



Universiteit  
Leiden  
The Netherlands

## Synthetic, physical and computational chemistry of propeller-shaped polycyclic aromatic hydrocarbons

Ham, A. van der

### Citation

Ham, A. van der. (2022, February 24). *Synthetic, physical and computational chemistry of propeller-shaped polycyclic aromatic hydrocarbons*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/3276776>

Version: Publisher's Version

License: [Licence agreement concerning inclusion of doctoral thesis in the Institutional Repository of the University of Leiden](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/3276776>

**Note:** To cite this publication please use the final published version (if applicable).

## Samenvatting in het Nederlands

Polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAKs) zijn chemische verbindingen, bestaande uit koolstof- en wateratomen, die zo verbonden zijn, dat een cyclische verbinding ontstaat. Deze verbindingen noemt men aromatisch als zij voldoen aan een aantal vereisten: naast het vormen van een cyclisch geheel, dienen de zogeheten pi-elektronen in het systeem zich vrij te kunnen verplaatsen tussen naastgelegen koolstofatomen, dient het aantal pi-elektronen gelijk te zijn aan  $4n + 2$  (de zogeheten regel van Hückel), en dient het molecuul (relatief) vlak te zijn. Als aan al deze vereisten is voldaan verkrijgt het molecuul eigenschappen waarmee het zich ten eerste onderscheidt van andere chemische verbindingen, te denken bijvoorbeeld aan suikers en eiwitten. Voorbeelden van deze eigenschappen zijn het kunnen aannemen van uiteenlopen kleuren, het elektrisch geleidend zijn, maar ook de carcinogeniteit van deze verbindingen is een direct gevolg van de bovengenoemde delocalisatie van de pi-elektronen in het molecuul.

Het doelmolecuul van dit proefschrift was circum(30)trifenylen; een PAK met de brutoformule  $C_{48}H_{18}$ . Dit grote molecuul wordt geïmpliceerd als zijnde een cruciaal intermediair in de formatie en deformatie van PAKs in het zogeheten interstellair medium: de ruimte en energie tussen sterren in een sterrenstelsel. Hierover hieronder meer. De synthese van grote PAK-verbindingen is echter een uitdagende onderneming, niet in de minste plaats door hun slechte oplosbaarheid, als gevolg van hun vlakke vorm. Derhalve is Hoofdstuk 2 in zijn geheel gewijd aan de synthese van het voorlopermolecuul, tripyrenyleen. De grondgedachte hierachter is dat, doordat tripyrenyleen een niet-vlakke, propellervormige structuur heeft, zij nog enige oplosbaarheid bezit. Deze niet-vlakke vorm is het gevolg van de sterische hinder die delen van het molecuul ondervinden, namelijk daar waar atomen ruimtelijk in elkaars buurt zitten. Als, echter, in een volgende synthesesap deze sterische hinder wordt weggenomen in een ringsluitingsreactie, verliest het molecuul haar oplosbaarheid en slaat neer uit het reactiemengsel. Deze „oplosbare voorloper strategie“ is derhalve uiterst geschikt om de synthese van grote PAK-moleculen te vergemakkelijken.

Door haar niet-vlakke structuur bezit tripyrenyleen een aantal interessante eigenschappen. In het bijzonder is zij een „drievoudige heliceen“, door de aanwezigheid van drie spiraalvormige motieven in haar structuur. Helicenen worden voor tal van toepassingen gebruikt, van organische synthese tot fotocellen, en welke nader beschreven staan in Hoofdstuk 1. Door de aanwezigheid van meerdere spiraalvormige motieven kan tripyrenyleen meerdere ruimtelijke conformaties aannemen. Deze „conformationele ruimte“ wordt in Hoofdstuk 3 uiteengezet, en de invloed van de vorm van het molecuul op haar fysisch-chemische eigenschappen nader bestudeerd. Uit de aldaar beschreven studie blijkt dat de spiraalvormige motieven doorslaggevend zijn in welke spectroscopische eigenschappen propellereenmoleculen vertonen. Tevens vindt het dat *de mate van pi-conjugatie* belangrijk is, maar niet de *locatie* van deze conjugatie, voor de fysisch-chemische eigenschappen van het molecuul.

