



Universiteit  
Leiden

The Netherlands

## Graphene edge chemistry and membrane formation with supramolecular approaches using Pt(II)-terpyridine molecular tweezers

Jiao, A.

### Citation

Jiao, A. (2026, June 17). *Graphene edge chemistry and membrane formation with supramolecular approaches using Pt(II)-terpyridine molecular tweezers*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/4306600>

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/1887/4306600>

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

# Grafeenrandchemie en membraanvorming met supramoleculaire benaderingen met gebruik van Pt(II)-terpyridine moleculaire pincetten

I De technologie voor DNA-sequentiebepaling (sequencing) heeft de afgelopen vijftig jaar een enorme ontwikkeling doorgemaakt: van Sanger-sequencing naar ‘sequencing-by-synthesis’ van Illumina tot de nanopore-sequencingtechnologie waarin Oxford Nanopore Technologies (ONT) een pioniersrol vervult. Terwijl deze inspanningen DNA-sequencing toegankelijk hebben gemaakt, blijft deze technologie zich ontwikkelen. De huidige biologische nanoporiën zijn chemisch goed gedefinieerd en kunnen gemanipuleerd worden om de gewenste DNA-translocatiesnelheden te bereiken. Echter, hun geschiktheid voor eiwit-sequencing is beperkt vanwege hun gebrekkige stabiliteit onder extreme bufferomstandigheden die nodig zijn om eiwitten te denatureren, zoals hoge concentraties ureum, guanidiniumchloride of natriumdodecylsulfate.<sup>1</sup> Hoofdstuk 1 beschrijft hoe solid-state nanopore-technologie een veelzijdiger platform kan bieden op het gebied van single-molecule sequencing. Met name grafeen-nanoporiën hebben veel aandacht gekregen dankzij hun stabiliteit en dikte van slechts één atoom, wat de ultieme ruimtelijke resolutie voor sequencingtechnologie mogelijk maakt.<sup>2</sup> De ontwikkeling van goed gedefinieerde grafeen-nanoporiën wordt echter belemmerd door complexe uitdagingen bij de fabricage en karakterisering, wat de noodzaak voor chemisch nauwkeurigere methoden benadrukt. Modificatie van grafeenranden via covalente functionaliseringsmethoden (zoals diazoniumchemie) gaat vaak gepaard met nevenreacties op het oppervlak van grafeen.<sup>3</sup> Niet-covalente functionaliseringsmethoden zijn daarentegen niet invasief, waardoor de mechanische en elektrische eigenschappen van zuiver grafeen worden behouden. Met dit doel voor ogen verkent dit proefschrift de mogelijkheden van grafeen-nanopore-functionalisering met behulp van moleculaire pincetten.

Hoofdstuk 2 begint met het onderzoeken van de invloed van het oplosmiddel op de gastheer-gast interacties tussen de Pt(II)-terpyridine moleculaire pincet en coroneen. De bindingsaffiniteit van de moleculaire pincet was bestudeerd met behulp van titratie-experimenten in enkelvoudige en binaire mengsels van vijf verschillende organische oplosmiddelen: chloroform ( $\text{CHCl}_3$ ), aceton, dimethylformamide (DMF), acetonitril (MeCN) en methanol (MeOH). In systemen met een enkelvoudig oplosmiddel werd de Gibbs vrije energie van associatie ( $\Delta G^0_a$ ) negatiever bij toenemende waarden voor polariteit (uitgedrukt in  $E_T(30)$ ). De verhoogde

bindingsaffiniteit bij toenemende polariteit van het oplosmiddel wordt toegeschreven aan solvofobe effecten. Echter, in systemen met meerdere oplosmiddelen konden de waarden van  $\Delta G_a^0$  niet worden beschreven door dezelfde enkelvoudige lineaire correlaties. In plaats daarvan werden twee lineaire correlaties waargenomen (één positieve en één negatieve) wanneer de waarden van  $\Delta G_a^0$  werden uitgezet tegen de volumefractie van het oplosmiddel. Dit resulteerde in een vulkaanplot voor elk oplosmiddel. Deze grafieken beschrijven de veelzijdige impact van het introduceren van een tweede oplosmiddel. Dit oplosmiddel kan zowel de oplosbaarheid bevorderen als solvofobe effecten genereren afhankelijk van de wisselwerking tussen de bestaande oplosmiddel-oplosmiddel, oplosmiddel-opgeloste stof, en opgeloste stof-opgeloste stof-interacties. Wanneer een tweede oplosmiddel aan een bestaand oplosmiddelmedium wordt toegevoegd, kunnen extra soorten niet-covalente interacties de individuele gastheer- en gastcomponenten in de oplossing stabiliseren, wat leidt tot een afname van de waargenomen bindingsaffiniteit. De bindingsaffiniteit bereikt een minimum bij een bepaalde samenstelling van het binaire oplosmiddel. Afwijken van deze samenstelling verhoogt de bindingsaffiniteit, hetzij door het versterken van de oplosmiddel-oplosmiddel-interacties (bij een verschuiving naar het meer polaire oplosmiddel), hetzij door het verminderen van de oplosmiddel-opgeloste stof-interacties (bij een verschuiving naar het minder polaire oplosmiddel).

