

Pakkende verbindingen

Citation for published version (APA):

Sijbesma, R. P. (2007). *Pakkende verbindingen: zelf-organiserende moleculen voor functionele materialen*. Technische Universiteit Eindhoven.

Document status and date:

Gepubliceerd: 01/01/2007

Document Version:

Uitgevers PDF, ook bekend als Version of Record

Please check the document version of this publication:

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

www.tue.nl/taverne

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

openaccess@tue.nl

providing details and we will investigate your claim.

TU/e

technische universiteit eindhoven

Intreerede
23 februari 2007

prof.dr. Rint Sijbesma

pakkende verbindingen

zelf-organiserende moleculen
voor functionele materialen

/ faculteit scheikundige technologie

Intreerede

Uitgesproken op 23 februari 2007
aan de Technische Universiteit Eindhoven

pakkende verbindingen

zelf-organiserende moleculen voor functionele materialen

prof.dr. Rint Sijbesma



Inleiding

Kunnen moleculen gebruikt worden als bouwstenen om functionele structuren te maken van meerdere nanometers groot? Kun je een geordend bouwwerk van moleculen maken door bouwstenen te gebruiken die precies op elkaar passen, op dezelfde wijze als bouwstenen voor een brug, een huis of een apparaat?

Dergelijke vragen houden mij al ruim twintig jaar bezig, vanaf het moment dat ik in 1984 als scheikundestudent gegrepen werd door het idee synthetische enzymen te maken en besloot om daaraan een research-project te doen bij prof.dr. Roeland Nolte, toen nog docent in Utrecht. Het namaken van een werkend enzym was toen misschien te hoog gegrepen, maar het thema heeft me gepakt en nooit meer losgelaten, en het heeft me via Utrecht en Nijmegen hier op deze plaats gebracht.

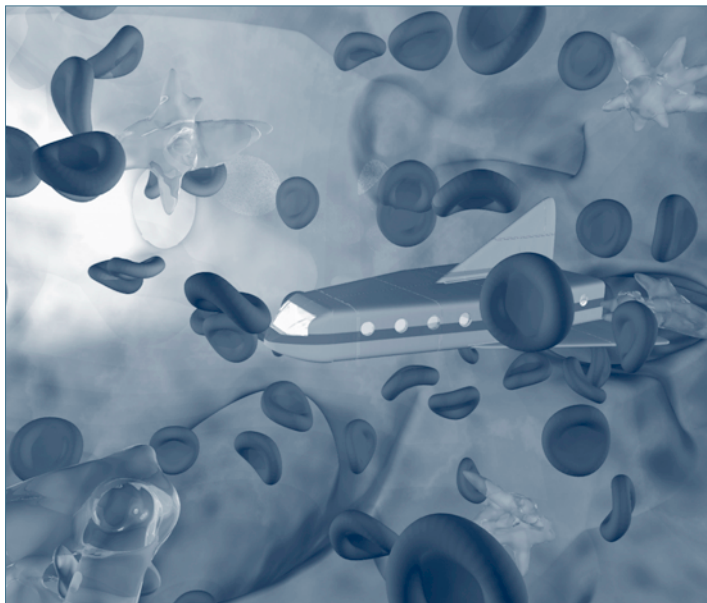
De vraag in hoeverre moleculen als ruimtelijke objecten voorgesteld kunnen worden, analoog aan objecten die met het blote oog zichtbaar zijn, is triviaal noch simpel. Het is een in de scheikunde steeds wederkerend thema, en enkele van de sleutelontwikkelingen in het vakgebied hebben betrekking op deze vraag.

In de tweede helft van de negentiende eeuw stelde Van 't Hoff koolstofverbindingen voor als tetraëders om het bestaan van isomeren met verschillende optische activiteit te verklaren. Veel van zijn tijdgenoten vonden echter dat de analogie met de wereld van de tastbare objecten te ver doorgevoerd werd. Van later in die eeuw, uit 1894 om precies te zijn, dateert de 'sleutel-slot' analogie van Emil Fischer waarmee hij de hoge selectiviteit van enzymen trachtte te verklaren.

Het succes van deze twee beroemde wetenschappers laat zien dat moleculen zich tot op zekere hoogte inderdaad gedragen als gewone voorwerpen.

Vanzelfsprekend is het echter zeker niet dat je straffeloos van de ene lengteschaal naar de andere kunt springen om fenomenen te verklaren. In een groot aantal opzichten is de wereld waarin we leven namelijk sterk schaalafhankelijk. Een vlo, vergroot tot de afmetingen van een olifant, zou onder zijn eigen gewicht bezwijken, en de duikboot in de bloedbaan uit de science fiction film 'Fantastic Voyage' zou snel schipbreuk lijden door de Brownse beweging.

Scène uit de science fiction film 'Fantastic Voyage' (1966): Een verkleinde onderzeeër in de bloedbaan. (Copyright 1999; David Morgan-Mar.)



figuur 1

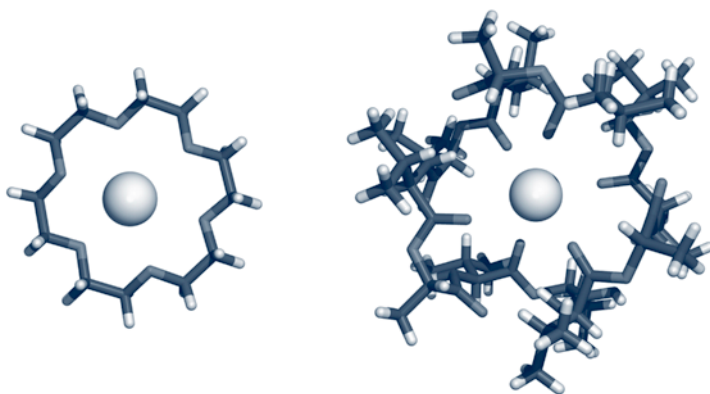
Bouwen op moleculaire schaal kent beperkingen die de macroscopische wereld niet kent; zo is het niet mogelijk gebruik maken van de zwaartekracht of van capillaire werking om voorwerpen elkaar aan te laten trekken.

Ondanks die beperkingen wil ik u de komende drie kwartier meenemen op een 'Fantastic Voyage' naar de wereld van moleculen en de vraag: 'hoe te bouwen op nanometerschaal' als leidraad gebruiken om mijn plannen op het gebied van de zelf-organisatie van moleculen en macromoleculen te bespreken. Ik hoop te laten zien dat de analogie met macroscopische voorwerpen verrassend vaak bruikbaar is en dat op moleculaire schaal soms zelfs meer mogelijk is dan in de wereld van macroscopische objecten. In de nanowereld is het niet alleen mogelijk om werkende objecten en materialen te maken (assembleren), het is zelfs mogelijk om de moleculen zichzelf te laten organiseren!

Geschiedenis

Het fascineert chemici al meer dan een eeuw dat in de natuur veel processen gestuurd worden door specifieke interacties tussen moleculen die elkaar kunnen 'herkennen' doordat ze complementair zijn van vorm en van elektronenverdeling. Een jaar of veertig geleden begonnen organisch scheikundigen zich af te vragen of dergelijke 'moleculaire herkenning' nagebootst kon worden met in het laboratorium gemaakte moleculen. Het onderzoeksgebied dat hieruit voortgekomen is, de supramoleculaire chemie, is tegenwoordig een belangrijke en veel beoefende discipline. De pioniers in dit vakgebied, met name Pedersen, Lehn en Cram^[1], begonnen met het maken van nieuwe ringvormige verbindingen, die door hun vorm en elektronenverdeling uitstekend geschikt waren om natrium-, kalium- en ammoniumionen te binden. Er is perfecte complementariteit tussen de *gast* (een bolvormig deeltje) en de *gastheer* (een ring met de juiste afmetingen om het ion te binden).

Kroonether met gebonden kaliumion en het kalium complex van het antibioticum Valinomycine.



