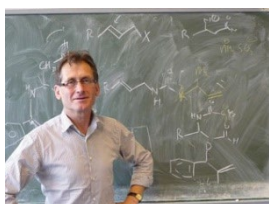


NEDERLANDER FERINGA WINT NOBELPRIJS VOOR SCHEIKUNDE

Klas	3 hv
Subdomein	Bindingen, structuren en eigenschappen
Vaardigheid	Informatie
Specificaties	Micro-macro
Trefwoorden	Nobelprijs, nanomotor, nanomolecuul, scheikunde, synthese
Vaardigheidsvraag	Informatiebegripsvraag

www.volkskrant.nl, 5 oktober 2016

Nederlander Feringa wint Nobelprijs voor scheikunde



De Nobelprijs voor scheikunde gaat in 2016 naar onder meer een Nederlander, de Groningse chemicus Ben Feringa. Hij krijgt de prijs voor zijn onderzoek, de laatste decennia, naar moleculaire machines. De andere winnaars zijn Jean-Pierre Sauvage en Sir J. Fraser Stoddart. Dat heeft het Nobelcomité woensdag in Stockholm bekendgemaakt.

Feringa geldt als de nestor van 'moleculaire motoren', motoren niet groter dan een molecuul. In 1999 was hij de eerste die een moleculaire propellor maakte die voortdurend in dezelfde richting draaide, door hem te beschijnen met flitsjes ultraviolet licht. Zijn team maakte daarna onder meer een nanomotor waarmee hij een glazen cilindertje kon laten ronddraaien en een 'nano-auto', in feite een lang molecuul met aan de uiteinden vier ronddraaiende wielen.

In het veld van de moleculaire machines is de grote kunst om moleculaire onderdelen op elkaar te laten inwerken met mechanische verbintenissen in plaats van de 'gewone' chemische covalente bindingen. In een beroemde lezing in 1984 voorspelde de Amerikaanse fysicus Richard Feynman dat er zo een nieuwe revolutie viel te verwachten in de materiaalkunde: een uitspraak die alom wordt gezien als het startschot van het veld.

Op de middelbare school werd hij gegrepen door de bètavakken. *'Met name mijn scheikundeleraar meneer Opdeweegh was bijzonder inspirerend. Zoals dat vaak gaat, van een goeie leraar krijg je als scholier de geest, een kick. Door hem ontdekte ik de wonderlijke wereld van de moleculen al.'*

Feringa ging studeren in Groningen, aanvankelijk aarzelend tussen natuurkunde, wiskunde of scheikunde. Dat het uiteindelijk scheikunde werd, kwam door het tastbare van de chemie. *'Formules gingen me best goed af, maar het feit dat je met materialen werkte en kleuren kon laten ontstaan, kon laten geuren of vast worden of vloeibaar. Dat tastbare sprak me het meeste aan.'*

'Vooral dat je als chemicus je eigen moleculen kunt bouwen, gaf me een kick. In het derde jaar van mijn studie deden we voor het eerst een synthesespracticum en daar maakte je dan een molecuul. Toen ik dat af had, realiseerde ik me dat dit molecuul, een binaftonmolecuul waarvan ik de structuur nog kan tekenen, nog nooit eerder had bestaan in de wereld.'

Volkskrant, 5 oktober 2016

Professor Feringa maakt en onderzoekt met zijn team onderzoekers al jaren lang moleculen die kunnen bewegen onder invloed van licht. Er wordt hierbij gebruik gemaakt van demechanische eigenschappen van een nanomotormolecuul en niet zozeer van de chemische eigenschappen.

- 2 Leg uit dat de mechanische eigenschappen van zo'n nanomotormolecuul belangrijker zijn dan de chemische eigenschappen.
- 3 Beschrijf hoe zo'n nanomotormolecuul werkt.

Tijdens zijn studie scheikunde was het synthesepracticum een echte kick voor Feringa. Hij zegt daarover: '..... en daar maakte je dan een molecuul.'

Jij hebt geleerd onderscheid te maken tussen de beschrijving op micro- en macroniveau.

- 4 Herschrijf de uitspraak van Feringa zodat micro- en macroniveau juist beschreven worden.

Leuk, zo'n nano-auto, maar wat heb je eraan?

Onderzeetjes die door de bloedbaan zwemmen om het lichaam te controleren. Robotbacteriën die medicijnen bezorgen. Onzichtbaar kleine fabriekjes die in razend tempo grondstoffen aan elkaar klikken, of zelfs hele computerprintplaten bouwen.

Bron: http://www.benferinga.com/research_sub1.php#switches

Er worden hierboven toepassingen genoemd van nanomotoren voor het uitvoeren van taken in het lichaam.

- 5 Welke toepassingen zouden in het lichaam kunnen plaatsvinden?

Nederlander Feringa wint Nobelprijs voor scheikunde

- 1 Een moleculaire motor die niet veel groter is dan een molecuul.
- 2 Het voortbewegen van zo'n molecuul gebeurt doordat groepen in het molecuul van plaats veranderen onder invloed van een uitwendige energiebron. Het molecuul zelf verandert niet van structuur.
- 3 Als er licht wordt ingestraald op zo'n molecuul krijg je dat een beweging van groepen optreedt steeds in dezelfde richting waardoor het molecuul zichzelf verplaatst.
- 4 En daar maakte je dan een nieuwe stof die uit moleculen bestaat.
- 5 Onderzeeërtjes die door de bloedbaan zwemmen om het lichaam te controleren.
Robotbacteriën die medicijnen bezorgen.

NEDERLANDSE HOOGLERAAR BEN FERINGA KRIJGT NOBELPRIJS VOOR DE CHEMIE 2016

Klas	4 hv
Subdomein	Bindingen, structuren en eigenschappen
Vaardigheid	Informatie
Specificaties	Micro-macro
Trefwoorden	Nobelprijs, nanomotor, nanomolecuul, scheikunde
Vaardigheidsvraag	Informatiebegripsvraag

www.volkskrant.nl, 5 oktober 2016

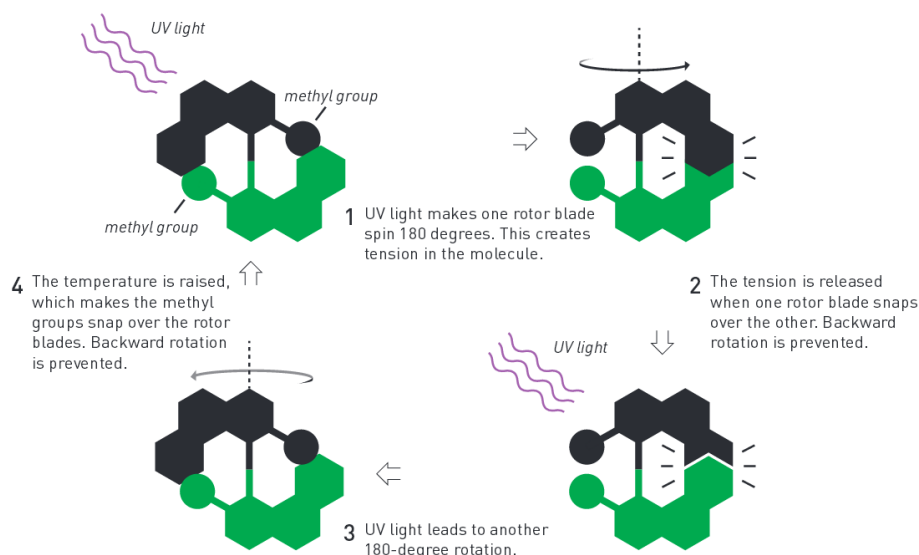
Nederlandse hoogleraar Ben Feringa krijgt Nobelprijs voor de Chemie 2016



De Nobelprijs voor de Chemie 2016 gaat naar een Franse, een Britse en een Nederlandse chemicus. Jean-Pierre Sauvage, Fraser Stoddart en Ben Feringa hebben laten zien hoe je 's werelds kleinste machines kunt maken.

De eerste motor

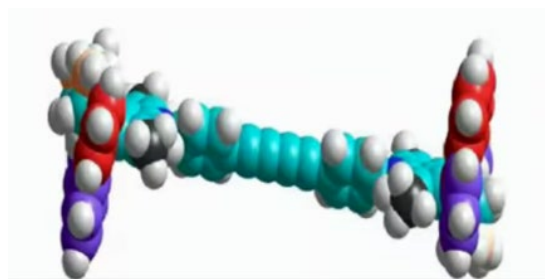
De eerste moleculaire motor van Feringa bestond uit twee platte delen ('schoepen', 'peddels' of 'propellerbladen') die door een dubbele koolstofbinding zijn verbonden. Deze binding fungeert als de as waar de schoepen omheen kunnen draaien. De truc zit 'm erin dat er maar één draairichting mogelijk is. Zodra er UV-straling op het molecuul valt, verandert er iets in de structuur, waardoor een van de schoepen 'omklapt'. Dat veroorzaakt spanning in het molecuul. Die spanning dwingt de schoepen over elkaar te schuiven, maar dan kunnen ze niet meer terug. Zodra er weer UV-straling op het molecuul valt, draait de ene schoep weer door in dezelfde richting en begint de cyclus opnieuw. Zolang er UV-straling is (de brandstof van de motor), zal de ene schoep blijven draaien. Steeds in dezelfde richting. En dan mag je spreken van een heuse motor.



Figuur 1 De moleculaire motor van Ben Feringa. De zwarte schoep beweegt onder invloed van UV-straling, maar slechts in één richting. Doordat teruggedraaien niet mogelijk is, zal deze motor in dezelfde richting blijven bewegen zolang deze door de UV-straling wordt aangedreven.

(bron: [John Jarnestad/The Royal Swedish Academy of Sciences](#))

Daar bleef het uiteraard niet bij. Net als bij de catenanen en de rotaxanen vormde deze moleculaire motor een bron van inspiratie voor chemici wereldwijd om compleet nieuwe moleculen te gaan maken. Vanzelfsprekend gingen Feringa en collega's volop verder met hun motor. Ze maakten onder meer een wagentje, door vier motoren aan een soort chassis te koppelen. Door te zorgen dat de vier in dezelfde richting draaien ontstond 's werelds eerste moleculaire *four wheel drive*.



Figuur 2 Voor animatie van de moleculaire 4 wheel drive:
<https://www.youtube.com/watch?v=I5JgJs3Q4&feature=youtu.be>.

Om te laten zien dat de motor in staat was tot een serieuze krachtsinspanning, brachten ze de motoren in een vloeibaar kristal. Slechts één procent van het vloeibare kristal bestond uit de motoren, maar toch wisten ze de structuur van het geheel te veranderen door hun draaiende beweging. Vervolgens plaatsten ze een glazen staafje van 28 micrometer (nog steeds heel klein, maar wel ruim 10.000 keer groter dan de moleculaire motortjes) op het vloeibare kristal. En ook dat staafje kregen ze in beweging. Een beweging op nanoschaal die leidt een effect op een lengteschaal die vele malen groter is. Dat prikkelt de fantasie nogal.