Hoofdstuk 3 beschrijft het belang van de ruggengraat in moleculaire pincetten en de synthese van een nieuwe, gepreorganiseerde Pt(II)-terpyridine moleculaire pincet ter verbetering van de aanvankelijke flexibele moleculaire pincet uit Hoofdstuk 2. Het ontwerp maakt gebruik van een rigide 5,6,8,9-tetrahydrodibenzo[c,h]acridine-ruggengraat in plaats van een flexibele 2,6-diphenylpyridine-ruggengraat, vergezeld van een dodecylketen om een uitstekende oplosbaarheid in organische oplosmiddelen te bewerkstelligen. De Gibbs vrije energie van associatie ( $\Delta G_a^0$ ), enthalpie van associatie ( $\Delta H_a^0$ ), en entropie van associatie ( $\Delta S_a^0$ ) van beide pincetten met coroneen werden onderzocht over een temperatuurbereik van 10–40 °C. Uit deze resultaten bleek dat de waarden voor  $\Delta G_a^0$  negatiever werden naarmate de temperatuur daalde voor beide pincetten, wat aantoont dat de vorming van het gastheer-gast-complex een exotherm proces is. Bovendien vertoonden beide pincetten vergelijkbare waarden voor  $\Delta H_a^0$ , zoals verwacht, aangezien de armen van de pincetten identiek bleven. Ten slotte werden voor beide pincetten negatieve waarden voor  $\Delta S_a^0$  gevonden, wat kan worden toegeschreven aan een entropische boete die gepaard gaat met complexvorming. Deze entropische boete was kleiner voor de gepreorganiseerde pincet dan voor de flexibele variant. Over het algemeen

zorgde de introductie van preorganisatie in de moleculaire pincetten voor een toename van de bindingsaffiniteit met ongeveer  $\sim 2,7$  kJ mol<sup>-1</sup>.

Hoofdstuk 4 beschrijft het belang van de omvang, geometrie en randfunctionaliteit van het gastmolecuul door het bestuderen van de binding tussen gepreorganiseerde Pt(II)-terpyridine moleculaire pincet uit Hoofdstuk 3 met zeven vlakke polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAKs) van verschillende omvang (4 – 8 gefuseerde ringen), zes niet-vlakke PAKs en één stikstofhoudende PAK. Titratie-experimenten onthulden dat de omvang van de PAK gepaard gaat met het  $\pi$ -oppervlak dat beschikbaar is voor  $\pi$ - $\pi$  overlap met de moleculaire pincetten; de  $\Delta G_a^0$ -waarden werden negatiever bij een toenemend aantal dubbele bindingen en een hogere topologische resonantie-energie (TRE) in de PAK. De geometrie van de PAK legt een voorkeursoriëntatie af binnen de holte van de pincet om de  $\pi$ - $\pi$  overlap te maximaliseren, wat kan worden afgeleid uit een combinatie van Nuclear Overhauser Effect Spectroscopie (NOESY) en de grootte van de spectroscopische verschuivingen verkregen uit de titratie-experimenten. Deze technieken waren bijzonder nuttig voor het begrijpen van de invloed van stikstofsubstitutie op de binding: triazacoroneen, een analoog van coroneen waarin drie koolstofatomen aan de rand zijn vervangen door stikstofatomen, vertoonde een verminderde bindingsaffiniteit vanwege de kleinere omvang van de  $\pi$ -elektronenwolk en ongunstige oriëntaties in de holte van de moleculaire pincet. Ten slotte bepaalt de vlakheid van de PAK de herkenning door moleculaire pincetten, waaruit bleek dat de Pt(II)-terpyridine moleculaire pincetten selectief zijn voor vlakke PAKs.

