke biologische processen met hoge efficiency en nauwkeurige controle te laten werken. Deze fascinerende natuurlijke moleculaire machines en apparaten zijn daarom belangrijke bronnen van inspiratie voor de nanotechnologie. Een belangrijke uitdaging in de nanotechnologie is om een kunstmatig systeem te bouwen dat kan functioneren met externe stimuli en werk kan uitvoeren op moleculair niveau.

Vele pogingen zijn gedaan om dit probleem aan te pakken in de afgelopen decennia. Directe toepassing van biologische motoren voor gebruik in de biotechnologie is één benadering. De beperkende voorwaarden voor het gebruik van biologische motoren *ex vivo* leidt echter tot de ontwikkeling van synthetische moleculaire rotors en motoren die werken onder externe stimuli in uiteenlopende omstandigheden. Hoofdstuk 1 geeft een kort overzicht van enkele kenmerkende moleculaire rotors en motoren. Onder deze moleculaire rotors en motoren zijn de moleculaire motoren op basis van sterisch gehinderde alkenen uniek, omdat ze een zich herhalende unidirectionele draaiende beweging kunnen ondergaan (schema 1). De unidirectionele rotatie rond de centrale dubbele binding (de rotatieas) wordt bereikt door twee fotochemische isomerisatie stappen die energiekosten (Schema 1, stap 1,3), elk gevolgd door een energetisch verlagende thermische helix inversie stap (Schema 1, stap 2, 4). Het doel van dit proefschrift is om door licht-aangedreven moleculaire motoren toe te passen als instrument om moleculaire beweging te controleren en geavanceerde dynamische functionele systemen te bouwen.



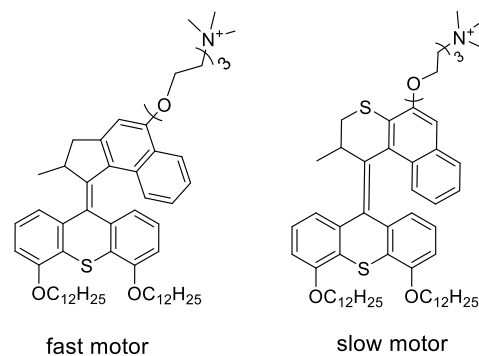
Schema 1. Unidirectionele rotatie van een door licht-aangedreven moleculaire motor.

Hoofdstuk 2 beschrijft een foto-responsief amfifiel gebaseerd op een sterisch gehinderd alkeen. Het amfifiel is in staat om zelf-assemblage te geven in water met DOPC tot vorming van micrometer lange en vormvaste, door vesicle end-capped, nanobuisjes. Het end-capped vesicle kan reversibel worden verwijderd en opnieuw aangebracht zonder dat de buisvormige structuur wordt aangetast. De aanwezigheid van een met licht schakelbare en fluorescerende kern in de amfifiele moleculen maakt snel en goed gecontroleerde demontage van de nanobuizen mogelijk door middel van bestraling en verschillende demontage processen worden waargenomen in real-time via fluorescentie microscopie.



Figuur 1. Zelf-assemblage van een foto-responsief amfifiel.

Hoofdstuk 3 richt zich op de ontwikkeling van een nieuw, op licht reagerend, zelf-geassembleerde nanobuis op basis van amfifiele met licht aangedreven moleculaire motoren. Twee moleculaire motoren met verschillende rotatiesnelheden werden ontworpen en gesynthetiseerd. Beide motoren kunnen zelf-assembleren tot verschillende nanobuizen in water in de aanwezigheid van DOPC. De langzame motor is in staat om de morfologie van de zelf-geassembleerde structuren te schakelen tussen end-capped nanobuizen en vesicles door middel van bestraling of verwarming.



Figuur 2. Twee amfifiele met licht aangedreven moleculaire motoren.