Het daaropvolgende Hoofdstuk 4 probeert een verklaring te vinden voor de experimenteel waargenomen conformationele voorkeur van propellereenen. Deze is namelijk niet eenduidig, daar sommige propellereenen bij voorkeur een conformatie met  $C_2$  symmetrie aannemen, en sommigen een conformatie met  $D_3$  symmetrie verkiezen. Door propellereenmoleculen met behulp van computermodellen strategisch in stukken te knippen, kunnen de voorkeuren van individuele delen van de propellereenen opgehelderd worden. Uit het model blijkt dat verschillende delen, verschillende voorkeuren hebben, en dat de grootte en de balans in deze voorkeuren uiteindelijk doorslaggevend zijn in welke conformatie het gehele propellereenmolecuul aanneemt. Door het begrip dat in dit hoofdstuk verkregen is, kunnen toekomstige propellereenmolecuul rationeel worden ontworpen al naar gelang hun beoogde toepassing.

Waar de eerdere hoofdstukken kijken naar de synthese en eigenschappen van individuele moleculen, kijkt Hoofdstuk 5 naar de interactie tussen propellereenmoleculen; dat heet, het supramoleculaire gedrag. In het bijzonder laat Hoofdstuk 5 zien dat de vereende interactie van vele duizenden decacycleenmoleculen

de productie mogelijk maakt van een membranen van nanometer dikte. Schoon deze smalle dikte, zijn deze membranen nochtans in staat om micrometer lange afstanden te overbruggen zonder de noodzaak voor ondersteuning, noch voor de covalente verbinding van de individuele moleculen. Louter de zogeheten van der Waals interacties volstaan. De mechanische sterkte van deze membranen kon worden gekwantificeerd met behulp van atoomkrachtmicroscopie. De sterkte van deze membranen was in de zelfde orde grootte als die van andere 2D membranen. Doordat geen hoge temperaturen of andere extreme behandeling van de membranen nodig was om mechanische sterkte te bewerkstelligen, zou de hier gerapporteerde methode gebruikt kunnen worden om chemisch wel-gedefinieerde membranen te maken. Mogelijke toepassingen van zulke membranen zijn gebruik in brandstofcellen, ontzouting, biomedische applicaties en nano-elektronica.

Als laatste geeft Hoofdstuk 6 een samenvatting van het in dit Proefschrift beschreven werk en gaat zij nader in op het doelmolecuul, circum(30)trifenyleen. Zoals al eerder genoemd is dit molecuul mogelijk aanwezig in de ruimte, en wel specifiek in de interstellaire ruimte. Deze aanname is gepostuleerd op basis van infrarood spectra die genomen zijn van sterrenstelsels. Doordat het niet mogelijk is om naar deze sterrenstelsels af te reizen en monsters te verzamelen, is men tegenwoordig bezig om de extreme condities van de interstellaire ruimte op aarde na te bootsen en het (spectroscopische) gedrag van moleculen onder deze condities te onderzoeken. Door de ruimtelijke en aardse spectra met elkaar te vergelijken, samen met computationeel verkregen spectra, kunnen hypothesen vervolgens bekrachtigd of ontkracht worden. Het wordt momenteel aangenomen dat enkel hele grote en hele kleine PAK moleculen aanwezig zijn in de interstellaire ruimte en dat deze in elkaar over kunnen gaan door de additie en abstractie van kleine koolwaterstoffragmenten. In dit geheel is circum(30)trifenyleen geïmpliceerd als zijnde een cruciale, intermediaire verbinding die deze kleine en grote PAKs met elkaar verbindt. Toekomstig onderzoek zal dan ook gericht zijn op het bestuderen van de experimentele en computationele spectroscopische eigenschappen van circum(30)trifenyleen.