In Hoofdstuk 5 wordt een praktisch en eenvoudig protocol opgesteld voor de fabricage van enkelvoudige of meervoudige grafeen-nanoporiën, waarbij gebruik wordt gemaakt van geautomatiseerde, gecontroleerde diëlektrische doorslag in NaCl-oplossingen. Softwareparameters zoals de doorslagdrempel en fabricagevoltages werden geoptimaliseerd om programmafouten te minimaliseren en een efficiënte fabricage van grafeen-nanoporiën te faciliteren. Diverse parameters, zoals het vrijhangend grafeenoppervlak en de aanwezigheid van natriumdodecylsulfate (SDS) in de elektrolytoplossingen, werden onderzocht om hun invloed op de fabricagevoltages, poriestabiliteit,  $1/f$ -ruis en multiporositeit te bestuderen. Kleinere vrijhangende grafeenoppervlakken vereisten hogere fabricagevoltages, wat kan worden verklaard door een lagere hoeveelheid defecten die nodig zijn voor porievorming. Aan de andere kant leidden kleinere vrijhangende grafeenoppervlakken tot een verbeterde poriestabiliteit, en verminderde  $1/f$ -ruis. Door de toevoeging van micromolaire concentraties SDS aan de elektrolytoplossing kon de bevochtiging worden verbeterd, waardoor de effectiviteit van de

gecontroleerde doorslag en stabiliteit van de nanoporiën werden verhoogd. Ten slotte werden hydrofiele coatings aangebracht om de multiporositeit en de afzonderlijke poriegroottes te karakteriseren, wat normaal gesproken complexe technieken zoals transmissie-elektronenmicroscopie (TEM) vereist. De gerapporteerde fabricage- en karakteriseringmethoden dienen als basis voor toekomstige optimalisatie van de fabricage van grafeen-nanoporiën via geautomatiseerde, gecontroleerde doorslag.

Hoofdstuk 6 wijkt enigszins af van de voorgaande hoofdstukken en verkent de bottom-up benadering voor de fabricage van 2D-materialen met behulp van  $\pi$ - $\pi$  interacties. De Langmuir-Blodgett-techniek biedt een veelzijdig platform voor de fabricage van 2D-materialen, aangezien de verkregen films op het wateroppervlak eenvoudig kunnen worden overgebracht op een substraat naar keuze. Door gebruik te maken van sterische effecten en  $\pi$ - $\pi$  interacties kunnen aromatische tandwielvormige structuren gebaseerd op borazine samenvoegen tot georganiseerde dunne films op een wateroppervlak. De depositie van borazine-precursoren werd geoptimaliseerd om aggregatie van deze hydrofobe verbindingen te beperken door de concentratie te minimaliseren en het depositieproces zorgvuldig te beheersen. De verkregen Langmuir-films vertonen bimoleculaire dikte en het vermogen om vrijhangend te blijven dankzij intermoleculaire  $\pi$ - $\pi$  interacties tussen de anthraceengroepen, wat is bevestigd door atoomkrachtmicroscopie (AFM), fluorescentiespectroscopie en scanning-elektronenmicroscopie (SEM). Dit werk benadrukt de cruciale rol van  $\pi$ - $\pi$  interacties bij de ontwikkeling van 2D-materialen, in het bijzonder voor gemakkelijk overdraagbare dunne films.

## Referenties

- (1) Liu, M.; Li, J.; Tan, C. S. Unlocking the Power of Nanopores: Recent Advances in Biosensing Applications and Analog Front-End. *Biosensors (Basel)* **2023**, *13* (6), 598. <https://doi.org/10.3390/bios13060598>.
- (2) Can, B. S.; Blümel, N. V. V.; van Geest, E. P.; et al. A Perspective on Graphene Junctions for Recognition Tunneling. *Appl. Phys. Lett.* **2024**, *124* (21), 210501. <https://doi.org/10.1063/5.0203315>.
- (3) Xiong, Z.; Gu, T.; Wang, X. Self-Assembled Multilayer Films of Sulfonated Graphene and Polystyrene-Based Diazonium Salt as Photo-Cross-Linkable Supercapacitor Electrodes. *Langmuir* **2014**, *30* (2), 522–532. <https://doi.org/10.1021/la4037875>.