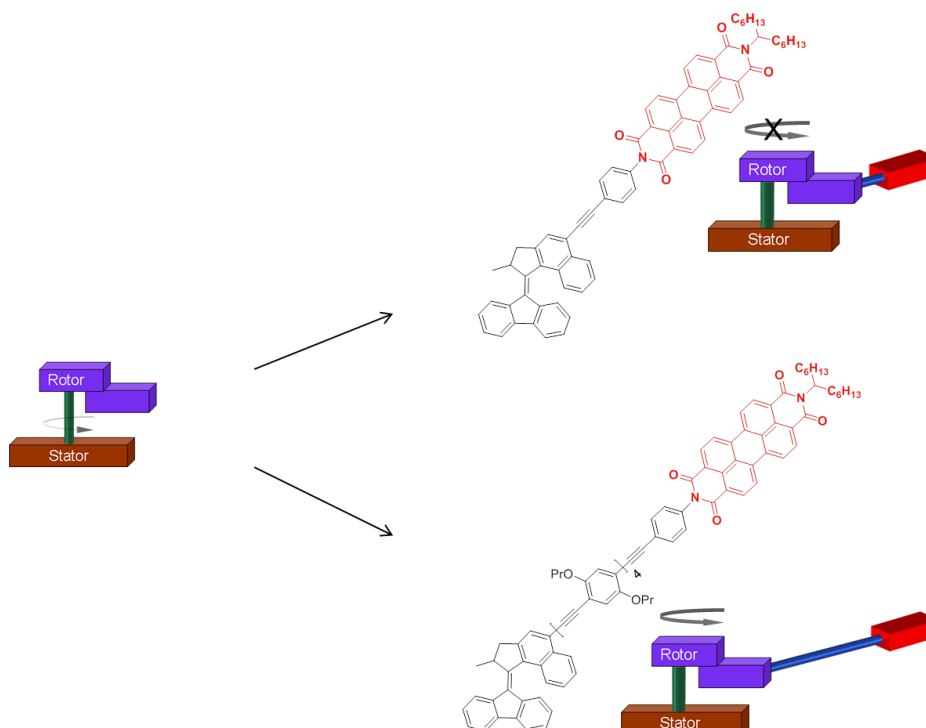
In hoofdstuk 4 van dit proefschrift is een reeks eerste generatie licht-aangedreven moleculaire motoren met starre substituenten van verschillende lengte gesynthetiseerd om dienst te doen als 'moleculaire roerstaafjes' (figuur 3). Het toerental wordt beïnvloed door de stijfheid van de substituenten en de lengte van de starre substituenten. De verschillen in snelheid worden bepaald door entropie-effecten. Het effect van de viscositeit van het oplosmiddel is het meest

uitgesproken bij lange starre substituenten. De α waarden gevonden via het *free volume* model, ondersteund door DFT berekeningen, laten zien dat gedurende het rotatie proces van de motor, als de starre substituent langer wordt, een toegenomen herrangschikking van het volume vereist is die leidt tot een verhoogde oplosmiddelverplaatsing en vertraging van de motor.



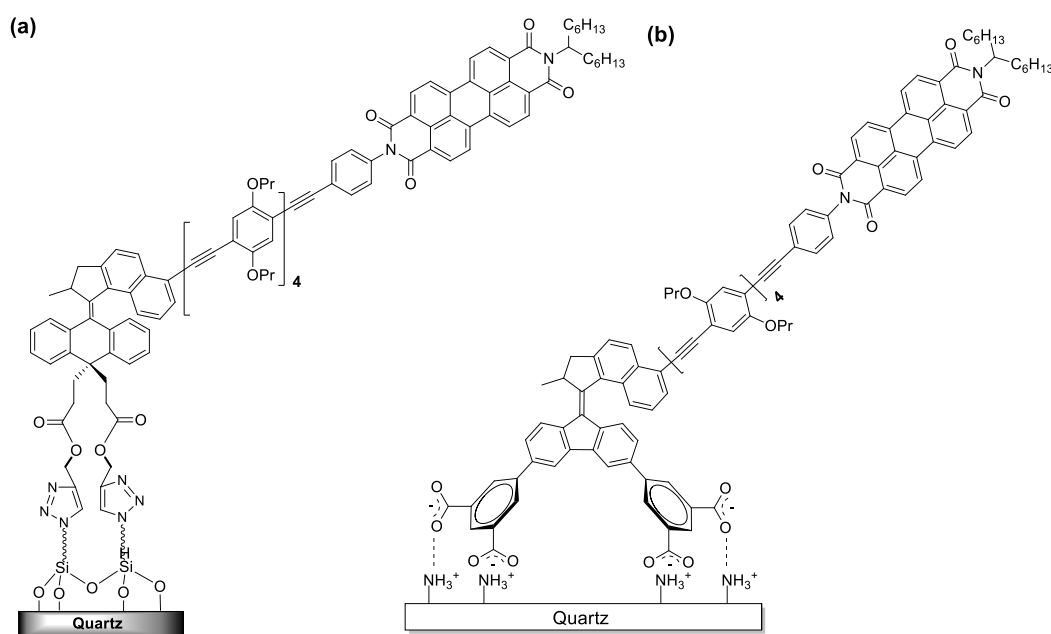
Figuur 3. 'Moleculaire roerder' afgeleid van een eerste generatie licht-aangedreven moleculaire motor.