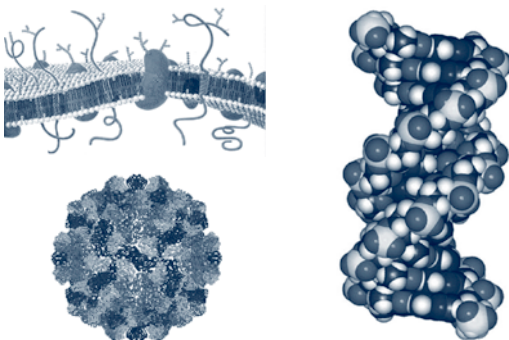
figuur 2

Deze ontwikkeling viel vrijwel samen met de ontdekking dat in de natuur ook cyclische verbindingen bestaan die ionen binden en die een belangrijke rol spelen als antibiotica. Dit soort parallele ontwikkelingen komt af en toe voor in de natuurwetenschap, maar regel is het niet: veel vaker vormen ontdekkingen van nieuwe organisatieprincipes in de natuur een inspiratiebron voor supramoleculaire chemici om nieuwe wegen in te slaan.

Nadat de pioniers in de supramoleculaire chemie de grondbeginselen hadden vastgelegd, is er een continue stroom van ideeën en concepten uit de natuur geweest die de richting van het onderzoek naar synthetische doelen heeft gestuurd.

Een van de belangrijkste ontwikkelingen in het vakgebied van de supramoleculaire chemie is het definiëren van zelfassemblage als onderzoeksprogramma. Gaat het in de moleculaire herkenning om paren van moleculen die door herkenning selectief interacties met elkaar aangaan, in de zelfassemblage zijn het meerdere (verschillende) moleculen, die zich spontaan ordenen. Dat is precies wat er gebeurt in de natuur waar kleine moleculen met een waterminnend en een watervezend deel zich spontaan ordenen tot de membranen die elke cel omsluiten. Ook het vormen van de dubbele helix van DNA is een prachtig voorbeeld van moleculaire zelfassemblage. Andere voorbeelden zijn functionele aggregaten van enzymen (enzymcomplexen) ontstaan door zelfassemblage, evenals virusdeeltjes die spontaan kunnen worden gevormd uit de losse componenten.

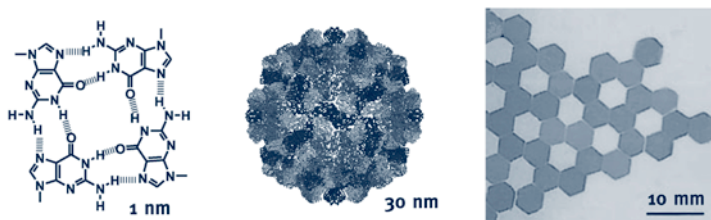
Voorbeelden van zelfassemblage uit de natuur; linksboven: fosfolipide membraan; linksonder: zelfgeassembleerd virus (TBSV); rechts: DNA.



figuur 3

Een dergelijke spontane ordening is de wensdroom van iedere chemicus die ooit tevergeefs heeft geprobeerd ingewikkelde functionele moleculen te synthetiseren. Zou het niet fantastisch zijn als dezelfde functie verricht zou kunnen worden door een aantal eenvoudig te maken moleculen die uit zichzelf aan elkaar klitten tot het functionele complex? Mijn naaste collega dr. Albert Schenning heeft dit wel eens vergeleken met het zich spontaan vormen van een stoel uit poten, rugleuning en zitting. Dit voorbeeld laat zien dat de analogie tussen processen op moleculaire schaal en die op macroscopische schaal niet perfect is, want op moleculaire schaal is zo iets zeker mogelijk – de voorbeelden uit de natuur laten dat al zien. Sterker nog, zelfassemblage is niet alleen belangrijk op moleculaire schaal, het wordt ook steeds meer toegepast in andere domeinen. George Whitesides, een gezaghebbend chemicus en een van de pioniers op dit gebied zegt daarover: “*There are now three ranges of sizes of components for which self-assembly is important: molecular, nanoscale, and meso- to macroscopic. The rules for self-assembly in each of these ranges are similar but not identical.*” [2]

Lengteschalen van
zelfassemblage.



figuur 4

De belangrijkste uitdagingen in dit veld zijn allereerst om uit te vinden welke zelfassemblageregels onafhankelijk van de afmeting van het systeem geldig zijn en welke beperkt zijn tot een enkel domein. Met deze kennis kunnen de grenzen tussen de domeinen opgezocht worden om uiteindelijk te komen tot een geïntegreerde aanpak van zelforganiserende systemen. De drijfveren om een dergelijke uitdaging op te pakken zijn sterk. Bij het onderzoeken van de principes van zelfassemblage leren we niet alleen beter hoe de natuur zijn werk doet, we ontwikkelen ook

inzichten om zelf op een efficiënte manier ordening te scheppen met moleculen om daarmee de functionaliteit te creëren die we willen hebben.

Het toepassingsgebied waar de verwachtingen van zelfassemblage het hoogst gespannen zijn, is bij het maken van kleine structuren die een door ons gewenste functie kunnen vervullen: de nanotechnologie. Naarmate de structuren kleiner worden, is het steeds lastiger om deze van bovenaf (met 'groot gereedschap') aan te brengen. De grenzen voor deze benadering worden bepaald door de afmetingen van het gereedschap. In de chipindustrie is dat gereedschap licht, waarvan de 'afmetingen' gedefinieerd zijn door de golflengte. De kleinste afmetingen die op industriële schaal gemaakt kunnen worden lijkt in de buurt van de 30 nanometer te liggen. De afmetingen van de meeste moleculen ligt in het gebied van 0.1 tot 1 nanometer. Daarmee zijn moleculen 'kleine bouwstenen', waarvan er veel moeten samenwerken om het gewenste resultaat te bereiken. Een voor de hand liggende methode om het verkrijgen van structuren van de gewenste grootte gemakkelijker te maken is het gebruik van grotere bouwstenen: macromoleculen. Het is duidelijk dat in Eindhoven 'polymer town' deze aanpak extra aandacht krijgt.

Pakkende moleculen

Het overkoepelende thema in mijn onderzoek is het ontwikkelen van nieuwe bouwstenen en concepten in de moleculaire zelforganisatie voor toepassing in functionele materialen. Daarbij is het essentieel de grenzen van het moleculaire domein op te zoeken om een brug te slaan naar grotere lengteschalen.

De term ‘functioneel’ is in dit ‘mission statement’ met opzet niet gespecificeerd, omdat het onderzoek primair gedreven wordt door het verlangen de principes van de zelfassemblage te leren gebruiken. Daarom kan de functie variëren van een mechanische eigenschap zoals sterkte of elasticiteit tot een nuttige morfologische eigenschap, bijvoorbeeld porositeit op nanometerschaal.

Wat betekent nu ‘het ontwikkelen van nieuwe bouwstenen en concepten’ in dit verband? Dat kan het beste aan de hand van het onderzoek van afgelopen jaren uitgelegd worden.

In deze periode heb ik samen met prof.dr. Bert Meijer veel onderzoek gedaan naar de zelfassemblage van moleculen tot lineaire polymeren. Het concept is simpel: als je een complex kunt maken door twee moleculen met elk één bindingsplaats aan elkaar te laten binden, kun je een polymeer maken door elk molecuul *twee* bindingsplaatsen te geven.

Dimeer van een monofunctioneel molecuul en polymeer van een bifunctioneel molecuul.



figuur 5

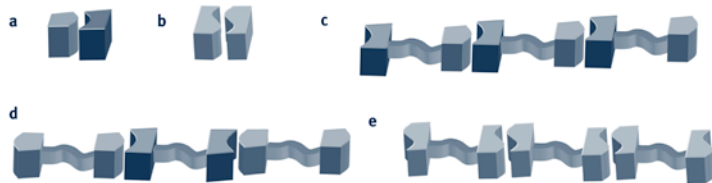
Ondanks de eenvoud van dit concept, zijn de consequenties ervan groot. Als je in staat bent om de binding tussen de monomeren sterk genoeg te maken, kun je heel lange ketens maken, met eigenschappen die ook van covalente polymeren bekend zijn: goede mechanische eigenschappen en verwerkbaarheid. In aanvulling daarop zullen de door zelfassemblage

verkregen polymeren geheel nieuwe eigenschappen en mogelijkheden hebben, omdat de binding tussen de monomeren *reversibel* is. Zo zullen de polymeren bij verwarmen uiteenvallen, en bij afkoelen spontaan weer gevormd worden. Ook oplosmiddelen kunnen een dergelijk effect hebben, doordat ze de reversibele binding tussen de moleculen verbreken. In oplossing zijn dan vrije monomeren aanwezig, die zich bij het verdampen van het oplosmiddel aaneenrijgen tot lange ketens.