Het werk van Sauvage, Stoddart en Feringa heeft volgens het Nobelcomité een geheel nieuw arsenaal aan chemische mogelijkheden geopend, waarmee onderzoekers wereldwijd aan de slag zijn gegaan. Dat heeft tal van aansprekende nieuwe moleculaire machines opgeleverd, waaronder een moleculaire robot die aminozuren kan oppakken en aan elkaar kan koppelen. Waar de moleculaire machines toe zullen leiden kan niemand nu al overzien, maar dat het van grote waarde is, dat staat voor het Nobelcomité vast.

Bron: <http://www.nemokennislink.nl/publicaties/nobelprijs-voor-moleculaire-machines>

Professor Feringa en zijn medewerkers onderzoeken al jarenlang moleculen die kunnen bewegen onder invloed van UV-licht. Bij de eerste moleculaire motor maakten zij gebruik van *mechanische* eigenschappen van een nanomotormolecuul en niet zozeer van *chemische* eigenschappen.

- 1 Wat is een nanomotormolecuul?
- 2 Leg uit dat de mechanische eigenschappen van zo'n nanomotormolecuul belangrijker zijn dan de chemische eigenschappen.
- 3 Beschrijf hoe zo'n nanomotormolecuul werkt.

De 'brandstof' voor die eerste motor is niet benzine en ook geen elektriciteit.

- 4 Welke brandstof gebruikte het nanomotormolecuul?
- 5 Leg uit waarom je hierbij van brandstof kunt spreken.
- 6 Welke energie-omzetting vindt bij het draaien van het nanomotormolecuul plaats?

4wheeldrivemotor

De nieuwe motor die Feringa en zijn collega's hebben ontwikkeld, is de 4wheeldrivemotor. Ze brachten de motor in een vloeibaar kristal. En vervolgens plaatsten ze een glazen staafje op het vloeibare kristal.

- 7 Leg uit wat er vreemd is aan de beschrijving 'vloeibaar kristal'.
- 8 Hoe groot was het glazen staafje, uitgedrukt in meters?
- 9 En hoe groot was het 4wheeldrivemolecuul, uitgedrukt in meters?
- 10 Leg uit waarom men dit nanomotoren noemt.

Er wordt ook gesproken over toepassingen van nanomotoren in combinatie met het nabootsen van systemen in een cel.

- 11 Welke toepassing wordt daarbij genoemd?
- 12 Welke soort lichaamseigen stoffen kunnen daarmee gevormd worden volgens het artikel?

Nederlandse hoogleraar Ben Feringa krijgt Nobelprijs voor de Chemie 2016

- 1 Eén molecuul dat een ronddraaiende beweging kan maken.
- 2 Het draaien van zo'n molecuul gebeurt doordat groepen in het molecuul van stand veranderen onder invloed van een uitwendige energiebron. De bouw van het molecuul verandert daarbij niet.
- 3 Als er UV-licht wordt ingestraald op zo'n molecuul krijg je dat een beweging van groepen optreedt, steeds in dezelfde richting, waardoor het molecuul zichzelf verplaatst.
- 4 Ultraviolet licht.
- 5 De ingestraalde energie wordt nuttig gebruikt om iets in beweging te zetten.
- 6 Stralingsenergie wordt omgezet in bewegingsenergie.
- 7 Bij een kristal denk je aan een vaste stof dus niet vloeibaar.
- 8 Het glazen staafje was 28 micrometer = $28 \cdot 10^{-6} \text{ m} = 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ m}$.
- 9 De motor was 10.000 keer kleiner dus $2,8 \cdot 10^{-5} / 10.000 = 2,8 \cdot 10^{-9} \text{ m}$.
- 10 Nano: de orde van grootte van 10^{-9} m . Dat is ook de orde van grootte van een nanomotor.
- 11 Het aaneenkoppelen van aminozuren.
- 12 Er ontstaan dan eiwitten.

NOBELPRIJS 2016 CHEMIE

<i>Klas</i>	5,6 v
<i>Subdomein</i>	Bindingen, structuren en eigenschappen
<i>Vaardigheid</i>	Informatie
<i>Specificaties</i>	Micro-macro, stereo-isomerie
<i>Trefwoorden</i>	Nobelprijs, moleculaire motor, Feringa, Sauvage, Stoddard, catenaan
<i>Vaardigheidsvraag</i>	Informatiebegripsvraag

Professor Ben Feringa ontvangt, samen met twee andere wetenschappers, professor Jean-Pierre Sauvage en Sir James Fraser Stoddart, op 10 december 2016 de Nobelprijs voor de chemie. Van de drie wetenschappers is Feringa de jongste. Zo'n prijs ontvang je niet voor het werk dat je in het afgelopen jaar hebt gedaan. Het gaat in feite om werk van vele jaren samen met vele medewerkers. Sauvage en Stoddart hebben aan de wieg gestaan om moleculaire motortjes mogelijk te maken.

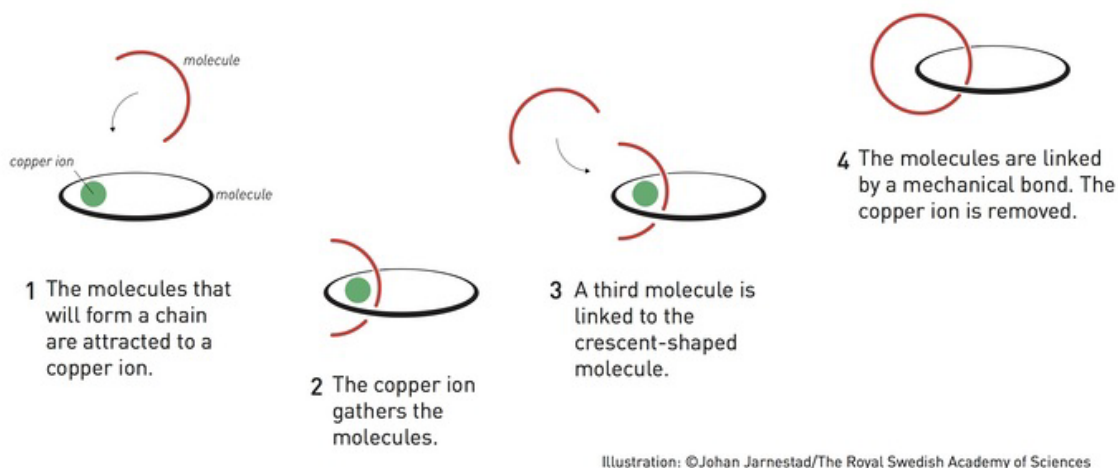
Geschiedenis: Sauvage

Al heel lang speculeerde wetenschappers over moleculen die arbeid kunnen verrichten. Pas in het begin van de jaren tachtig synthetiseerde Sauvage een nieuw type stof, dat aan het begin van de ontwikkeling van moleculaire motortjes staat.

Twoe ringen die in elkaar vallen, maar afzonderlijk van elkaar kunnen draaien en bewegen. De ringvormige moleculen zitten niet met klassieke chemische bindingen aan elkaar vast, maar via een 'mechanische binding'. Een essentiële stap in het maken van een machine, want ook daarin kunnen onderdelen onafhankelijk van elkaar bewegen. Sauvage haalde zijn inspiratie uit zijn onderzoek aan chemische complexen die energie uit zonlicht kunnen omzetten. Deze complexen leken sprekend op de schakels in een ketting en werden bijgehouden door een 'gewoon' koper-ion. Dat bracht Sauvage en zijn team op een – naar later zou blijken – briljant idee. Ze maakten een ringvormig molecuul en een halve ring, die beide werden aangetrokken door het koper-ion. Doordat het koper-ion de twee delen op hun plek hield, konden ze in de tweede reactiestap de halve ring koppelen aan de andere helft, zodat een nieuwe ring ontstond die door de andere heen zat. Het koper-ion konden ze nu weghalen, zonder het geheel te verstoren. De eerste schakel van de moleculaire ketting was een feit. Sauvage noemde deze moleculen catenananen, naar *catena*, Latijn voor ketting.

Bron: <http://www.nemokennislink.nl/publicaties/nobelprijs-voor-moleculaire-machines>

Bekijk het schema in figuur 1 voor Sauvage's synthese.



Figuur 1

- 1 Leg uit of het gevormde dubbelmolecuul (bij nummer 4) onder te brengen is in de klassieke indeling van stoffen die je in de scheikundelessen hebt geleerd
- 2 Leg uit wat de functie van het koperion is bij de synthese van de nieuwe stof.

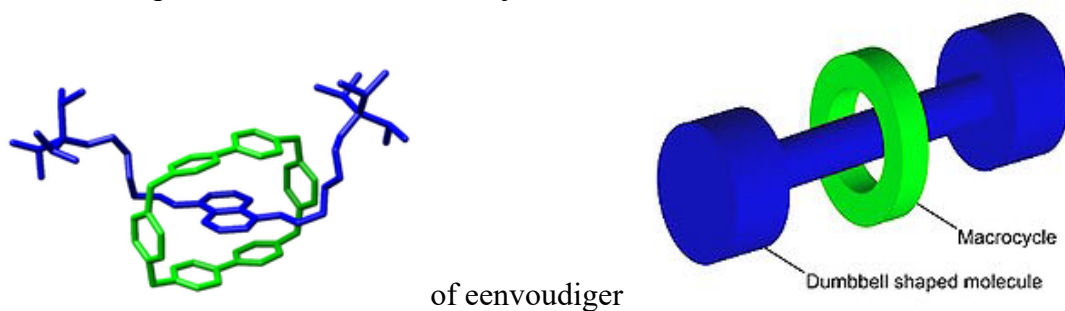
Op zich is het dubbelmolecuul, een van de catenanen, van deze stof nog geen werkende machine. Sauvage is er in geslaagd om van bepaalde types catenanen onder invloed van licht wel een werkende machine te maken.

- 3 Wat is er in principe nodig om van de beschreven dubbelmoleculen een werkende machine te maken?
- 4 Op welke manier kan dat bij bepaalde types catenanen gebeuren?

Geschiedenis: Stoddart

De volgende grote stap werd door Stoddart gezet.

In 1991 bouwde Stoddart een stof waarbij in de kleinste deeltjes een ring kon bewegen tussen twee plaatsen. Je kunt deze deeltjes een molecuulcomplex noemen.



De naam voor een dergelijk moleculair complex is rotaxaan. Rota van wiel en axaan van axis, een as. De ring kan niet over het uiteinde van de as schuiven zonder covalente bindingen te verbreken.

Bron: <https://en.wikipedia.org/wiki/Rotaxane>

- 5 Wat kun je over de diameter van de ring afleiden uit het feit dat de ring niet over de uiteinden kan schuiven?

De ring kan theoretisch op twee manieren bewegen in dit molecuulcomplex.

6 Leg uit welke twee manieren dat zijn.

Tegen 1994 had Stoddart zijn molecuulcomplex zover uitgebreid dat de pH van de omringende vloeistof de plaats van de ring op één van de twee uiteinden van de as bepaalde.

Bron: <http://www.nature.com/news/the-tiniest-lego-a-tale-of-nanoscale-motors-rotors-switches-and-pumps-1.18262>

7 Leg uit wat je moet veranderen om de ring van één plaats naar de andere te laten gaan.

8 Leg uit wat de eigenschappen moeten zijn van de twee groepen aan het uiteinde van de as.

Hiermee had Stoddart een molecuulcomplex gebouwd dat als een schakelaar kon functioneren door invloed van buitenaf. Alle nieuwe systemen tot op dat moment tonen aan dat de aantrekkingskrachten tussen de ring en de as niet op basis van covalente of elektrovalente bindingen ontstaan, maar gebaseerd zijn op zwakkere bindingskrachten.