Hoofdstuk 5-7 richten zich voornamelijk op de ontwikkeling van een vergaand gefunctionaliseerd systeem dat directe visualisatie van de draai beweging van een door licht aangedreven moleculaire motor op een oppervlak mogelijk maakt. Hoofdstuk 5 beschrijft het ontwerp en de vereiste componenten van het systeem. Perylene bisimide (PBI) is gekozen als de fluorescentie-tag voor visualisatie. Experimentele gegevens tonen aan dat de rotatiebeweging van een motor volledig kan worden behouden wanneer deze is verbonden met een PBI groep via een starre tetrameer linker (figuur 4).



Figuur 4. Interacties tussen PBI groep en moleculaire motoren.

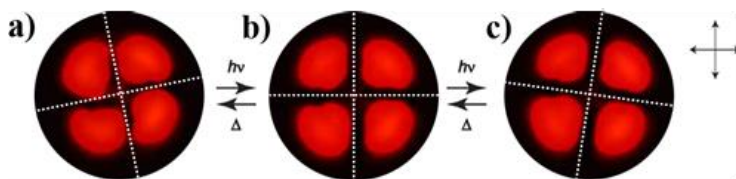
Hoofdstuk 6 gaat in op de synthese en de oppervlaktebevestiging van een gefunctionaliseerde licht-aangedreven roterende moleculaire motor (figuur 5a). Deze motor wordt verkregen via een 34-staps synthese. Door incorporatie van acetyleen een heden in de structuur kan de motor worden geënt op azide gemodificeerd kwarts door middel van een "click" 1,3-dipolaire cycloadditie reactie. Hoofdstuk 7 beschrijft een eenvoudige montage van moleculaire motoren op kwarts via niet-covalente bindingen. De tetra-zuur-gefunctionaliseerde motor is gebonden aan een met amine bekleed kwarts oppervlak zonder voorafgaande activering van de zuurgroepen (figuur 5b). Beide motoren in schema 3 zijn uitgerust met een PBI-eenheid, die studie van hun oriëntatie op oppervlakken met single-moleculair defocused wide-field fluorescentiemicroscopie mogelijk maakt. Beide motoren tonen de verwachte polaire hoeken, hetgeen de juiste oriëntaties op oppervlakken suggereert.



Figuur 5. Moleculair motoren op oppervlakken.

In het laatste hoofdstuk van dit proefschrift wordt een diepgaand onderzoek over de licht-gecontroleerde vorming van chirale structuren in sessile druppeltjes van cholesterische vloeibare kristallen beschreven. Door doping van de vloeibare kristallen met moleculaire foto-schakelaars kunnen zowel optisch als structurele overgangen reversibel worden geactiveerd door licht (figuur 6). Bovendien, afhankelijk van de oorspronkelijke begrenzingstoestand van de cholesterische

helix kan de expressie van chiraliteit aan en uitgeschakeld worden door middel van een wisselwerking tussen microscopische en geometrische beperkingen.



Figuur 6. Foto-gecontroleerde modificatie van optische activiteit in een druppel.

Over het algemeen draagt het werk in dit proefschrift bij aan de ontwikkeling van geavanceerde moleculaire apparaten op basis van door licht aangedreven moleculaire motoren. Verschillende multi-component systemen zijn ontworpen en gesynthetiseerd. Verschillende spectroscopische technieken worden gebruikt om aan te tonen dat moleculaire beweging gecontroleerd kan worden op moleculair niveau. Het inzicht en de kennis opgedaan zal een belangrijke leidraad geven voor het benutten van de gecontroleerde moleculaire beweging voor het uitvoeren van werk op nanoschaal en het bouwen van meer geavanceerde functionele systemen.