Het is dus duidelijk dat de ontwikkeling van goed werkende supramoleculaire polymeren heel aantrekkelijk is, en ongeveer tien jaar geleden was dat een thema waar menig supramoleculair chemicus in geïnteresseerd was. Het knelpunt bij het ontwikkelen van het concept is echter het gegeven dat de lengte van de polymeren afhangt van de sterkte van de binding tussen de monomeren: om een lang polymeer met gunstige eigenschappen te krijgen moet de interactie tussen de bindingsplaatsen sterk zijn. Tegelijkertijd moet, om het systeem toepasbaar te maken, het maken van de moleculen zo eenvoudig mogelijk zijn. Het ontwikkelen van de bouwstenen die dit mogelijk maken vormt een goede illustratie van wat ik bedoel met 'het ontwikkelen van nieuwe bouwstenen en concepten'.

Voor dat ik bespreek hoe we ons systeem ontwikkeld hebben, is het goed om uit te leggen dat een supramoleculair polymeer op enkele fundamenteel verschillende manieren gemaakt kan worden: bij het gebruik van complementaire bindingsplaatsen kun je elk monomeer voorzien van twee verschillende bindingsplaatsen, of je kunt twee soorten monomeren maken, elk met twee dezelfde bindingsplaatsen. Een heel andere aanpak is het gebruik van bouwstenen met zelfcomplementaire bindingsplaatsen.

Complementaire (a) en zelfcomplementaire (b) bouwstenen. Polymeren op basis van complementaire (c,d) en zelfcomplementaire (e) bouwstenen.

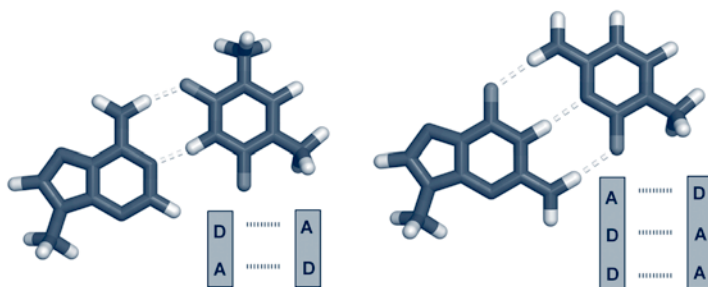


figuur 6

Bert Meijer had in zijn intrede in 1993 het belang vastgesteld van het bijeenbrengen van supramoleculaire en polymeerchemie. Het werken aan dit thema werd mijn belangrijkste onderzoeksactiviteit bij mijn komst als docent in zijn groep. De ironie wil dat we onze zinnen gezet hadden op het ontwikkelen van sterkere complementaire interacties om supramoleculaire polymeren te vormen, maar dat we uiteindelijk door een combinatie van toeval en bewust ontwerp belandden bij *zelf*-complementaire interacties.

De bouwstenen die we gebruiken zijn geïnspireerd op de natuur, en dan met name op het DNA, waarin verschillende bouwstenen worden gebruikt om door middel van meervoudige waterstofbruggen complementaire strengen aan elkaar te binden. Waterstofbruggen worden gekenmerkt door polariteit, met een donorkant (D) en een acceptorkant (A) en het principe van de complementariteit van de bindingsplaatsen (baseparen) van DNA kan dan ook in een heel simpel schema weergegeven worden.

Donor-Acceptor
weergave van meer-
voudige waterstof-
bruggen in DNA.



figuur 7

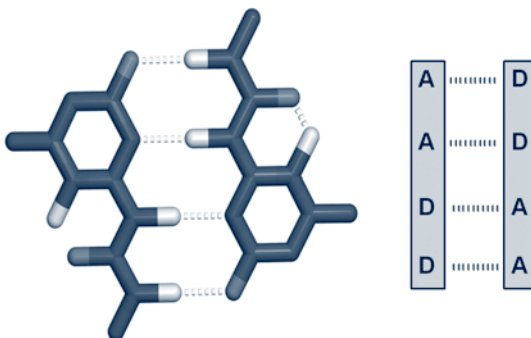
Waterstofbruggen zijn aantrekkelijke interacties om te gebruiken in zelf-assemblage, omdat ze een hoge mate van directionaliteit bezitten.

In tegenstelling tot wat het geval is bij interactie tussen ladingen, is het goed mogelijk paren te vormen in plaats van clusters. Als bouwstenen meerdere waterstofbruggen kunnen vormen, zoals in de baseparen van DNA, wordt de interactie ook redelijk sterk.

Nobelprijswinnaar Jean Marie-Lehn had in het begin van de jaren negentig enkele artikelen gepubliceerd over supramoleculaire polymeren[3]. Hij gebruikte bouwstenen die complementaire drievoudige waterstofbruggen

vormen en toonde aan dat deze gebruikt kunnen worden om supra-moleculaire polymeren te maken, waarvan de binding echter nog niet sterk genoeg was om ruime toepassing te krijgen. Wij probeerden daarom het ontwerp van zijn bouwstenen zodanig aan te passen dat de binding sterker zou worden. Tot onze teleurstelling bleek de binding in ons systeem nu juist zwakker te worden: het ontwerp deugde niet. De ongezochte vondst was nu dat een van deze componenten aan zichzelf bond (weliswaar zwak) door middel van *viervoudige* waterstofbruggen. Vanaf dat punt was het een kwestie van herontwerpen en optimaliseren om tot hele sterke zelfcomplementaire binding te komen met de bouwsteen *ureidopyrimidinon*, die hier is weergegeven.[4]

Ureidopyrimidinon (UPy), een zelfcomplementaire bouwsteen die via viervoudige waterstofbruggen dimeriseert.



figuur 8

Deze vondst illustreert een interessant aspect van het bedrijven van wetenschap: ‘in het wild’ bestaat wetenschappelijk onderzoek uit een combinatie van al dan niet rationele, juiste of onjuiste vooronderstellingen en invallen, toevallige vondsten en logisch denken, waarvan meestal alleen de laatste component in het proces-verbaal (de wetenschappelijke publicatie) is terug te vinden.

De ontwikkeling van deze bouwsteen met de lange naam, in de wandelgangen triomfantelijk tot ‘UPy’ afgekort, is essentieel geweest in het verwezenlijken van goed synthetiseerbare supramoleculaire polymeren, die voor het eerst ook polymeerachtige eigenschappen vertoonden in oplossing. Daarmee is het ‘t startpunt voor een heel nieuw gebied aan fundamenteel onderzoek en staat de vinding aan de basis van de

oprichting van Suprapolix, een bedrijf dat de commerciële mogelijkheden van het concept exploiteert.

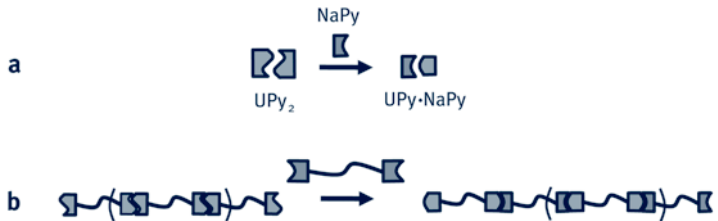
In de afgelopen jaren is er een breed scala aan materialen ontwikkeld op basis van bi- en multifunctionele UPy's met mogelijke toepassingen die zijn gebaseerd op de unieke combinatie van reversibiliteit en hoge bindingssterkte van deze bouwsteen. Met name de bijzondere stromings-eigenschappen en de mogelijkheid om functionaliteit 'in te klikken' zijn hierbij van belang.