9 Leg uit waarom covalente en elektrovalente bindingen tussen ring en as geen goed werkende systemen geven.

10 Noem minstens twee zwakkere bindingskrachten die mogelijk zijn tussen ring en as.

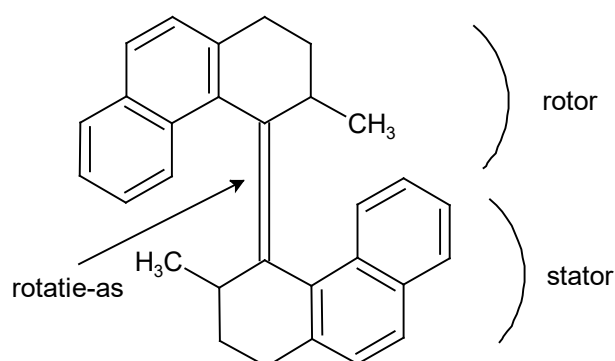
Men verschilt van mening of je de catenanen en rotoxanen als één of twee moleculen moet beschouwen.

11 Geef een argument waarom je over één molecuul zou kunnen spreken.

12 Geef een argument waarom je over twee moleculen zou kunnen spreken.

Feringa

In 1999 kwam het eerste moleculaire motortje van Feringa. Hierbij hoeft je niet te vragen of het om één of twee moleculen gaat. Het skelet van zo'n moleculair motortje staat in figuur 2 afgebeeld.



Figuur 2

13 Leg uit waarom hier geen twijfel is of het één of twee moleculen zijn.

Feringa liet onder invloed van licht of warmte de stereo-isomerie van bovenstaand molecuul veranderen.

14 Leg uit welke twee vormen van stereo-isomerie in dit molecuul voorkomen.

In dit moleculaire motortje draaien de onderdelen, de beide drie-ring-systemen ten opzichte van elkaar.

15 Beredeneer wat er moet gebeuren om dit te laten plaatsvinden.

De twee onderdelen kunnen ongestoord in beide richtingen ten opzichte van elkaar draaien. Wanneer je grotere groepen aanbrengt aan de buitenkant van de twee onderdelen kun je sterische/ruimtelijke hindering krijgen. Hierbij kun je het molecuul zo bouwen dat de draaiing maar in één richting kan optreden.

In het begin draaiden de motortjes onder invloed van licht en warmte. Inmiddels worden deze moleculaire motortjes ook aangedreven door omkeerbare chemische reacties. Dit heeft een groot voordeel ten opzichte van warmte of licht.

16 Leg uit wat dit voordeel is.

Nu en in de toekomst

Waar wordt nu al aan gewerkt en wat kunnen we nu met deze systemen in de toekomst verwachten?

Het effect van een moleculaire motor is op moleculair niveau. Als je op macroscopisch niveau iets wilt waarnemen, bij voorbeeld een kunstspier laten bewegen heb je miljarden van deze motortjes nodig.

17 Wat moet je met deze miljarden motortjes doen om effect te bewerkstelligen?

Veel mensen die op dit gebied werken verwachten dat de eerste toepassingen niet al te ingewikkeld zullen zijn.

Aan welke toepassingen denkt Feringa eigenlijk voor zijn moleculaire motoren? De toekomst voorspellen is altijd moeilijk. Toch lijken een paar toepassingen redelijk dichtbij te zijn. “We werken aan een eiwitcomplex dat poriën vormt in blaasjes. Die poriën kunnen we openen en sluiten met behulp van een moleculaire schakelaar die op licht reageert”, legt Feringa uit. De blaasjes kunnen bijvoorbeeld een geneesmiddel bevatten, dat door een lichtpuls op de juiste plek vrijkomt.

Bron: <http://www.nemokennislink.nl/publicaties/ben-feringa-maakt-t-met-moleculen>

Hierdoor wordt de giftigheid van bepaalde geneesmiddelen beperkt, wanneer je het vergelijkt met het innemen van een pil of het toedienen via een infuus.

18 Leg uit waardoor de giftigheid voor de patiënt afneemt.

Deze tak van onderzoek heet fotofarmacologie.

19 Verklaar deze naam.

Feringa wil synthetische motoren ook vastmaken aan DNA en eiwitten. Door zo'n motor te activeren, verandert de vorm en daarmee de werking van het molecuul dat er aan vast zit. “Op den duur zouden we zo biologische processen kunnen controleren.” Een opvallend voorbeeld is onlangs gepubliceerd door Canadese wetenschappers, die een

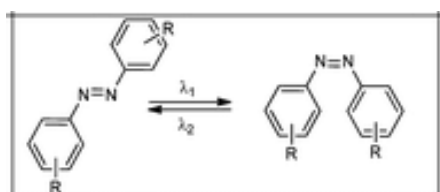
dergelijk systeem gebruikten om neurotransmissie in zebravissen te controleren. “Zij kunnen de motorische neuronen, die de spieren aansturen, uitzetten. Op die manier kunnen ze de vis letterlijk stilzetten. Dat is fascinerend.”

Bron: <http://www.nemokennislink.nl/publicaties/ben-feringa-maakt-t-met-moleculen>

20 Bedenk een toepassing van de ontdekking van de Canadese wetenschappers.

Heel veel biologische processen worden geactiveerd door licht. Een bepaald gedeelte in de eiwitstructuur absorbeert een foton, en dat resulteert in een chemische omzetting, waarbij een verandering in de ruimtelijke structuur van het aangehechte eiwit optreedt. Veel biologische processen hebben te maken met stereo-isomerie. Denk hierbij aan zien en fotosynthese. Deze processen zijn volkomen omkeerbaar.

Eén van de moleculen die ze gebruiken om vast te maken aan DNA is azobenzeen. In figuur 3 zijn structuurformules van azobenzeen afgebeeld.



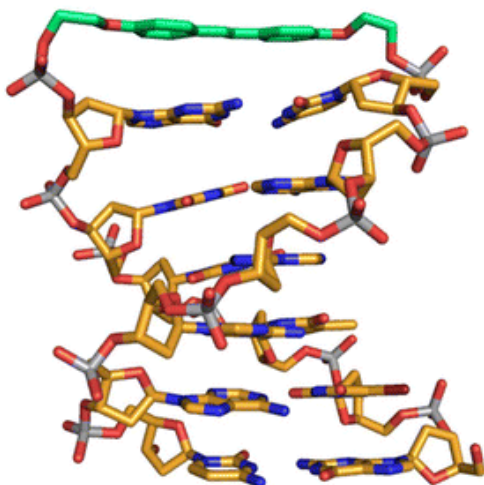
Figuur 3

Uit figuur 3 blijkt dat er isomerie optreedt bij azobenzeen.

21 Welk type isomerie treedt op bij azobenzeen?

Om geschikt te zijn voor biologische toepassingen moet dit molecuul snel heen en weer kunnen schakelen tussen de twee isomere vormen. Bovendien moet dit gebeuren onder invloed van licht bij een golflengte die niet schadelijk is voor menselijk weefsel.

In figuur 4 zie je een moleculaire schakelaar, een azobenzeen molecuul, dat bovenin de structuur de beide helixen van DNA aan elkaar bindt.



Figuur 4

22 Leg uit dat de draaiing om de N=N binding van het azobenzeenmolecuul resulteert in een verandering van de ruimtelijke structuur van het aangehechte DNA.

Nobelprijs 2016 Chemie

- 1 Nee, niet echt. Het zijn twee moleculen die niet met elkaar verbonden zijn via atoombindingen, maar elkaar ook niet kunnen loslaten. Het is een aparte klasse in de moleculaire stoffen.
- 2 Het koperion houdt tijdens de synthese de moleculen op hun plaats, zodat ze door elkaar heen komen. Het koperion kan daarna weggenomen worden. Het heeft de functie van een katalysator.
- 3 Bij een werkende machine bewegen onderdelen in een bepaalde richting, zodat er arbeid verricht kan worden.
- 4 Bij een catenaan zoals hier afgebeeld, kunnen de ringen in beide richtingen om elkaar heen bewegen, waarbij geen enkele richting de voorkeur heeft. De beweging is niet gericht.
Er moet gezorgd worden dat één ring slechts op één manier om de andere kan bewegen.
- 5 De diameter van de ring moet kleiner zijn dan de diameter van de obstakels aan de uiteinden van de as.
- 6 De ring kan draaien om de as, maar kan ook van links naar rechts en omgekeerd bewegen.
- 7 Je moet dan de pH veranderen om de ring te laten bewegen.
- 8 Eén van de twee groepen moet een zure groep bevatten en de tweede groep moet een basische groep bevatten. Zodat de ring bij een lage pH bij een andere groep zit dan bij een hoge pH.
- 9 Dan heb je teveel energie nodig om de switch om te zetten. Je moet dan een sterke binding verbreken zoals een atoombinding of een ionbinding.
- 10 Vanderwaalskrachten, H-bruggen, dipool-dipoolkrachten.
- 11 Je zou van één molecuul kunnen spreken omdat de twee onderdelen niet van elkaar af kunnen komen zonder atoombindingen te verbreken.
- 12 Je kunt over twee moleculen spreken, omdat het twee eigen entiteiten zijn. Ze zijn niet met elkaar verbonden door een atoombinding.
- 13 Het is één molecuul waarin alle atomen via-via met atoombindingen aan elkaar vastzitten.
- 14 Rondom de dubbele binding is cis-trans-isomerie mogelijk. Bij de methylgroepen is sprake van een asymmetrisch koolstofatoom, dus optische isomerie.
- 15 De dubbele binding is star. Om de twee onderdelen ten opzichte van elkaar te laten draaien moet de dubbele binding tijdelijk omgezet worden in een enkele.
- 16 Je hoeft niet apart licht of warmte te leveren. De chemische reactie die de aandrijving levert, is omkeerbaar.
- 17 Je moet al deze motortjes laten samenwerken om macroscopisch iets te kunnen waarnemen.
- 18 Je hebt veel minder medicijn nodig dan wanneer je een pil inneemt of wanneer het medicijn met een infuus wordt toegediend. De geneesmiddelen komen nu namelijk meteen aan op de plek waar ze nodig zijn en worden niet meer of slechts gedeeltelijk door het hele lichaam verspreid.
- 19 Foto betekent licht. Farmacologie betekent geneesmiddelenleer. Hier gaat het dus om toedienen van geneesmiddelen met behulp van licht.
- 20 Dit betekent dat ze de neuronen ook weer kunnen aanzetten. Je zou misschien op deze manier mensen met verlammingen kunnen helpen.
- 21 Ook hier treedt cis-transisomerie op.
- 22 Wanneer er DNA aan is gehecht, zwiept dat mee met de omzetting van de trans- naar de cisvorm. Dan wordt het DNA molecuul van vorm veranderd.

Opmerking:

Deze opgave kan goed gesplitst worden. Er zijn vier, goed van elkaar te onderscheiden delen.

Vraag 1 tot en met 4 over werk Sauvage.

