

De Onderzoeksgroep
Algemene Chemie

nodigt U graag uit op de openbare verdediging van het proefschrift van

Eline Desmedt

ter behaling van de graad van Doctor in de wetenschappen

Titel van het proefschrift:

Exploring the chemical compound space of hexaphyrin-based
nonlinear optical switches with inverse molecular design

Promotoren:

Prof. dr. Mercedes Alonso

Prof. dr. ir. Freija De Vleeschouwer

De verdediging heeft plaats op

**Vrijdag 10 januari 2025 om 17u00 in
auditorium I.0.01**

Campus Etterbeek VUB, Pleinlaan 2, Elsene.

De verdediging is ook te volgen via een livestream.
Contacteer Eline Desmedt voor meer informatie.

Samenstelling van de jury

Prof. dr. Ulrich Hennecke (VUB, voorzitter)

Prof. dr. Frank De Proft (VUB, secretaris)

Prof. dr. Jan De Beule (VUB)

Prof. dr. Benoît Champagne (UNamur)

Dr. Eduard Matito (DIPC, UPV/EHU, ES)

Dr. Julia Contreras-Garcia (Sorbonne Université &
CNRS, FR)

Curriculum vitae

Eline Desmedt behaalde de graad van Master of Science in de Chemie aan de Vrije Universiteit Brussel in 2019. Daarna startte ze haar doctoraat bij de onderzoeksgroep Algemene Chemie (ALGC) met een predoctorale beurs toegekend door het FWO.

Ze is co-auteur van acht wetenschappelijke artikels in peer-reviewed internationale tijdschriften, waaronder vijf keer als eerste auteur. Eline Desmedt presenteerde haar werk op internationale conferenties met vijf mondelinge en vijf posterpresentaties en werd bekroond met twee posterprijzen. Naast het lesgeven, begeleidde ze drie bachelor- en vier masterstudenten in het kader van hun thesis. Ze presenteerde haar onderzoek ook voor een breed publiek via een podcast en een EOS-blogpost.

Abstract van het doctoraatsonderzoek

Gedreven door haar nieuwsgierigheid heeft de mensheid onbekende delen van de Aarde en daarbuiten verkend. Op dezelfde manier onderzoeken scheikundigen de chemische verbindingruimte (CCS) op zoek naar nieuwe, onontdekte moleculen voor allerlei mogelijke toepassingen, bijvoorbeeld in geneeskunde en materiaalkunde. Relevant voor ons werk is het toegenomen belang van de zoektocht naar efficiënte moleculaire elektronische apparaten, die het potentieel vertonen om de huidige silicoon gebaseerde technologieën te vervangen. Porfyriënen en hun geëxpandeerde analogen zijn onlangs naar voor geschoven als uitstekende kandidaten voor nabij-infrarood kleurstoffen en optoelektronische apparaten, zoals niet-lineaire optische schakelaars, dankzij hun afstembare chemische en fotofysische eigenschappen. Eén strategie om de niet-lineaire optische (NLO) eigenschappen van deze systemen te verbeteren is het zogenaamde traditionele direct moleculaire ontwerp, waarbij functionalisaties, hier core-modificaties en meso-substituties, ingebracht worden in hun macrocyclus op basis van chemische intuïtie. Door de enorme grootte van de CCS worden alleen maar kleine regio's verkend door middel van deze methode, wat het ontdekken van nieuwe gefunctionaliseerde moleculen voor NLO toepassingen uitdagend maakt. Door omgekeerde ontwerpmethoden toe te passen willen we efficiënter grotere regio's van de CCS doorzoeken om beloftevolle geëxpandeerde porfyriëne schakelaars te vinden op basis van hun eerste-hyperpolariseerbaarheid gerelateerd aan het Hyper-Rayleigh Strooiingsverschijnsel (β_{HRS}) en het NLO-contrast tussen de AAN- en UIT-toestanden van de schakelaar.

In deze doctoraats thesis beginnen we met het linken van aromaticiteit en structurele eigenschappen aan het UV/Vis absorptiespectrum en de β_{HRS} van verschillende niet-gefunctionaliseerde hexafyrine-configuraties met diverse π -geconjugeerde topologieën en redox-toestanden. Voortbouwend op deze structuur-eigenschapsrelaties hebben we verschillende omgekeerde ontwerpprocedures uitgevoerd door middel van het *best-first search* algoritme startende van de meest gunstige redox ($26R \rightleftharpoons 28R \ \& \ 30R \rightleftharpoons 28R$) en topologische ($28M \rightleftharpoons 28R$) schakelaars. Hierbij hebben we de combinatorische CCS van meso-gesubstitueerde en core-gemodificeerde hexafyrines verder doorzocht naar NLO schakelaars met hoge contrasten. De efficiëntie van de $26R \rightleftharpoons 28R$ en $30R \rightleftharpoons 28R$ wordt in veel grotere mate verbeterd dan bij de $28M \rightleftharpoons 28R$. Tijdens deze speurtocht hebben we een uitgebreide dataset verzameld. Statistische analyse onthulde hoe elk type functionalisatie de NLO-respons van de [26]- en [30]hexafyrinen beïnvloedt en hoe deze schakelaars verschillen. Vervolgens hebben we ook multitoestand schakelaars ontworpen van het type $26R \rightleftharpoons 28R \rightleftharpoons 30R$, met als doel schakelaars te creëren met een vergelijkbare NLO respons voor beide AAN-toestanden. Door de CCS in kaart te brengen hebben we de gebieden van onze beste multitoestand schakelaars kunnen identificeren, die overlappen met de gebieden van zeer responsieve [26]- en [30]hexafyrines. Om te achterhalen waarom deze twee hexafyrine-types zich zo verschillend gedragen, hebben we machine-learning (ML) modellen en verklarende ML technieken gebruikt, die zijn ontworpen uitgaande van enkele chemische en fysische eigenschappen. Tenslotte maakten we gebruik van onze hexafyrin dataset om de voorgaande relatie tussen aromaticiteit en spectroscopische eigenschappen te veralgemenen.