Een fraai voorbeeld van zo'n potentiële toepassing is het gebruik van UPy-polymeren in zelfherstellende materialen. Op het ogenblik is er wereldwijd grote belangstelling voor dit thema en in Nederland is een innovatief onderzoeksprogramma (IOP) opgestart op dit gebied. Ook hier bieden supramoleculaire polymeren mogelijkheden. In 2007 zal ik een gezamenlijk project starten met mijn collega prof.dr. Rolf van Benthem in de faculteit Scheikundige Technologie, ondersteund door Suprapolix en DSM, om de toepassingen van UPy te onderzoeken in polymere materialen die door de reversibiliteit van de waterstofbruggen defecten in coatings kunnen voorkomen.

Wat kunnen we nu nog meer doen aan de fundamentele aspecten van supramoleculaire polymeren? Het is duidelijk dat de ontwikkeling van een sterk bindende zelfcomplementaire bouwsteen een doorbraak is geweest, maar dit type bouwstenen heeft ook grote beperkingen. Zo is het heel moeilijk hiermee oppervlakken reversibel te functionaliseren. Ook polymeren met een geordende topologie zoals blokcopolymeren en sterk vertakte polymeren zijn met zelfcomplementaire bouwstenen moeilijk te verkrijgen. Daarom is recentelijk het gebruik van een complementair paar van bouwstenen uitgewerkt, met name door dr. Ronald Ligthart, dr. Haruki Ohkawa en dr. Oren Scherman in onze groep. De combinatie van UPy met naphthyridine (NaPy, een door Steve Zimmerman uit Urbana geïntroduceerde bouwsteen) maakt het mogelijk om twee verschillende polymeerfragmenten met elkaar te koppelen of om vertakkingen aan te brengen in een polymeer. Het verrassende is dat de UPy-bouwsteen dus een dubbelrol kan vervullen: hij is normaliter zelfcomplementair, maar kan naar de complementaire vorm omgeschakeld worden door de NaPy-eenheid. Dit fenomeen is op prachtige wijze toegepast door Ronald Ligthart, die liet zien dat een bis-UPy-polymeer in oplossing bis-Napy-monomeren opneemt

(die zelf geen polymeer vormen) totdat het punt is bereikt dat er evenveel van beide monomeren aanwezig zijn.[5] Op dat moment bevatten de ketens alternerend beide eenheden. Bij het toevoegen van nog meer van het NaPy-monomeer kan dit niet meer worden ingebouwd en worden de ketens plotseling korter.

Schakelen van de UPy-bouwsteen van een zelfcomplementaire naar een zelfcomplementaire vorm geïnduceerd door NaPy (a); de vorming van een alternerend copolymeer uit een homopolymeer door middel van deze omschakeling (b).



figuur 9

Pakkende polymeren

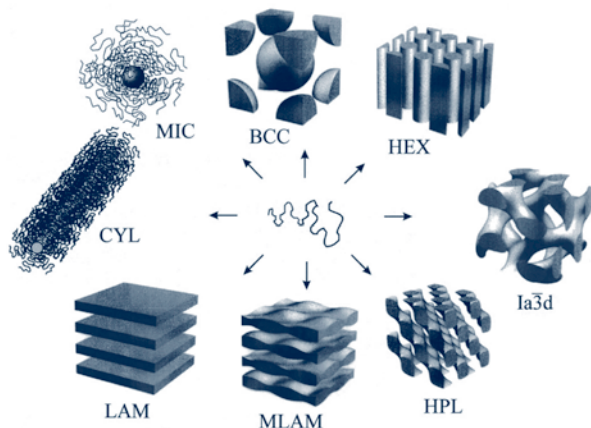
Met het ontwikkelen van complementaire bouwstenen komt er dus een heel scala aan copolymeren beschikbaar dat door zelfassemblage spontaan gevormd kan worden. Waarom dat zo belangrijk is hangt samen met een bijzondere eigenschap van macromoleculen, die hier veel sterker naar voren treedt dan bij kleine moleculen: incompatibiliteit.

De mengentropie van macromoleculen is veel kleiner dan van kleine moleculen met als gevolg dat mengsels van polymeren zich in de regel net als olie en water in twee lagen scheiden. Wat gebeurt er nu als twee niet-mengbare macromoleculen met hun uiteinden aan elkaar vastgeknoopt worden? De twee gedeelten van dit blokcopolymeer zijn dan nog steeds niet mengbaar, maar macroscopische fasescheiding is door de verknoping niet mogelijk. Er treedt dan microfasescheiding op, een proces dat leidt tot een grote variatie aan morfologieën met afmetingen van 10-100 nanometer. Het gebruik van macromoleculaire bouwstenen voegt dus een geheel nieuwe dimensie, of beter gezegd, een nieuwe lengteschaal toe aan de wereld van de zelforganisatie.

Het proces is het best onderzocht voor polymeren die uit twee verschillende stukken bestaan (diblokcopolymeren), waarvan de fasescheiding en de morfologie voorspeld kunnen worden op basis van de relatieve lengte van de twee componenten.[6]

Microfasescheiding is voor diblokcopolymeren en voor complexere copolymeren theoretisch zowel als experimenteel uitgebreid onderzocht. Enorm complexe morfologieën met namen als 'de loodgietersnachtmerrrie' en 'het breiwerk' worden bij de geschikte omstandigheden spontaan gevormd! Periodieke ordening op een lengteschaal van 10-100 nanometer is zeer nuttig om patronen op een oppervlak aan te brengen en deze technologie maakt een snelle ontwikkeling door. Als recent voorbeeld wil ik noemen de vorming van oppervlakken met een hoge dichtheid aan SiO₂-zuilen via een selectief etsproces van een dunne film van een diblokcopolymeer met een cilindrische morfologie, in 2000 beschreven door Russel en Hawker.[7] Een van de problemen met periodieke ordening door middel van microfasescheiding in blokcopolymeren is dat slechts lokaal perfecte ordening optreedt, maar dat op

Morfologieën van diblokcopolymeren.



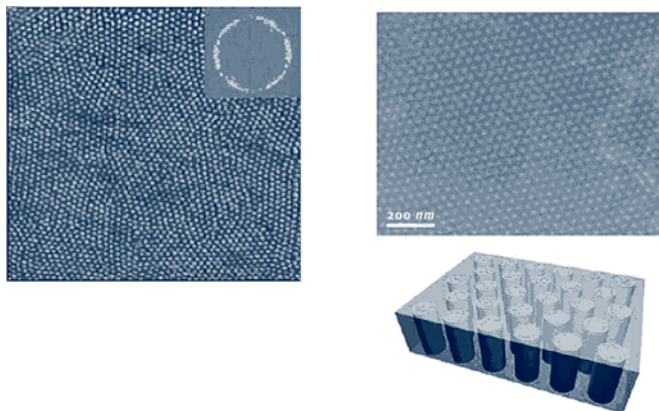
figuur 10

grotere lengteschalen domeinvorming en defecten roet in het eten gooien. Er zijn echter veelbelovende technieken in ontwikkeling om dunne lagen te produceren die defectvrij zijn over vierkante centimeters. Hiermee wordt de industriële toepassing van blokcopolymeren een aantrekkelijke nieuwe methode voor het vormen van oppervlaktepatronen.

Wat gebeurt er nu als we een blokcopolymeer gebruiken waarvan de blokken aaneengeknoopt zijn met niet-covalente bindingen die reversibel verbroken kunnen worden? Het systeem moet dan kiezen tussen micro-fasescheiding en macrofasescheiding. In het eerste geval kunnen alle supramoleculaire bindingen blijven bestaan, in het tweede geval moeten deze grotendeels verbroken worden, maar wordt het grensvlak tussen de twee fasen wel drastisch verkleind. De uiteindelijke uitkomst hangt dan af van de balans tussen deze twee drijvende krachten. Hoewel er nog weinig experimentele resultaten zijn die in concrete gevallen uitsluitsel geven over het resultaat, is er grote belangstelling voor supramoleculaire blokcopolymeren van theoretici, die ongebruikelijk fasegedrag voorspellen.