Vraag 5 tot en met 12 over werk Stoddart.

Vraag 13 tot en met 16 over werk Feringa.

Vraag 17 tot en met 22 over Nu en in de toekomst.

Bron azobenzenen: <http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/cr300179f>

MOLECULAIRE MOTOR I

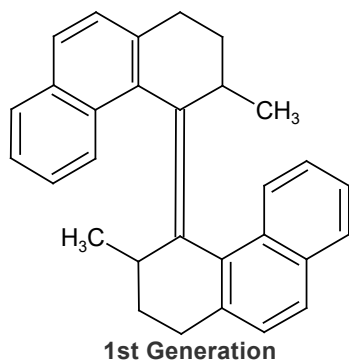
<i>Klas</i>	5,6 v
<i>Subdomein</i>	Bindingen, structuren en eigenschappen
<i>Vaardigheid</i>	Informatie
<i>Specificaties</i>	Stereoisomerie, cis-trans
<i>Trefwoorden</i>	Nobelprijs, Feringa, energiediagram, (in)stabiliteit, asymmetrisch koolstofatoom
<i>Vaardigheidsvraag</i>	Informatieverwerkingsvraag

Professor dr. Ben Feringa heeft de Nobelprijs voor Chemie 2016 toekend gekregen voor het werk aan moleculaire motoren. Werk dat hij uiteraard niet alleen heeft uitgevoerd maar met een heel team van onderzoekers gedurende vele jaren.

Moleculaire motoren zijn moleculen die onder invloed van UV licht en warmte om een as kunnen draaien.

De eerste generatie moleculaire motoren van Feringa en medewerkers, met de centrale dubbele binding als draai-as, heeft de structuurformule zoals weergegeven in figuur 1. Deze moleculaire motor kan slechts in één richting draaien.

Bouw van de moleculaire motor



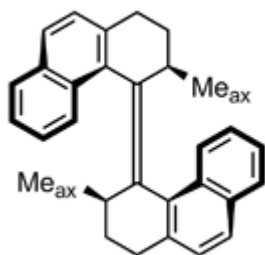
Figuur 1

- 1 Leg uit waarom je niet zou verwachten dat in dit molecuul draaibaarheid mogelijk is.
- 2 Leg uit welke binding in het molecuul niet juist is weer gegeven.
- 3 Leg uit waarom men voor deze onjuiste weergave zal hebben gekozen.

Er zijn meerdere isomeren mogelijk van het molecuul zoals getekend in figuur 1.

- 4 Leg uit dat je de structuurformule kunt opvatten als een trans-isomeer.
- 5 Teken de structuurformule van het cis-isomeer.
- 6 Leg uit dat ook optische isomerie mogelijk is. Geef aan welk koolstofatoom/welke koolstofatomen hiervoor verantwoordelijk is/zijn.

In figuur 2 staat de structuurformule uit figuur 1 meer ruimtelijk weergegeven.



Figuur 2

Bindingen die uit het vlak van de tekening naar voren steken worden dikker aangezet, terwijl bindingen die uit het vlak van de tekening naar achteren steken een gestreept uiterlijk krijgen.

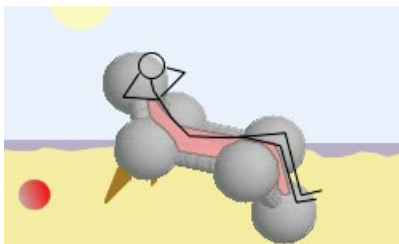
De twee zesringen aan de centrale dubbele binding lijken in de tekening vlak.

7 Leg uit dat deze twee zesringen niet volledig vlak kunnen zijn.

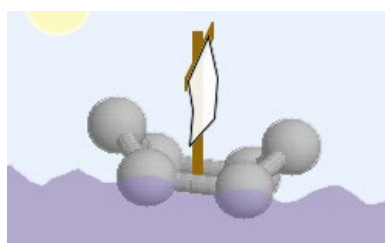
In de structuurformule staat verder Me_{ax} aangegeven. De notatie Me_{ax} geeft aan dat je te maken hebt met een *axiale* methylgroep aan de niet vlakke cyclohexaanring

Axiaal en equatoriaal

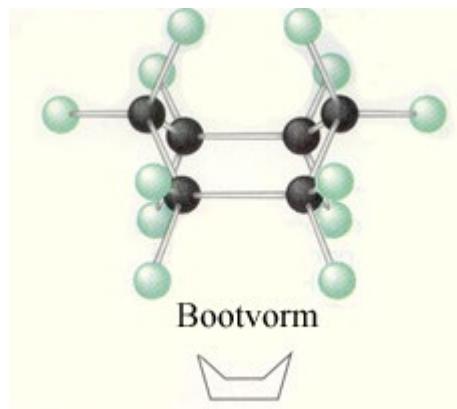
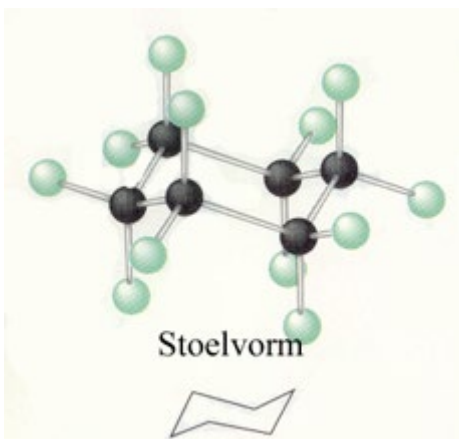
Cyclohexaan is geen vlak molecuul. Het kan meerdere ruimtelijke structuren innemen. De energetisch meest gunstige is de stoelvorm.



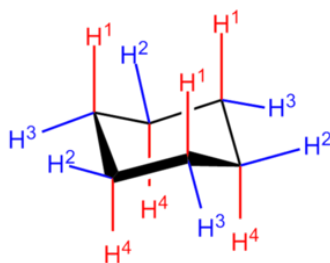
Stoel



Boot

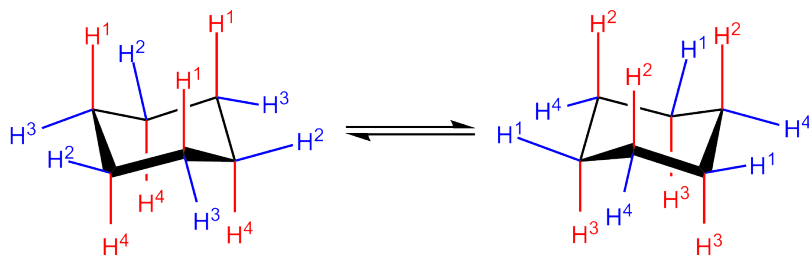


De cyclohexaanconformatie met aanduiding van de verschillende posities van de waterstofatomen:

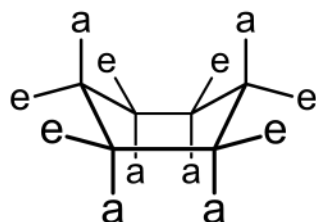


- axiaal naar boven gericht (H^1), axiaal naar beneden gericht (H^4), evenwijdig aan de as loodrecht op het gemiddelde vlak van de ring
- equatoriaal naar boven gericht (H^2) en equatoriaal naar beneden gericht (H^3), ze liggen min of meer in het vlak van de ring

Bij het omklappen van de ene stoel-vorm naar de andere verwisselen de H's van positie: de axiale gaan naar equatoriaal en omgekeerd.

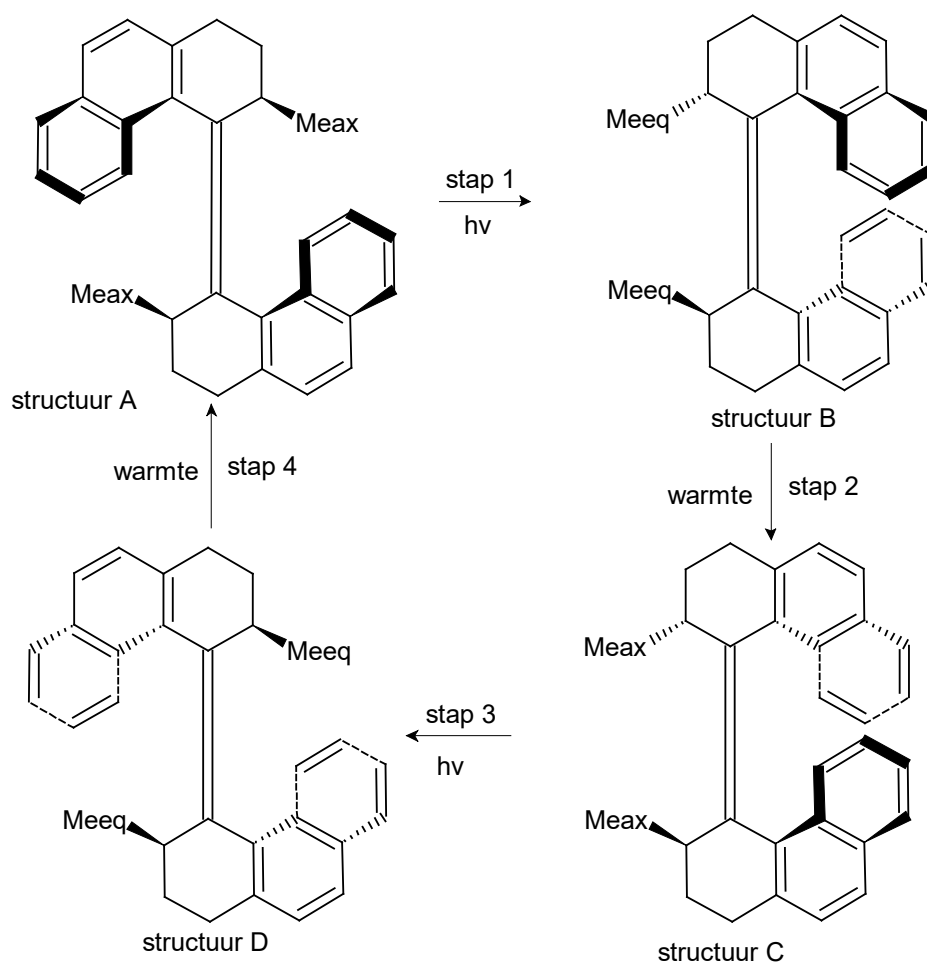


Cyclohexaan kan ook in de bootvorm voorkomen. Ook hier spreek je dan over axiaal (a) en equatoriaal (e).



