

Diss. ETH No. 12821

## **Monodisperse Poly(triacetylene) Oligomers**

### **Synthesis, Characterization, and Investigation of their Physical Properties as a Function of Chain-Length and Functionalization**

A dissertation submitted to the

SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZÜRICH

for the degree of

Doctor of Natural Sciences

Presented by

**Rainer Eugen MARTIN**

Dipl. Chem. ETH

born 29.08.1970 in Dornbirn  
citizen of the Republic of Austria

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. François Diederich, examiner

Prof. Dr. Ernő Pretsch, co-examiner

Zürich 1998

---

# Summary

---

In Chapter 1, a brief introduction to basic concepts and terminologies of polymer chemistry is given. The most widely used methodologies applied to the synthesis of monodisperse  $\pi$ -conjugated oligomers are then presented, and the reader is made familiar with the useful concept of the effective conjugation length (ECL). Chapter 1 ends with an extensive survey of known monodisperse  $\pi$ -conjugated oligomers and their applications in theory and practice.

The principal topic of this thesis, which is the synthesis and investigation of monodisperse poly(triacetylene) (PTA) oligomers, is described in Chapter 2. Some alternative approaches and improvements in the synthetic routes towards (*E*)-hex-3-ene-1,5-diyne ((*E*)-1,2-diethynylethene, DEE) monomer structures are first described. A first estimation of the ECL by means of UV/Vis spectroscopy using a series of trimethylsilyl-end-capped, monodisperse PTA oligomers (up to the hexamer) and two high molecular weight polymers, where saturation of the physical properties was already achieved, is then presented. These preliminary estimations revealed a value of about  $n = 7-10$  monomer units, depending on the method of evaluation. Third harmonic generation (THG) measurements provided a similar value of  $n = 10$  for the ECL. The preparation of a second, triethylsilyl-end-capped PTA oligomer series up to the hexadecamer helped to close the interesting gap between oligomer and polymer analysis and allowed an in depth investigation above the linear structure-property regime to a length where saturation effects become apparent. The highly soluble and surprisingly stable monodisperse hexadecamer (16-mer) with its 96 (!) linearly conjugated carbon atoms (16 double and 32 triple bonds) and a length of 11.9 nm (measured between the terminal Si-atoms) currently represents the longest fully  $\pi$ -conjugated oligomer consisting of only double and triple bonds that does not gain any additional stabilization from aromatic sub-units, and exhibits considerable potential for use as a single molecular wire. Whereas convergence by cyclic and steady-state

voltammetry, UV/Vis, as well as Raman spectroscopy was observed at the predicted length of  $n = 10$  monomer units, a more complex picture for the chain-length dependence of the second hyperpolarizability  $\gamma$  emerged from THG measurements. In contrast to the predicted saturation behavior which was expected to lie around the dodecamer, the nonlinear response showed only a linear dependence between  $\gamma/n$  vs.  $n$  up to the octamer. Beyond this, a significant deviation from the linear relationship was noted. Whereas for the dodecamer the  $\gamma/n$ -value fell, it increased again for the hexadecamer to reach the saturation value previously observed for polydisperse PTA polymers. Finally, the effect of electron-donating (*p*-dimethylaminophenyl) and electron-withdrawing (*p*-nitrophenyl) groups on the physical properties of the linearly  $\pi$ -conjugated PTA backbone are analyzed by several spectroscopic techniques in two series of donor-donor (D-D) and acceptor-acceptor (A-A) functionalized oligomers, revealing some astonishing and interesting properties. In particular, the unexpected nonlinear optical behavior obtained for the higher triethylsilyl-end-capped oligomers was found to be much more pronounced in the PTA oligomer series with D-D and A-A terminal substitution.

In Chapter 3, attempts to approach new polymer types with a PTA hybrid backbone for linear and nonlinear applications are presented. A comprehensive series of structurally related chromophores has been prepared that consist of  $\pi$ -conjugated DEE segments about a central spacer intended to modulate the linear and nonlinear optical properties. The twelve different aromatic spacers serve both as a rigid girder to maintain structural integrity and a conduit for electron flow. They range from  $\pi$ -electron deficient (*e.g.*, pyridine, pyrazine) to  $\pi$ -electron rich (*e.g.*, furan, thiophene) moieties. In addition, a *trans*-Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> spacer was introduced as the central bridge in order to investigate the degree of electronic interruption between the terminal DEE units when metals are added into the conjugated backbone. Whereas the linear optical absorption properties could be only marginally influenced by the central bridge, the nature of the spacer played a significantly more pronounced role in affecting the second hyperpolarizabilities. In general, it was found that spacers with high aromaticity reduce the nonlinearity owing to strong localization of the  $\pi$ -electrons on the aromatic bridge which prohibits extended electronic communication along the unsaturated C-atom backbone. The synthesis of two polydisperse copolymers with an -A-B-A-B- sequence containing naphthalene and 2,3,5,6-tetrafluorobenzene units revealed only moderate third-order nonlinearities, which again has to be mostly ascribed to the strong tendency to form localized states. Most spacer compounds showed high fluorescence quantum