Met de beschikbaarheid van het UPy-NaPy-paar ligt een zeer interessante toepassing van supramoleculaire co-polymeren binnen handbereik: nanoporeuze materialen kunnen verkregen worden uit een microfase-

Morfologieën in
dunne films verkregen
door microfase-
scheiding van di- en
triblokcopolymeren.



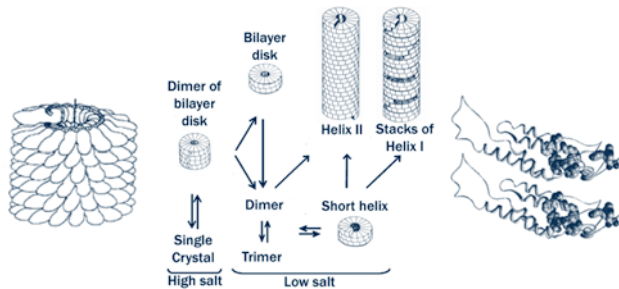
figuur 11

gescheiden blokcopymeer door het uitspoelen van één component met een selectief oplosmiddel. Hierdoor worden kanaaltjes gevormd met afmetingen van enkele nanometers met een gefunctioniseerd oppervlak. Deze oppervlakken kunnen eenvoudig supramoleculair gemodificeerd worden voor toepassingen in bijvoorbeeld katalyse of scheiding van moleculen. Aan dit onderwerp wordt op het ogenblik in mijn groep gewerkt in het kader van een 'Nanoned' project.

Pakken in stappen: stapsgewijze zelforganisatie

We hebben gezien dat het gebruik van ontmenging in blokcopolymeren een scala van nieuwe mogelijkheden met zich meebrengt om moleculen zichzelf te laten ordenen. Microfasescheiding als mechanisme voor moleculaire zelforganisatie kan in supramoleculaire polymeren echter pas optreden nadat de ordening door waterstofbruggen is aangebracht. Er is sprake van een stapsgewijze ordening, waarbij eerst het proces op kleine schaal (twee moleculen bijeengebracht door waterstofbruggen) nodig is, alvorens de ordening op grotere schaal (microfasescheiding) plaatsvindt. Het principe van stapsgewijze, oftewel hiërarchische zelforganisatie, is een wederkerend thema in de zelfassemblage in de natuur, en maakt het mogelijk grotere én ingewikkelder structuren te vormen dan op basis van enkelvoudige processen mogelijk is. In de natuur leidt een hiërarchie van ordeningsprincipes tot structuren van grote complexiteit. Een van de bekendste en best onderzochte voorbeelden is dat van het tabak-mozaïekvirus. Dit virus bestaat uit een lange streng RNA, gevat in een cilindervormig kapsel van eiwit, dat samengesteld is uit een helix van identieke eiwitbouwstenen. Eén enkelstrengs RNA-keten is ingepakt in een kapsel van exact 2130 eiwiteenheden. Een besmettelijk virusdeeltje wordt spontaan door zelfassemblage gevormd als de afzonderlijke componenten in een reageerbuis bijeengebracht worden.

Hiërarchische zelforganisatie van het tabak-mozaïekvirus.



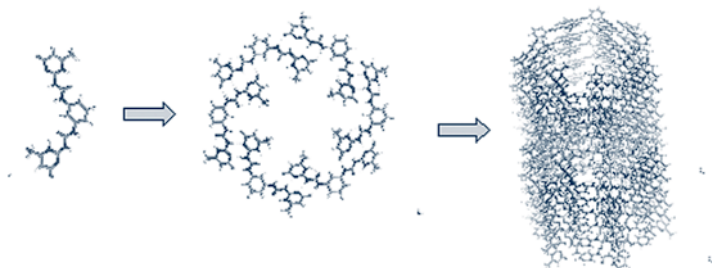
figuur 12

Het bijzondere is dat de eiwiteenheden ook zonder de RNA-streng tot zelfassemblage aan te zetten zijn door de juiste omstandigheden te kiezen, bijvoorbeeld zoutconcentratie. Het wordt onder die omstandigheden ook extra duidelijk dat de zelfassemblage een stapsgewijs proces is, dat gaat van monomeer, via trimeer, schijf en dubbele schijf tot een volledige cilinder.

Dit voorbeeld uit de natuur heeft ons geïnspireerd om stapsgewijze zelfassemblage met een in het laboratorium gemaakt systeem te onderzoeken. Dr. Henk Keizer onderzocht hoe het *voororganiseren* van moleculen met twee UPy-eenheden gebruikt kon worden om cyclische structuren te verkrijgen. Door de juiste hoek te kiezen tussen de twee eenheden in een starre bouwsteen, blijkt het mogelijk te zijn de vorming van polymeren geheel te onderdrukken en een sterke voorkeur voor de vorming van ringen met een bepaalde grootte te induceren. In samenwerking met de groep van De Mendoza (Madrid) vonden we dat met deze strategie naar keuze een sterke voorkeur voor de vorming van 5-ringen dan wel 6-ringen in het systeem kon worden ingeprogrammeerd.[8] Bij verder onderzoek bleek dat de door Henk Keizer bestudeerde verbinding in een stapsgewijs proces verder geaggregeerde door stapeling van de hexameren tot kolommen (fig. 12).

De kolomvorming wordt bevorderd door de neiging van grote, min of meer vlakke eenheden in moleculen om te gaan stapelen. Stapeling vormt een bekend en veelgebruikt principe in de zelfassemblage van synthetische systemen. In het huidige systeem leidt de zelfassemblage tot kolommen die op verschillende manieren verder van een functie voorzien

Hiërarchische zelf-organisatie van bis(UPy) monomeren tot kolomvormige aggregaten.



figuur 13

kunnen worden. Zo is het bijvoorbeeld mogelijk de ordening door covalente modificatie vast te leggen en kan de binnenkant van de cilinder in principe gemodificeerd worden zodat een kanaal ontstaat waardoor selectief ionen of moleculen kunnen worden getransporteerd.

We zien hier opnieuw dat twee soorten interacties in een stapsgewijs proces gezamenlijk een complexe structuur vormen. Een nog niet genoemd aspect dat daarbij van groot belang is, is dat de twee typen interacties elkaar niet mogen beïnvloeden of in de weg zitten. Met een uit de wiskunde ontleende term worden dergelijke interacties *orthogonaal* genoemd. Orthogonaliteit behoort samen met complementariteit en zelf-complementariteit tot de basisconcepten van de zelfassemblage, en is een essentiële eigenschap van interacties in stapsgewijze processen. Het is door Lindsey in een overzichtsartikel uit 1991 al opgemerkt dat de beste vooruitzichten voor het toepassen van zelfassemblage te vinden zijn in de vaste fase: *"If a structurally inert molecular species is required for a particular application, then the self-assembly approach may not make sense. Of course, this concern will be partially mitigated if the self-assembled species can be utilized in the solid state."* [9] Wat Lindsey hier wil zeggen is dat aan zelfassemblage in oplossing extreem hoge eisen van kinetische stabiliteit worden gesteld, waaraan slechts kan worden voldaan als de bindings-interacties sterk en bovendien uitermate selectief zijn. In de vaste toestand is het gemakkelijker om (in de tijd) stabiele aggregaten te verkrijgen omdat veel dynamiek is 'uitgevroren'. Het duidelijkst komt dit naar voren in kristallen die een hoge mate van ordening paren aan hoge stabiliteit. Maar gaat dit principe ook op als we van lengteschaal veranderen? Het is namelijk duidelijk dat naarmate de bouwstenen groter worden, de dynamiek die nodig is om de ordening te creëren langzaam maar zeker afneemt. Een van de knelpunten bij de vorming van patronen van blokcopolymeren is dat hun hoge viscositeit, grote afmetingen en structuurvariatie de vorming van hoge orde verhindert. In vloeibare kristallen liggen zowel de afmetingen en dynamiek als de ordening tussen die van kristallen en van polymeren in. Daarom zijn vloeibare kristallen bij uitstek geschikt voor het creëren van orde op de nanometer lengteschaal door middel van zelfassemblage. Er is in feite een ononderbroken reeks van afmetingen van bouwstenen voor zelfassemblage, elk met hun eigen discipline. Het bouwen met kristallen wordt met wisselende diepgang beoefend in het vakgebied van de 'crystal engineering'. Vloeibare kristallen worden al decennia lang toegepast