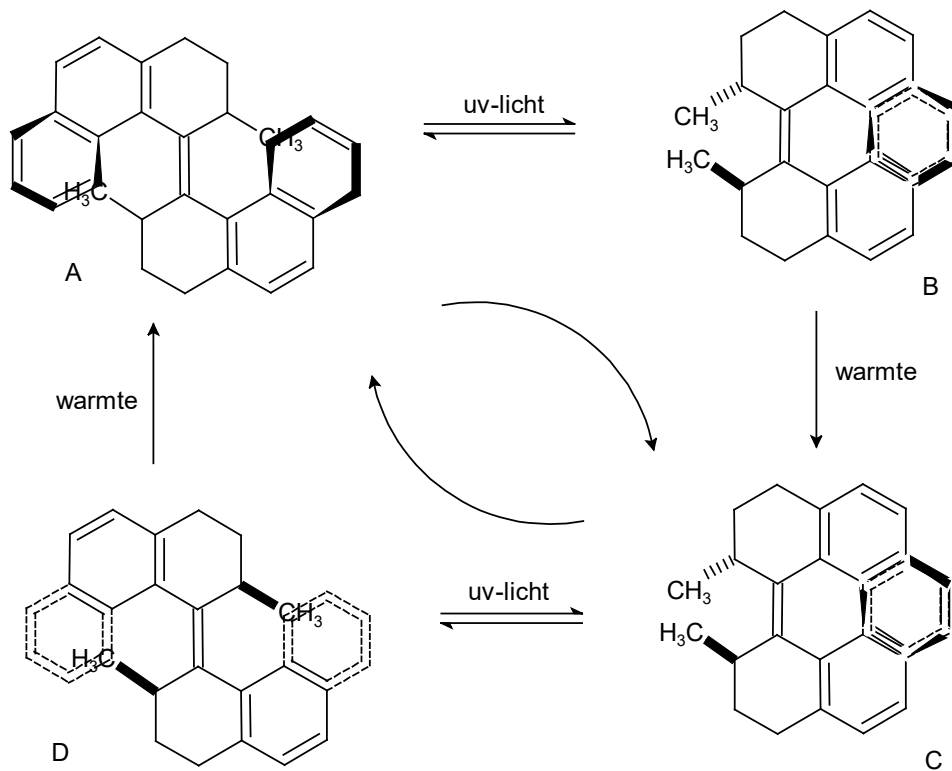
Draaiing van de moleculaire motor

In figuur 3 staat de draaiing van de moleculaire motor weer gegeven. Men beschouwt het onderste deel van het molecuul als de “stator” (draait niet) en het bovenste deel als de rotor (die draait ten opzichte van de stator).



Figuur 3

In figuur 4 staat de draaiing van de moleculaire motor ook weergegeven, waarbij je kunt zien of er ruimtelijke/sterische hindering optreedt.

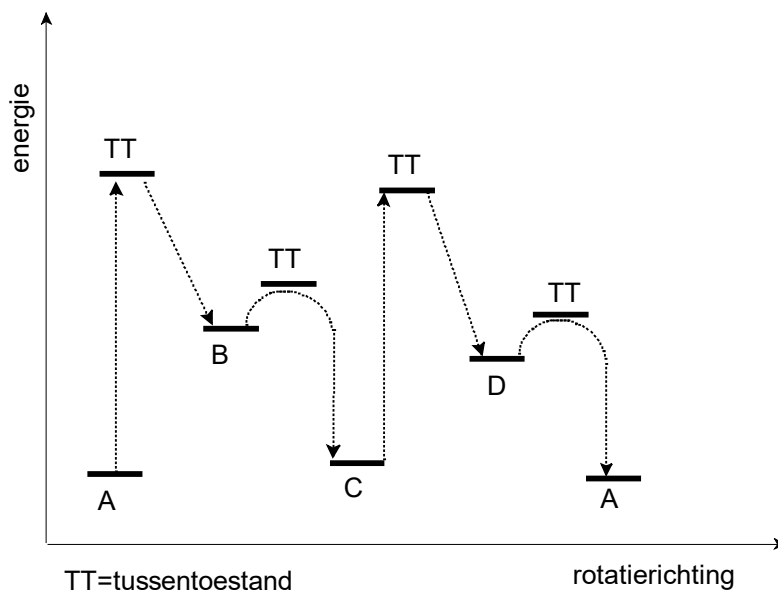


Figuur 4

Stap 1 en stap 3 in de rotatie zijn evenwichten.

- 8 Leg uit waardoor de draaiing van de moleculaire motor toch maar in één richting verloopt en niet in de omgekeerde richting.

In figuur 5 staat het energiediagram van de draaiing van de moleculaire motor weergegeven.



Figuur 5

- 9 Leg aan de hand van de structuurformules uit waardoor structuur B instabieler is (een hoger energieniveau heeft) dan structuur A.

Stap 2 (overgang van structuur B naar C, figuur 3) verloopt bij 20 °C. Stap 4 verloopt bij 60 °C.

- 10 Leg uit welk gegeven uit het energiediagram (figuur 5) je de hogere temperatuur voor stap 4 ten opzichte van stap 2 verklaart.

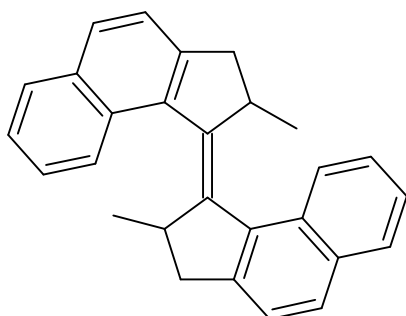
Ontwikkelingen na de eerste generatie

De eerste generatie moleculaire motoren had “veel” tijd nodig voor één complete rotatie. Men heeft geprobeerd in nieuwe generaties de rotatietijd te verkleinen door aanpassingen in het molecuul.

Zo hebben de onderzoekers in de eerste generatie moleculaire motor de beide methylgroepen vervangen door een ethylgroep.

- 11 Leg uit waardoor je mag verwachten dat de rotatietijd van de moleculen met een ethylgroep nu kleiner wordt.

In figuur 6 staat een moleculaire motor waarin men beide zesringen aan de dubbele binding vervangen heeft door vijftringen.



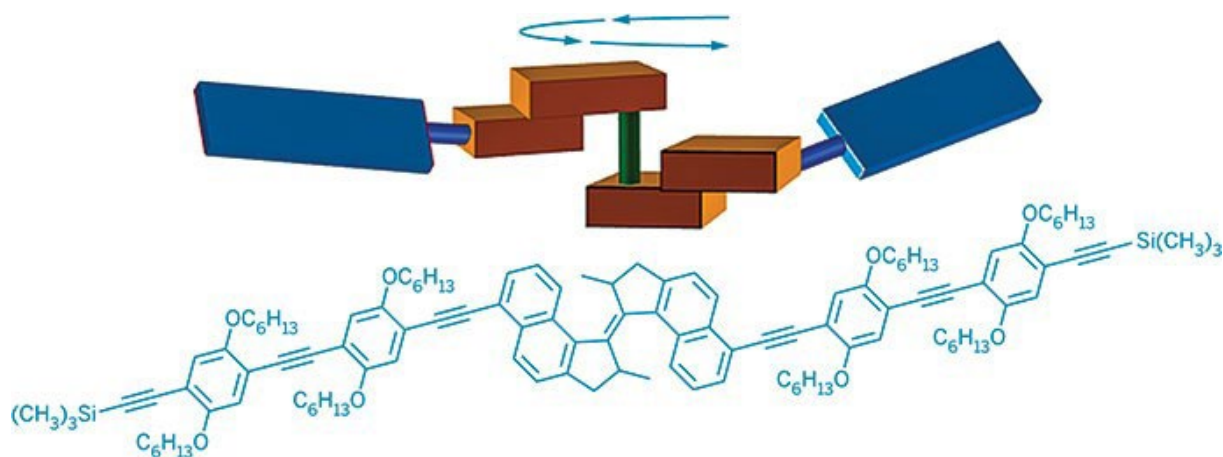
Figuur 6

De stappen 1 tot en met 4 treden net zoals bij de moleculaire motor met de zesring op. Echter wel bij lagere temperaturen en de totale rotatietijd is kleiner.

- 12 Leg uit wat de vervanging van de zesring door de vijfring voor invloed heeft op de ruimtelijke/sterische hindering in de structuren van het molecuul.
13 Leg uit of dit een kortere rotatietijd kan verklaren.

Op basis van de moleculaire rotor in figuur 6 heeft men moleculaire roerders gesynthetiseerd figuur 7.





Figuur 7

Bron: <http://www.benferringa.com/spotlights.php>

De roersnelheid van deze roerder blijkt niet afhankelijk te zijn van de polariteit van het oplosmiddel: zowel in hexaan als in methanol is de roersnelheid even groot.

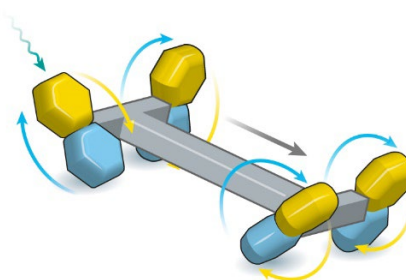
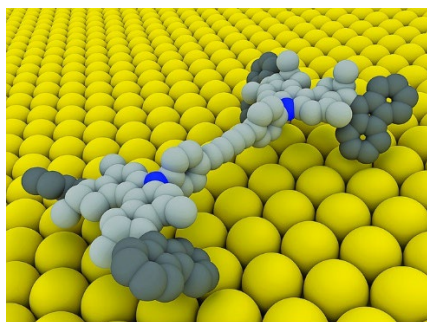
- 14 Leg uit of je hieruit kunt concluderen dat intermoleculaire krachten tussen de oplosmiddelmoleculen en het roerdermolecuul een rol spelen op de roersnelheid.

Wel bleek de viscositeit (stroperigheid) van de oplossing een rol te spelen. Bij grotere viscositeit van het oplosmiddel blijkt de roersnelheid af te nemen.

- 15 Geef hiervoor een verklaring.

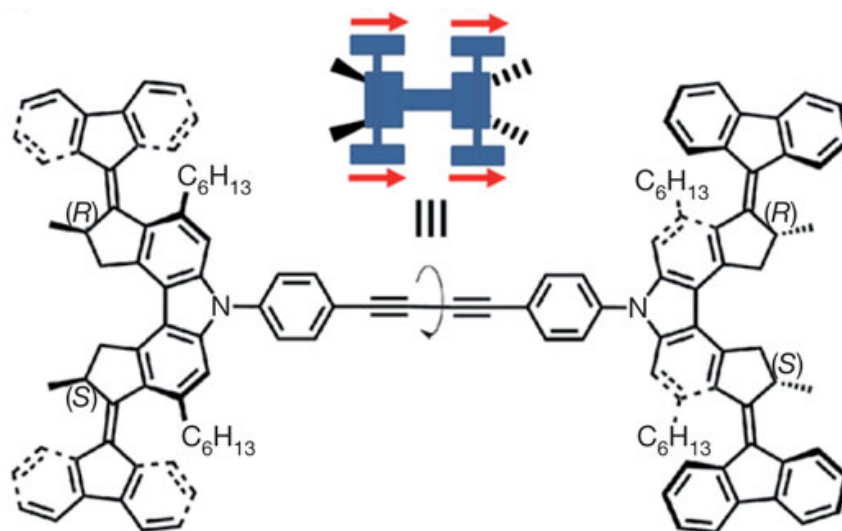
Moleculaire auto

Ben Feringa en zijn onderzoeksteam hebben rond 2011 een vierwiel aangedreven molecuulautootje gebouwd.



Bronnen: <http://cen.acs.org/articles/94/web/2016/10/Molecular-machines-garner-2016-Nobel-Prize-in-Chemistry.html> en <http://www.nature.com/news/the-tiniest-lego-a-tale-of-nanoscale-motors-rotors-switches-and-pumps-1.18262>

De molecuulstructuur van de moleculaire auto staat weergegeven in figuur 8.