vanwege hun combinatie van orde en dynamiek, maar recentelijk worden met name columnaire structuren steeds vaker gebruikt voor zelfassemblage. Het gebied van de zelfassemblage met blokkopolymeren heb ik net besproken; dat bestrijkt het gebied van 10-100 nanometer. De nieuwste ontwikkelingen laten zelfs zien dat structuren met afmetingen van de golflengte van het zichtbaar licht verkregen kunnen worden met polymeren van ultrahoog molecuulgewicht. Daarmee benaderen de polymeer-morfologieën de afmetingen die in colloïdale zelfassemblageprocessen worden bestudeerd. De ontwikkelingen gaan hier enorm snel, niet in de laatste plaats door bijdragen van Nederlandse onderzoekers. Onder andere op het gebied van de zelfassemblage van fotonische kristallen zijn de laatste jaren prachtige vindingen gedaan.

Als we nu dit gehele gebied overzien, zien we dat op de lengteschaal van 1-10 nanometer, waar vloeibare kristallen hun structuren vormen, er relatief weinig onderzoek is gedaan om gestructureerde materialen te vormen. In combinatie met de aantrekkelijke eigenschappen van vloeibare kristallen met betrekking tot dynamiek, moet de conclusie zijn dat juist daar mogelijkheden liggen voor zowel fundamentele vindingen als praktische toepassingen.[10]

Ik ben van plan een belangrijk deel van mijn toekomstig onderzoek te richten op het gebruik van vloeibaar kristallijne materialen voor zelfassemblage en daarom wil ik wat dieper ingaan op de concepten die daarbij een rol kunnen spelen. De functionele materialen die met deze aanpak beschikbaar moeten komen zijn poreuze films met een uniforme poriëgrootte van kleiner dan 10 nanometer en een hoge porositeit. In het kader van het Nanoned programma werken we op dit gebied samen met de groep van prof.dr. Dick Broer en dr.ir. Cees Bastiaansen, en met Philips.

In dit project worden de eerder genoemde concepten 'complementariteit' en 'orthogonaliteit' gecombineerd met pakking als laatste stap in het hiërarchisch proces. Pakking van objecten is op elke lengteschaal een belangrijk ordenend principe en prachtige voorbeelden van macroscopische effecten van pakking zijn overal om ons heen te zien. Zo is een hexagonale pakking de meest economische in een plat vlak; om die reden zijn de cellen in een bijenraat zeshoekig. De spiraalvormige ordening van pitten in een zonnebloem wordt verkregen bij de meest gunstige pakking op dit gebogen oppervlak.

In ons project 'nanoporeuze materialen' proberen we nu een hexagonale ordening van vloeibaar kristallijne kolommen te verkrijgen, die ieder

Hexagonale pakking in een bijenraat en spiraalvormige pakking van pitten in een zonnebloem.

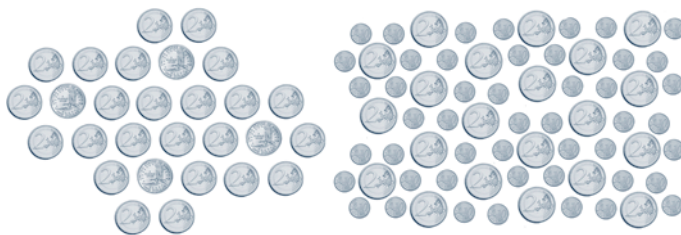


figuur 14

bestaan uit een stapel zelfgeorganiseerde schijfjes. Door nu een gedeelte van de kolommen door middel van een polymerisatie te vernetten en de niet vernette kolommen weg te spoelen, wordt een poreus materiaal verkregen. Er kan op een aantal manieren een geordend systeem verkregen worden. Als het systeem twee verschillende schijfvormige bouwstenen bevat die alleen met zichzelf stapelen tot kolommen, zullen er twee soorten kolommen gevormd worden, hiernaast in bovenaanzicht met muntjes weergegeven. Als kolommen van één soort bij voorkeur omringd zijn door kolommen van de andere soort kan een hexagonaal *superrooster* gevormd worden.

Een van de elegantste strategieën die tot onze beschikking staan gebruikt helemaal geen attractieve interacties tussen kolommen en leidt desondanks tot een geordend rooster. Daarvoor moet dan gebruik worden gemaakt van kolommen met verschillende straal. Theoretische voorspellingen en experimenten aan colloïdale systemen hebben aangetoond dat bij de juiste verhouding van diameters in een tweedimensionaal systeem puur op basis van pakking en entropie AB_2 -roosters gevormd kunnen worden[14] (fig. 15b). Vernetting van de meerderheidscomponent (de kleine kolommen) laat ongepolymeriseerd A over, dat met een geschikt oplosmiddel kan worden verwijderd. Met de hierboven geschetste concepten hebben we een originele en veelzijdige strategie om te komen tot nanoporeuze membranen, die gebruikt kunnen worden om zelfs kleine moleculen van elkaar te scheiden. In vergelijking met bestaande benaderingen is in het voorgestelde concept het variëren van

Een geordend superrooster van verschillende kolommen met gelijke diameter en een AB₂-rooster van kolommen met verschillende diameter.



figuur 15

de poriegrootte relatief eenvoudig, doordat er een ruime keuze is aan schijfvormige moleculen die vloeibaar kristallijne kolommen met de gewenste diameter vormen.

Nanoporeuze materialen hebben een breed scala aan potentiële toepassingen; naast ultrafiltratiemembranen zijn er potentiële toepassingen in de katalyse, geneesmiddelf afgifte, sensoren en zelfs in het bepalen van de basevolgorde in DNA.

Er is echter een lange weg te gaan van een vernet hexagonaal rooster tot een device, waarbij tal van technologische problemen overwonnen moeten worden. Een aantal van die stappen, zoals het maken van dunne lagen met georiënteerde monodomeinen van het vloeibaar kristallijne materiaal en efficiënte vernetting van deze films, kan door onszelf of in samenwerking met de eerder genoemde partners aangepakt worden. Voor andere taken (het vinden van een geschikt dragermateriaal voor de benodigde ultradunne films en integratie van de systemen in devices) zullen nieuwe samenwerkingen worden ontplooid.

Pakken en trekken, van groot naar klein

Het overkoepelende thema van mijn onderzoek is het overbruggen van lengteschalen. In het voorgaande heb ik betoogd dat zelforganisatie van moleculen de methode bij uitstek is om een stap 'naar boven' te maken. Door slim gebruik te maken van hiërarchische processen, van vloeibare kristallen en polymeren, kan zelfs het hele gebied van 1-100 nanometer bestreken worden.

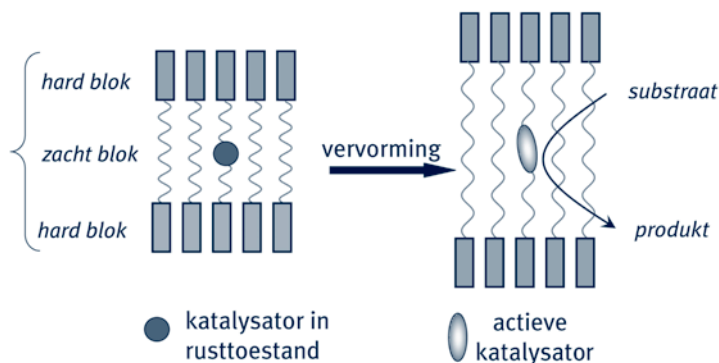
Ter afsluiting wil ik een onderzoeksveld introduceren waarin de lengteschalen in de tegengestelde richting overbrugd worden, en wel in één sprong van de macroscopische wereld naar de moleculaire. Dit komt in feite neer op het omkeren van het zelfassemblage concept. In de moleculaire zelfassemblage worden de intrinsieke eigenschappen van moleculen, met name de vorm, gebruikt om orde op een grotere lengteschaal te creëren. Wat ik nu voorstel is het gebruiken van een intrinsiek macroscopisch fenomeen – elasticiteit – om moleculaire eigenschappen en functies reversibel te beïnvloeden.

Hoewel het evident is dat macroscopische vervorming van een materiaal moet leiden tot veranderingen op moleculaire schaal, worden mechanische krachten nauwelijks gebruikt om de chemie van moleculen te beïnvloeden. Waar dat wel gedaan is, worden fenomenen onderzocht die slechts leiden tot het breken van chemische bindingen. Dat is bijvoorbeeld het geval in het vakgebied van de mechanochemie[12], dat zich onder andere bezighoudt met degradatie van polymeermoleculen onder invloed van sterke afschuifkrachten, bijvoorbeeld masticatie van rubbers om de verwerkbaarheid te verhogen.

Slechts bij hoge uitzondering is de *vorming* van chemische bindingen onder invloed van mechanische krachten bestudeerd. In mijn ogen het mooiste voorbeeld van het verbinden van macroscopische krachten met moleculaire synthese komt uit de biochemie en dateert al van dertig jaar terug.[13] In 1976 vond Klibanov dat het enzym chymotrypsine, geïmmobiliseerd op vezels van nylon, zijn katalytische activiteit behoudt. Als de vezels echter een heel klein beetje (één procent) werden uitgerekt, nam de activiteit van het enzym drastisch af. Het effect bleek geheel reversibel; bij het terugkomen van de vezels tot de oorspronkelijke lengte was ook

de oude enzymactiviteit teruggekregen. Het opmerkelijke is dat de activiteit van het enzym voor een niet-natuurlijk substraat juist was verhoogd bij uitrekken. Klibanov wist overtuigend aan te tonen dat de veranderde enzymactiviteit het gevolg was van een veranderde vorm van het actieve centrum van het enzym. Vanuit het perspectief van 2007, waarin ‘slimme’ en responsieve materialen aan de orde van de dag zijn, schreeuwt dit voorbeeld om vertaling naar synthetische katalysatoren. Om dit concept te verwezenlijken wil ik gebruik maken van een motief dat de afgelopen jaren uitgebreid is toegepast in ons onderzoek naar thermoplastische elastomeren. Bisureum-eenheden als onderdeel van een polymeerketen vormen een zelfcomplementair motief dat in lange vezels aggregeert en dat het materiaal excellente elastische eigenschappen meegeeft. We hebben gevonden dat deze vezels selectief gastmoleculen herkennen die ook het bisureum herkenningsmotief bevatten. Een katalysator met twee van deze groepen kan twee vezels in het elastomeer met elkaar verbinden. Krachten op het elastomeer zullen dan vertaald worden naar vormverandering en activiteitsverandering van de katalysator. Dit schema biedt fascinerende mogelijkheden voor het sturen van katalytische activiteit (het aan- en uitschakelen van een katalysator), maar ook voor gebruik als versterkingsmechanisme in sensoren voor mechanische stress.

Mechanisch geïnduceerde activering van een katalysator.



figuur 16

Mechanisch geïnduceerde katalyse is een van de meest aansprekende, maar zeker niet de eenvoudigste verwezenlijking van het idee een brug te slaan van het macroscopische naar het moleculaire domein. We zullen daarom ook zeker onderzoeken of de verwachte vormverandering van ingeklikte moleculen ook te vertalen is naar andere moleculaire eigenschappen, zoals kleur. Met name in π -geconjugeerde moleculen - een klasse van gekleurde verbindingen waaraan binnen SMO veel onderzoek wordt gedaan - is een sterk effect van vervorming op het absorptiespectrum te verwachten. Via gekleurde overgangsmetaalcomplexen is dan de stap naar katalytische functionaliteit al een stuk kleiner.

Naar integratie van lengteschalen

Waar gaat het vakgebied van de moleculaire zelfassemblage op de langere termijn naartoe? Het is duidelijk dat we aan het begin staan van een revolutionaire ontwikkeling die het mogelijk maakt een hogere graad van complexiteit te creëren op een aggregatietoestand die een of twee niveaus hoger ligt dan die van het molecuul zelf.

De beste perspectieven voor het toepassen worden gevonden in materialen; daar verwacht ik dan ook grootse ontwikkelingen en de meeste toepassingen in commerciële producten. Een belangrijke stap die in de toekomst genomen zal moeten worden is een verdere integratie van lengteschalen. Crystal engineering en zelfassemblage van vloeibare kristallen, polymeren en colloïden worden geregeerd door een aantal gemeenschappelijke principes, waaronder pakkingeffecten, (zelf)complementariteit en (in)compatibiliteit. Er is nog geen volledig inzicht in hoeverre deze principes universeel zijn en welke slechts in een beperkt domein werken. Ook op een andere, meer praktische manier is integratie



een kans om tot vernieuwing te komen. Het aantal voorbeelden waarin zelforganisatie op verschillende niveaus *tegelijk* gebruikt wordt om tot structuur en orde te komen is nog beperkt. Een geheel nieuw niveau van controle over de materie zal bereikt worden als moleculaire, polymere en colloïdale bouwstenen gecombineerd worden. Dit vereist echter intensieve samenwerking tussen disciplines. Ik prijs me gelukkig met het feit dat ik werk in een omgeving waar de benodigde kennis op het gebied van de moleculaire bouwstenen in ruime mate voorhanden is, te weten de capaciteitsgroep macromoleculaire en organische chemie. Dat in Eindhoven de kennis van polymeren op hoog niveau staat is iedereen bekend. Recentelijk heeft de faculteit Scheikundige Technologie aangegeven grote waarde te hechten aan een versterking van het vakgebied van de fysische en colloidchemie. Daarmee zijn de voorwaarden om deze integratie te bewerkstelligen in Eindhoven uitermate gunstig. Voor een andere uitdaging op lange termijn moeten we opnieuw kijken naar de levende natuur. De voorbeelden van biologische zelforganisatie die ik tot nog toe gegeven heb, hadden steeds betrekking op systemen in thermodynamisch evenwicht. Door een uitgekiend ontwerp kunnen in dergelijke systemen specifieke aggregaten en structuren met hoge selectiviteit worden gecreëerd. Met name in oplossing (waar evenwichten niet ‘uitgevroren’ worden) vormt de Boltzmannverdeling echter een fundamentele beperking voor absolute selectiviteit. De natuur heeft dit probleem blijkbaar opgelost; in de levende cel worden namelijk veel structuren gevormd met hogere selectiviteit dan op basis van hun thermodynamische stabiliteit verwacht kan worden. Dit is mogelijk omdat assemblage (we kunnen nu niet meer spreken van zelf-assemblage) vaak plaatsvindt ver van evenwicht. Het is met name door het werk van Prigogine bekend geworden dat dergelijke processen kunnen leiden tot een hoge mate van ordening. Het integreren van irreversibele processen zoals ‘proofreading’ (foutencorrectie) in zelforganisatie in het laboratorium is een gigantische taak waar chemici hun tanden de komende decennia in kunnen zetten, en misschien wel op stuk zullen bijten. De beloning voor het begrijpen van dit aspect van de materie is echter ook enorm, alleen al omdat het mogelijk licht kan werpen op een van de belangrijkste onbeantwoorde vragen uit de wetenschap: Hoe is het leven mogelijk en hoe heeft het kunnen ontstaan?