Figuur 8

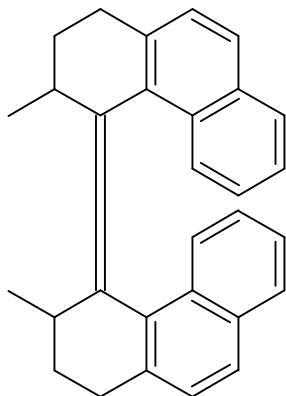
Bron <http://www.nature.com/nature/journal/v479/n7372/full/nature10587.html>

16 Leg uit hoe je deze moleculaire auto kunt laten rijden.

Moleculaire motor I

- 1 Dubbele bindingen zijn star en niet draaibaar in tegenstelling tot enkele bindingen.
- 2 De dubbele binding heeft een veel te grote lengte ten opzichte van de andere bindingen.
- 3 Anders vallen delen van het molecuul over elkaar heen en is de structuurformule slecht "leesbaar".
- 4 Het naftaleengedeelte ("de twee benzeenringen") onder en boven in de structuur zitten aan weerszijde (trans) van de dubbele binding.

5



- 6 De twee koolstofatomen waar de methylgroep aan zit zijn asymmetrische koolstofatomen.
- 7 Er zijn in de zesring drie koolstofatomen die een tetraëder structuur hebben (CH_2 , CH_2 en $\text{CH}(\text{CH}_3)$).
- 8 Door stap 2, die aflopend is, verschuift het evenwicht 1 volledig naar rechts. Hetzelfde treedt op bij evenwicht 3, die gevolgd wordt door de aflopende stap i4.
- 9 Zowel de beide naftaleengedeeltes als de twee methylgroepen die nu beide equatoriaal liggen, hinderen elkaar onderling ruimtelijk. Dit zorgt voor instabiliteit van het molecuul en betekent een hoger energieniveau.
- 10 De grotere activeringsenergie. Je moet hier meer energie toevoeren, dit kan in de vorm van warmte (hogere temperatuur).
- 11 De grotere sterische hindering door de ethylgroep in de vergelijkbare structuren B en D zal de omzetting naar respectievelijk C en A versnellen. Ook een rol speelt de grotere sterische hindering in A tussen de ethylgroep en het naftaleengedeelte waardoor structuur A instabieler is. Dit resulteert in een hoger energieniveau en dus een lagere activeringsenergie voor stap 2.
- 12 Bij aanwezigheid van de zesring worden de naftaleenringen en de methylgroep meer naar onder gericht, bij de vijftring meer naar "buiten". Er zal minder sterische/ruimtelijke hindering zijn.
- 13 Er is minder tijd nodig om de benodigde energie te verkrijgen.
- 14 Doordat de polariteit van het oplosmiddel geen invloed hebben op de roersnelheid.
- 15 Hoe viskeuzer (stropiger) een vloeistof is, des te moeilijker is hij te roeren doordat meer wrijving optreedt. Dit roerdermolecuul dat lange armen heeft zal hier ook last van de wrijving ondervinden.
- 16 In het molecuul in figuur 8 is in "de wielen" een basisstructuur herkenbaar als de eenvoudige moleculaire motor, namelijk een actor en een rotor aan een dubbele binding, wel met een andere stator. Door te zorgen dat de vier rotorgroepen aan de dubbele binding de vier stappen doorlopen zal elk van "de wielen" een beweging in dezelfde richting gaan maken en kan de moleculaire auto 'rijden'.

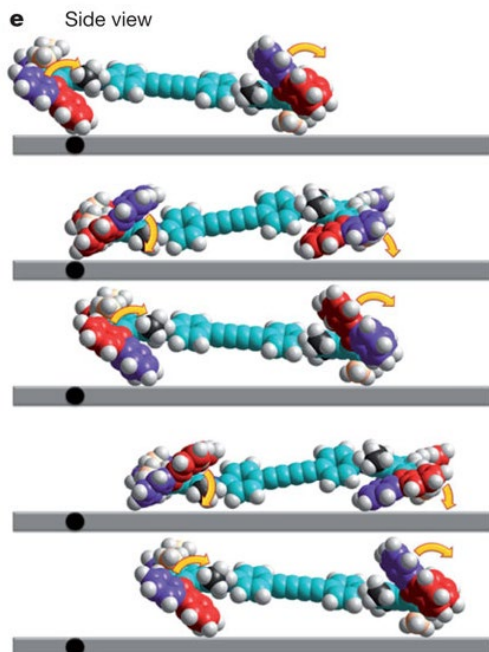
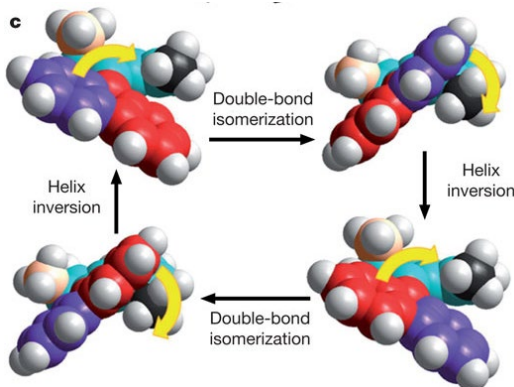
Extra info bij antwoord vraag 16

Elektrische aandrijving

De Groningse moleculaire motor is helemaal van deze tijd want hij heeft elektrische

aandrijving. Een accu is niet aan boord; de elektriciteit komt van buiten. Niet met een stroomkabel – dat is tamelijk lastig op de schaal van enkele moleculen. De Groningers gebruikten een Scanning Tunneling Microsoop. Die heeft een uiterst scherpe elektrisch geleidende naald, met op het tipje maar een paar atomen. Via deze tip is het mogelijk de moleculaire motor van elektronen te voorzien. Dat gaat zonder direct contact, de elektronen springen van de tip het molecuul in. De interactie met de elektronen van het molecuul zelf zorgt vervolgens voor een schoksgewijze rotatie van de wielen. Dankzij de uitgekiende moleculaire structuur kan de rotatie maar één richting hebben, zodat het autootje werkelijk vooruit beweegt.

Bron: <http://www.nemokennislink.nl/publicaties/elektrische-nano-auto-uit-groningen>



Bron: Kudernac T. e.a., 2011, *Electrically driven directional motion of a four-wheeled molecule on a metal surface*, *Nature*, 479, 208-211

Opmerkingen

- Zie voor animatie moleculaire motor eerste generatie:

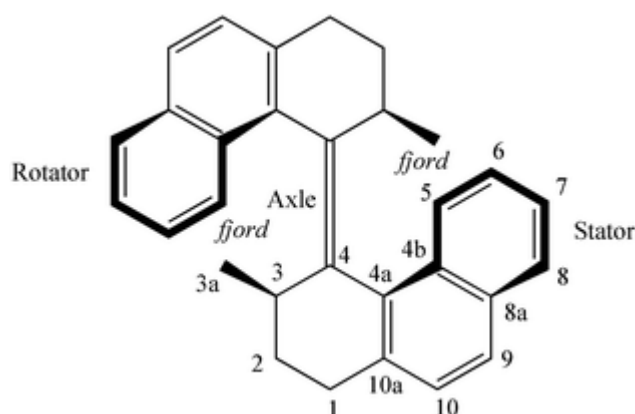
<http://www.benferinga.com/research.php>

- zie voor moleculaire auto (Java nodig): <http://www.ch.imperial.ac.uk/rzepa/blog/?p=5615>
- U kunt bij cyclohexaan de uitleg mbt de bootstructuur eventueel weg laten.
- Prachtige foto's van de modellen staan in het tijdschrift New Scientist, december 2016

- *Geraadpleegde literatuur:*

- * Chen, J., e.a., **2014**, Molecular stirrers in action, *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 14924-14932
- * Kistemaker, J. e.a., **2015**, Nature Chemistry, Unidirectional rotary motion in achiral molecular motors, 7, 890-896
- * Koumura, N., e.a., **1999**, Light-driven monodirectional molecular rotor, *Nature*, 401, 152-155
- * Kudernac T., e.a., **2011**, Electrically driven directional motion of a four-wheeled molecule on a surface, *Nature*, 479, 208-211
- * Pollard, M. e.a., **2007**, Rate acceleration of light-driven rotary molecular motors, *Adv. Funct. Mater.*, 17, 718-729
- * Wiel ter, M., e.a., **2003**, increased speed of rotation for the smallest light-driven molecular motor, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 15076-15086
- * Wiel ter, M., e.a., **2005**, Light-driven molecular motors: Stepwise thermal Helix inversion during unidirectional rotation of sterically overcrowded biphenanthrylidenes, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 14208-14222
- * Wiel ter, M., e.a., **2007**, Synthesis, stereochemistry, and photochemical and thermal behaviour of bis-ter-butyl substituted overcrowded alkenes, *Org. Biomol. Chem.*, 5, 87-96

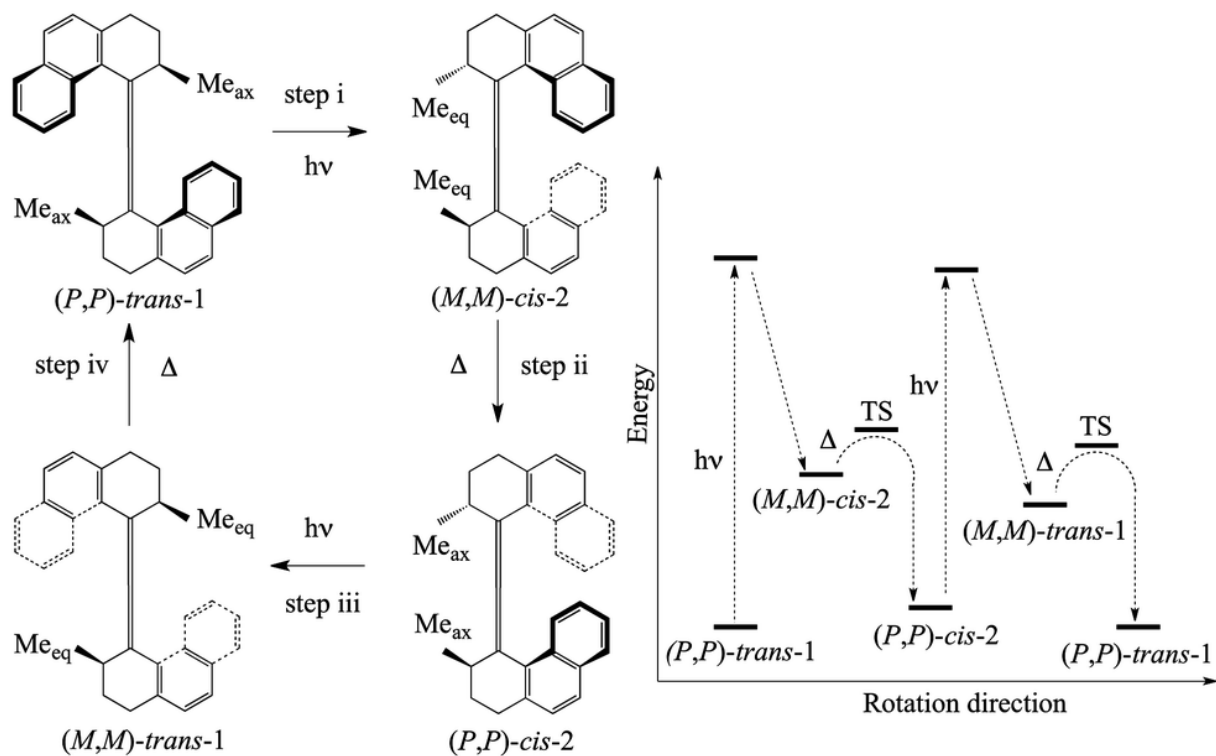
-



Scheme 1 Chemical structure and atom numbering of Feringa's first-generation (3*R*,3'*R*)-(P,P)-*trans*-1,1',2,2',3,3',4,4'-octahydro-3,3'-dimethyl-4,4'-biphenanthrylidene rotary molecular motor .

Bron: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2014/ra/c3ra46880a>

Originele tekeningen figuur 3 en 5



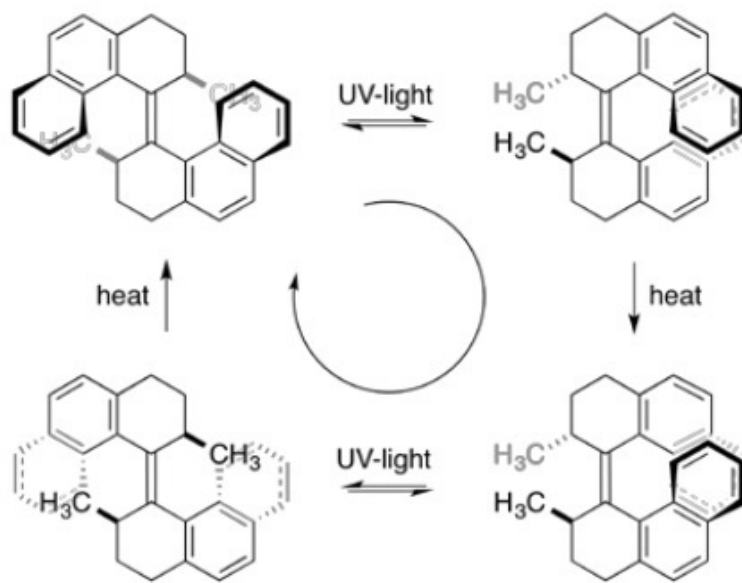
P stands for the right-handed helix and M for the left-handed helix

Bron: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2014/ra/c3ra46880a>

Structuur A en C kun je opvatten als onderdeel van een rechtsdraaiende helix en structuur B en D van een linksdraaiende helix



Originele tekening figuur 4



MOLECULAIRE MOTOR II

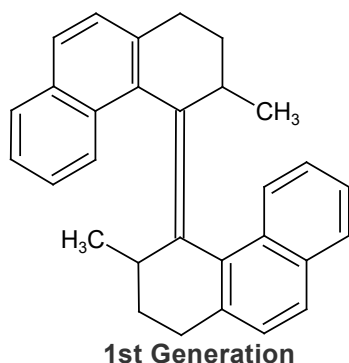
<i>Klas</i>	5-6 v
<i>Subdomein</i>	Deeltjesmodellen, Bindingen, structuren en eigenschappen
<i>Vaardigheid</i>	Modelvorming
<i>Specificaties</i>	Structuurformules
<i>Trefwoorden</i>	Molecuuldoos, cis-trans, stabiliteit, energiediagram
<i>Vaardigheidsvraag</i>	Informatieverwerkingsvraag,

Professor dr. Ben Feringa heeft de Nobelprijs voor Chemie 2016 toegekend gekregen voor het werk aan moleculaire motoren. Werk dat hij uiteraard niet alleen uitgevoerd heeft maar met een heel team van onderzoekers gedurende vele jaren.

Moleculaire motoren zijn moleculen die onder invloed van UV licht en warmte om een as kunnen draaien.

De eerste generatie moleculaire motoren van Feringa en medewerkers, met de centrale dubbele binding als draai-as, heeft de structuurformule zoals weergegeven in figuur 1. Deze moleculaire motor kan slechts in één richting draaien.

Eerste generatie moleculaire motor



Figuur 1

- 1 Leg uit waarom je niet zou verwachten dat in dit molecuul draaibaarheid mogelijk is.

Tijdens deze opdracht ga je de moleculaire motor nabouwen met behulp van een molecuuldoos.

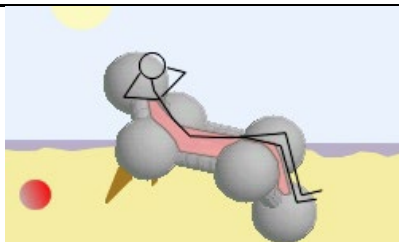
- 2 Noteer de molecuulformule van de moleculaire motor in figuur 1. (Dan weet je hoeveel koolstofatomen en waterstofatomen je nodig hebt.)

Informatie ten behoeve van het bouwen van de structuurformules

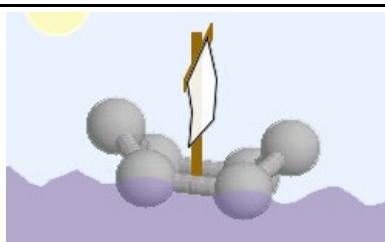
Bindingen die uit het vlak van de tekening naar voren steken worden dikker aangezet, terwijl bindingen die in het vlak van de tekening naar achteren steken een gestreept uiterlijk krijgen. De twee zesringen aan de centrale dubbele binding lijken in de tekening vlak, dat zijn ze echter niet.

In de structuurformule staat verder Me_{ax} aangegeven. De notatie Me_{ax} geeft aan dat je te maken heb met een *axiale* methylgroep aan de niet vlakke cyclohexaanring

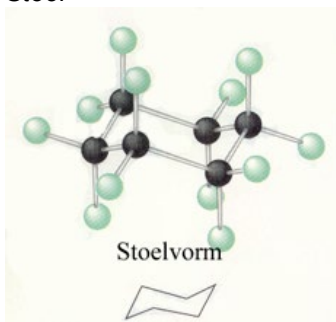
Cyclohexaan is geen vlak molecuul. Het kan meerdere ruimtelijke structuren innemen. De energetisch meest gunstige vorm is de stoelvorm.



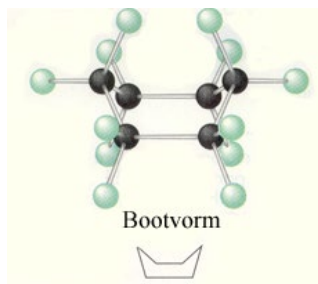
Stoel



Boot

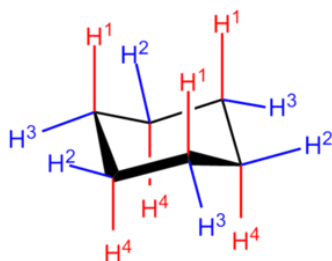


Stoelvorm



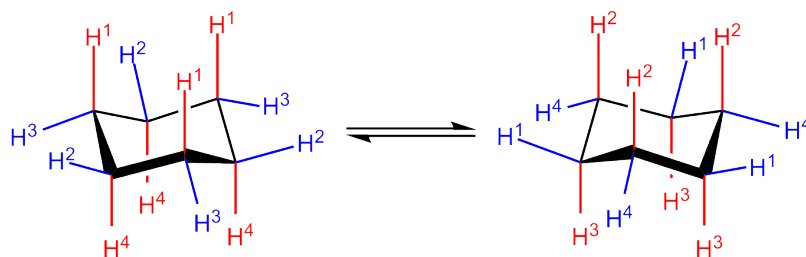
Bootvorm

De cyclohexaanconformatie met aanduiding van de verschillende posities van de waterstofatomen:

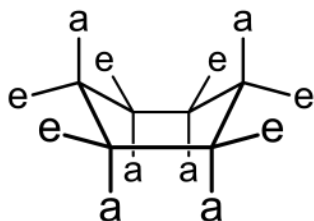


- axiaal naar boven gericht (H^1), axiaal naar beneden gericht (H^4), evenwijdig aan de as loodrecht op het gemiddelde vlak van de ring
- equatoriaal naar boven gericht (H^2) en equatoriaal naar beneden gericht (H^3), ze liggen min of meer in het vlak van de ring

Bij het omklappen van de ene stoel-vorm naar de andere verwisselen de H's van positie: de axiale gaan naar equatoriaal en omgekeerd.

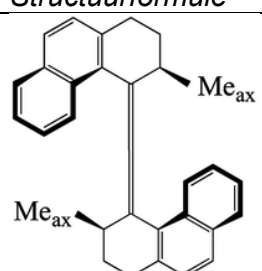
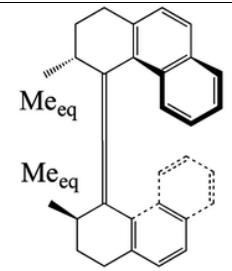
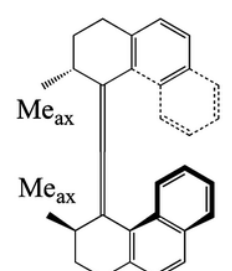
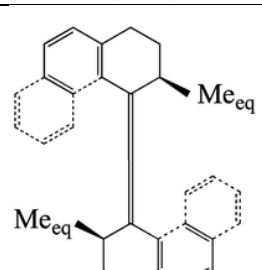


Cyclohexaan kan ook in de bootvorm voorkomen. Ook hier spreek je dan over axiaal (a) en equatoriaal (e).



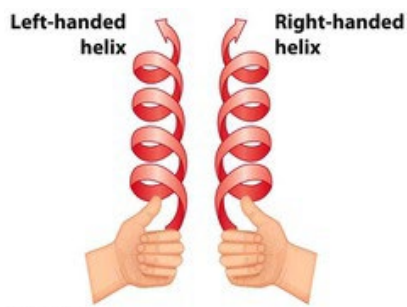
Er zijn vier isomeren van de structuurformule van de moleculaire motor mogelijk. Je gaat met vier duo's elk een van de isomeren bouwen.

- 3 Spreek af wie welk van de onderstaande isomeren A t/m D bouwt. Ieder duo bouwt zijn toegekende isomeer.

Isomeer	Structuurformule
A	
B	
C	
D	

- 4 Leg uit dat je structuurformule A kunt opvatten als een trans-isomeer.
 5 Welke structuur is het bijbehorende cis-isomeer?
 6 Leg uit dat ook optische isomerie mogelijk is. Geef aan welk koolstofatoom/welke koolstofatomen hiervoor verantwoordelijk is/zijn.

Volgens Feringa en zijn medewerkers kun je structuur A en C opvatten als onderdeel van een rechtsdraaiende helix (wenteltrap, zie figuur 2) en structuur B en D van een linksdraaiende helix.