Slotwoord

Tot slot nog dit: Na alle informatie over moleculen, principes en processen moeten we niet vergeten wat aan de basis van wetenschapsbeoefening ligt: continue verwondering over de rijkdom en variatie van de wereld om ons heen. Het geeft mij een enorme intellectuele voldoening om deze wereld te beschrijven en de eenheid in de verscheidenheid te zien. Die voldoening is des te sterker omdat ik de ervaring deel met degenen met wie ik dagelijks samenwerk, zonder de grenzen van geslacht of nationaliteit die elders nog steeds bestaan of opnieuw opgeworpen worden. Daarom wil ik als eerste alle studenten, promovendi en postdocs met wie ik de laatste jaren zoveel plezier heb beleefd aan de chemie bedanken voor hun inzet, doorzettingsvermogen en enthousiasme. Zonder jullie was het niet half zo boeiend geweest! Hetzelfde geldt voor de collega's waarmee ik heb samengewerkt in binnen- en buitenland, binnen en buiten de chemie. Ik hoop nog vaak over de grenzen van mijn eigen specialisme heen te kijken in de samenwerking met chemisch technologen, fysici en werktuigbouwkundigen. Twee mensen die ik bijzonder veel dank verschuldigd ben omdat ze zo'n grote bijdrage hebben geleverd aan het welslagen van mijn loopbaan als chemicus, zijn Roeland Nolte en Bert Meijer. Waarde Roeland, jij bent degene die bij mij het vuur voor de chemie als creatieve wetenschap heeft doen ontbranden met je ideeën over het zelf maken van synthetische enzymen. Met je ongeëvenaarde enthousiasme heb je dat vuur vervolgens verder aangewakkerd. Het brandt nog steeds. Beste Bert, jouw rol als coach en mentor in mijn academische carrière is nauwelijks te overschatten, en ook nu leer ik nog dagelijks van je wijze van optreden in onze capaciteitsgroep. Ik realiseer me ook dat ik zonder jouw persoonlijke inzet hier nu niet zou staan. De manier waarop je wetenschap bedrijft en een groep leidt met aandacht voor de grote lijnen én voor de persoonlijke details maakt je tot rolmodel. Ik prijs me gelukkig dat we ondanks mijn academische zelfstandigheid intensief zullen blijven samenwerken op het gebied van de supramoleculaire polymeren. Mijn dank gaat ook uit naar het College van Bestuur en het bestuur van de faculteit Scheikundige Technologie vanwege de durf mij te benoemen

tot persoonlijk hoogleraar in een vakgebied dat van buitenaf al redelijk goed bezet lijkt te zijn in Eindhoven. Ik hoop te bewijzen dat het een terechte investering is geweest.

Ik heb zeer veel te danken aan het gebiedsbestuur Chemische wetenschappen van NWO. Een groot deel van het onderzoek in mijn groep werd en wordt ondersteund door NWO-programma's, met name het 'Jonge Chemici'-programma en een 'Pioniersubsidie'. De kansen die deze programma's me hebben gegeven om uitdagend fundamenteel onderzoek te doen zijn van wezenlijk belang geweest bij het neerzetten van het werk dat ik vandaag gepresenteerd heb.

Deze rede heeft u meegenomen naar een wereld waarin alles vanzelf gaat, een 'Fantastic Voyage' van zelforganiserende verbindingen. Heel soms leek het inderdaad zo, alsof de moleculen het werk voor mij verrichtten. Andere keren zat het minder mee en moest ik even doorbijten.

Zowel in makkelijke als in moeilijker omstandigheden voelde ik me altijd gesteund en aangemoedigd door mijn ouders, die mijn belangstelling voor wetenschap al van jongs af aan hebben zien ontstaan en groeien. Sandra, Siebe en Martha: jullie vormen de basis en het thuishonk voor deze ontdekkingsreis. Hoe boeiend de reis ook is, dankzij jullie kijk ik er altijd naar uit weer terug te keren.

Hiermee sluit ik af. Ik wil u allen hartelijk bedanken voor uw aanwezigheid en uw aandacht.

Referenties

- 1 Cram, Lehn en Pedersen ontvingen de Nobelprijs voor chemie in 1987.
- 2 Whitesides, G. M., Boncheva, M., *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **2002**, 99, 4769-4774.
- 3 Fouquey, C.; Lehn, J.-M.; Levelut, A.-M. *Adv. Mater.* **1990**, 2, 254-257.; Gulik-Krzywicki, T.; Fouquey, C.; Lehn, J.-M. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1993**, 90, 163-167.; Kotera, M.; Lehn, J.-M.; Vigneron, J.-P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 197-200.
- 4 Beijer, F.H.; Sijbesma, R.P.; Kooijman, H.; Spek, A.L.; Meijer, E.W.J. *Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6761-6769.
- 5 Ligthart, G.B.W.L.; Ohkawa, H.; Sijbesma, R.P.; Meijer, E.W.J. *Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 810-811.
- 6 Bates, F.S.; Fredrickson, G.H. *Physics Today* **1999**, 52, 32-38.
- 7 Thurn-Albrecht, T.; Steiner, R.; DeRouchey, J.; Stafford, C.M.; Huang, E.; Bal, M.; Tuominen, M.; Hawker, C.J.; Russell, T. *Adv. Mater.* **2000**, 12, 787-791.
- 8 Keizer, H.M.; Gonzalez, J.J.; Segura, M.; Prados, P.; Sijbesma, R.P.; Meijer, E.W.; de Mendoza, J. *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 4602-4608.
- 9 Lindsey, J.S. *New J. Chem.* **1991**, 15, 153-180.
- 10 Tschierske, J. *Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 1657.
- 11 Murray, M.J.; Sanders, J.V. *Phil. Mag. A*, **1980**, 42, 721-740.
- 12 Gutman, E. *Mechanochemistry of Materials*; Cambridge International Science Publishing: Cambridge, 1996.
- 13 Berezin, I.V.; Klibanov, A.M.; Samokhin, G.P.; Martinek, K. *Methods Enzymol.* **1976**, 44.

Curriculum Vitae

Prof.dr. Rint Sijbesma is per 1 mei 2006 benoemd tot voltijds hoogleraar Supramoleculaire Polymeerchemie aan de faculteit Scheikundige Technologie van de Technische Universiteit Eindhoven (TU/e).

Rint Sijbesma (1962) is cum laude afgestudeerd aan de Rijksuniversiteit Utrecht. Van 1987 tot 1992 werkte hij aan de Katholieke Universiteit Nijmegen, waar hij onder supervisie van prof.dr. R.J.M. Nolte promotie-onderzoek verrichtte aan synthetische receptormoleculen. Hij werkte een jaar als postdoc aan de Universiteit van Californië, Santa Barbara, waarna hij in 1994 als universitair docent en in 2002 als universitair hoofd-docent aan de TU/e werd aangesteld. In datzelfde jaar ontving hij een Pionierssubsidie van de Nederlandse Organisatie voor Wetenschappelijk Onderzoek (NWO) voor het opzetten van een onderzoekslijn op het gebied van 'Functional Self-Assembled Polymers'.

In zijn onderzoek tracht Rint Sijbesma supramoleculaire- en polymeer-chemie samen te brengen. Daarbij neemt het gebruik van waterstofbruggen een centrale positie in. Het ontwerpen van eenvoudig te synthetiseren bouwstenen die meervoudige waterstofbruggen kunnen vormen heeft een belangrijke rol gespeeld bij het ontwikkelen van supramoleculaire polymeren, waarin de monomere eenheden bijeengehouden worden door reversibele interacties. De toegankelijkheid van de bouwstenen en hun sterke associatie hebben het mogelijk gemaakt vele fundamentele aspecten van supramoleculaire polymeren te onderzoeken. Dit heeft geleid tot materialen met veelbelovende commerciële toepassingen.

Colofon

Productie:
Communicatie Service
Centrum TU/e
Communicatiebureau
Corine Legdeur

Fotografie cover:
Rob Stork, Eindhoven

Ontwerp:
Grefo Prepress,
Sint-Oedenrode

Druk:
Drukkerij van Santvoort,
Eindhoven

ISBN 978-90-386-0915-7
NUR 914

Digitale versie:
www.tue.nl/bib/