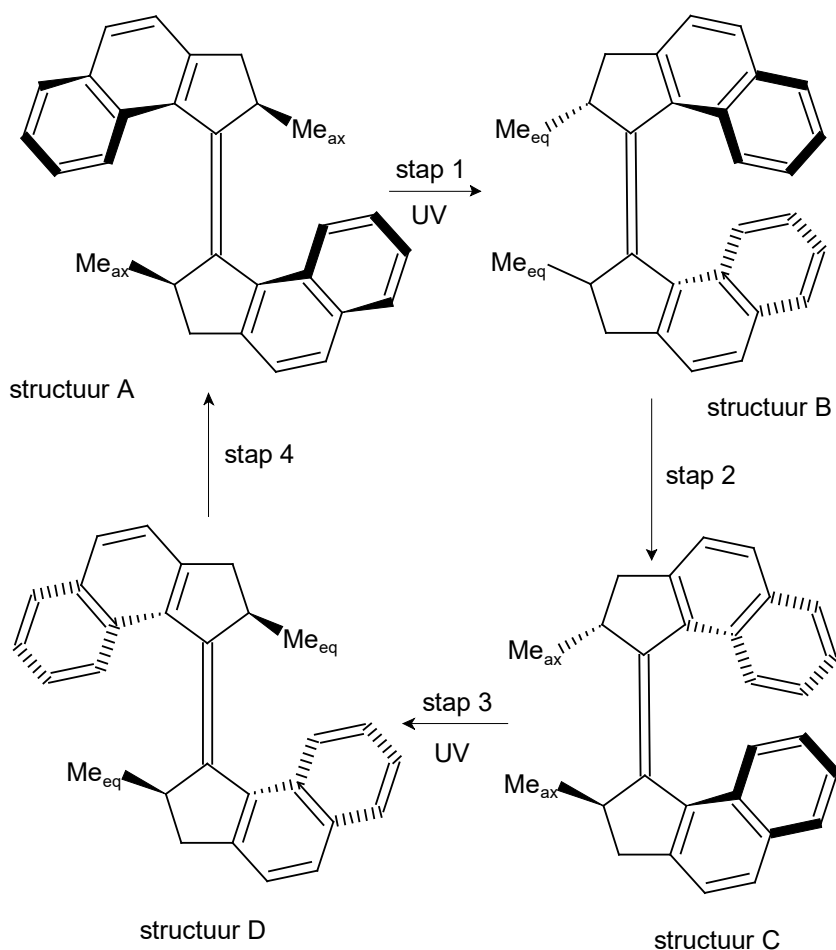


Figuur 2 Rechts- en linksdraaiende helix (wenteltrap)

- 7 Controleer met de modellen, die door je groep gebouwd zijn, deze uitspraak voor de structuren A t/m D. Met andere woorden kun je je hand zo om het gebouwde model leggen dat je een de rechtsdraaiende/linksdraaiende helix herkent.

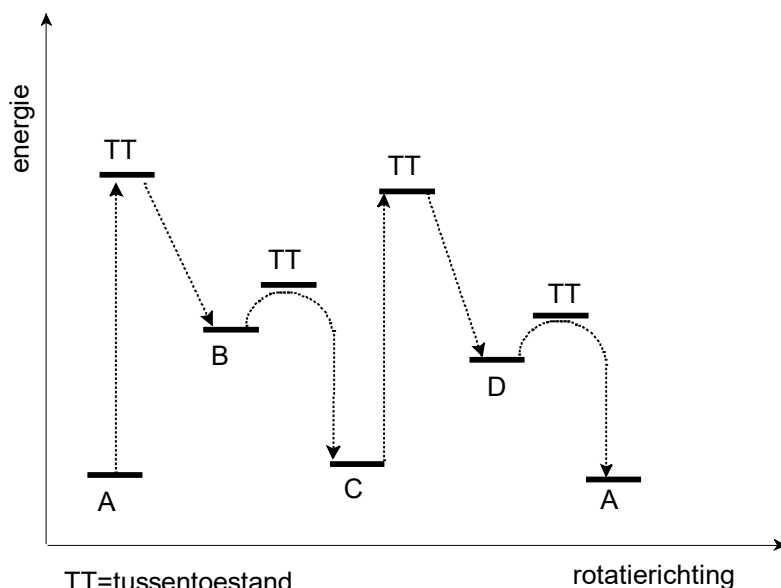
Draaiing van de moleculaire motor

In figuur 3A staat de draaiing van de moleculaire motor weer gegeven. Men beschouwt het onderste deel van het molecuul als de “stator” (draait niet) en het bovenste deel als de rotor (die draait ten opzichte van de stator).



Figuur 3A

In de literatuur heeft men een energiediagram (figuur 3B) getekend voor de rotatie van de eerste generatie moleculaire motor.



Figuur 3B

Hoe hoger het energieniveau van een molecuul, hoe instabieler het molecuul. De instabiliteit van een molecuul wordt onder andere bepaald door de ruimtelijke (sterische) hindering in een molecuul.

- 8 Controleer met elkaar in de groep aan de hand van de gebouwde structuren A t/m D en het energiediagram in figuur 3B het verschil in energieniveau's horende bij de structuren A t/m D door te kijken naar de sterische/ruimtelijke hindering. Licht je antwoord toe.

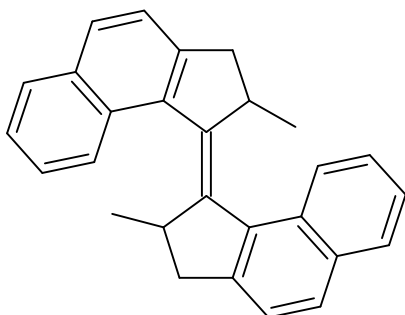
Ontwikkelingen na de eerste generatie

De eerste generatie moleculaire motoren heeft "veel" tijd nodig voor één complete rotatie. Men heeft geprobeerd in nieuwe generaties de rotatietijd te verkleinen door aanpassingen in het molecuul.

Zo hebben de onderzoekers de beide methylgroepen in de eerste generatie moleculaire motor vervangen door ethylgroepen.

- 9 Vervang in de structuren A t/m D de methylgroepen door ethylgroepen en bepaal of elk van de vier moleculen daardoor stabiel of instabieler wordt.

In figuur 4 staat een moleculaire motor waarin men beide zesringen aan de dubbele binding vervangen heeft door vijftringen.



Figuur 4

Net zoals bij de moleculaire motor met de zesring treden de stappen 1 t/m 4 op. Echter wel bij lagere temperaturen en de totale rotatietijd is kleiner.

- 10 Leg uit welke invloed de vervanging van de zesring door de vijfring heeft op de ruimtelijke structuur en de stabiliteit van elk van de vier moleculen. Let hier bij op de sterische/ruimtelijke hindering.

Moleculaire motor II

De opgave is in deze opzet alleen geschikt voor 5,6 v aangezien havo geen cis-trans isomerie kent. U kunt uiteraard zonder deze termen de structuren laten bouwen in klas 4v en 5h. En met name insteken op de sterische hindering in de moleculen.

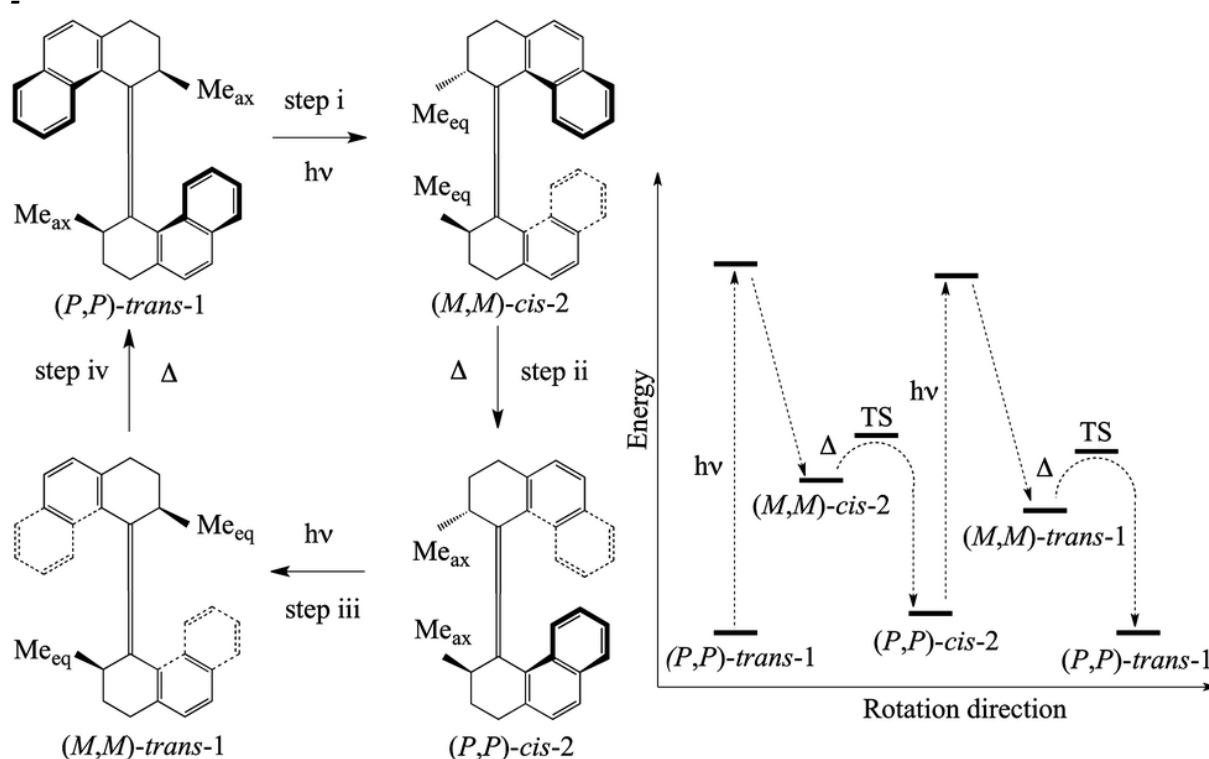
- Molecuulformule: $C_{30}H_{28}$ (en 75 "bindingstokjes", indien voor een dubbele binding twee stokjes gebruikt moeten worden).

- zie voor antwoorden de vragen en antwoorden van de Chemie Aktueel opgave 1612 04 Moleculaire motor I.

- Zie voor animatie moleculaire motor eerste generatie:

<http://www.benferinga.com/research.php>

- In de eerste artikelen in de literatuur over de eerste generatie moleculaire motoren wordt niet duidelijk of de zesringen aan de dubbele bindingen stoel dan wel boot vorm hebben. In een later artikel staat dat het om de bootvorm zou gaan. U zou een onderzoeksvraag kunnen toevoegen om te kijken naar eventuele verschillen m.b.t. sterische hindering indien er sprake is van stoel respectievelijk bootstructuur.



P stands for the right-handed [helix](#) and M for the left-handed helix

Bron: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2014/ra/c3ra46880a>

Opmerkingen

- De molecuulmodellen A t/m D zijn gebouwd met een molecuuldoos van Molymod. Zie <http://www.vosinstrumenten.nl/onderwijs/scheikunde/molecuulmodellen/molymod-molecuulmodellen/molymod-organische-basis-set.html>. Voor de bindingen zijn de lange "stokjes" gebruikt.
- Prachtige foto's van de modellen staan in het tijdschrift New Scientist, december 2016.
- Geraadpleegde literatuur, zie Chemie Aktueel opgave 161204 Moleculaire motor I.