yields making them interesting building blocks for the synthesis of polymers for use in light-emitting devices (LEDs). In addition, the longest-wavelength absorption maximum  $\lambda_{\text{max}}$  of a pyridine spacer compound was found to undergo a dramatic bathochromic shift upon treatment with acid, opening perspectives for use in proton-driven switches or pH sensors.

The investigation of the photochemically reversible *trans-cis* isomerization of DEEs and TEEs substituted with electron-donating (*p*-dialkylaminophenyl) and/or electron-accepting (*p*-nitrophenyl) groups is described in Chapter 4. These chromophores are, after stilbenes and azobenzenes, only the third class of such compounds that have been investigated in a comprehensive way with respect to photoisomerization. The type and degree of D/A functionalization was found to drastically affect the partial quantum yields of isomerization  $\Phi_{\text{t} \rightarrow \text{c}}$  and  $\Phi_{\text{c} \rightarrow \text{t}}$ . Total quantum yields in *n*-hexane varied across a wide range from  $\Phi_{\text{total}} = 0.72$  for a bis-acceptor substituted TEE to  $\Phi_{\text{total}} = 0.015$  for a fourfold, bis-donor, bis-acceptor functionalized TEE derivative. The specific photochemical behavior of these chromophores, such as a strong relationship between  $\Phi_{\text{total}}$  and solvent polarity, the pronounced dependence of  $\Phi_{\text{t} \rightarrow \text{c}}$  and  $\Phi_{\text{c} \rightarrow \text{t}}$  on the wavelength of excitation  $\lambda_{\text{exc}}$ , and the absence of any thermally inducible isomerization at 27 °C in *n*-hexane, sets them apart from similarly substituted stilbene derivatives. Most of their photochemical properties can be rationalized as a result of the expanded  $\pi$ -conjugated carbon frame, which allows arylated DEEs and TEEs to attain planarity in both isomeric forms. Therefore, electronic and solvent effects on the isomerization behavior can be studied and quantified separately from steric influences. This property again differentiates this class of chromophores from the analogously functionalized stilbene counterparts.

Finally, in Chapter 5, the synthesis of a series of novel TEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidine-*N*-oxyl) diradicals in which two TEMPO moieties are attached to the termini of rigid acetylenic and phenylacetylenic molecular rods is described. Short synthetic entries were developed for all five target molecules with averaged end-to-end distances ranging from 1.4 nm to 2.8 nm, as calculated from molecular dynamics simulations. The interradsical distances in these rigid, linear molecules were determined by a new four-pulse version of the pulsed double electron-electron resonance (DEER) experiment that allowed for the first time broad distributions of electron-electron distances to be measured without dead-time artifacts. The dipolar spectra revealed end-to-end distances for the oligomers, which agreed within experimental error, with

---

## *Summary*

---

the averaged calculated electron-electron distances. This new method may find wide application in biological and materials sciences for the determination of electron-electron distances up to the predicted theoretical limit of approximately 8 nm.

---

# Zusammenfassung

---

In Kapitel 1 wird zunächst eine kurze Einführung zu grundlegenden Begriffen und Terminologien der Polymerchemie gegeben. Anschliessend werden die bedeutensten Synthesestrategien, welche für die Herstellung von monodispersen,  $\pi$ -konjugierten Oligomeren Anwendung finden, vorgestellt, und der Leser wird mit dem nützlichen Konzept der effektiven Konjugationslänge (effective conjugation length, ECL) vertraut gemacht. Kapitel 1 schliesst mit einer umfassenden Zusammenstellung bekannter monodisperser  $\pi$ -konjugierter Oligomere und deren Anwendungen in Theorie und Praxis.

Das Hauptthema dieser Arbeit, die Synthese und Untersuchung von monodispersen Poly(triacetylen) (PTA) Oligomeren, wird in Kapitel 2 vorgestellt. Zunächst werden Alternativen und Optimierungen in der Synthese von (*E*)-Hex-3-en-1,5-diin ((*E*)-1,2-Diethinylethen, DEE) Monomerstrukturen diskutiert. Eine monodisperse, mit Trimethylsilyl-Endgruppen versehene Serie von PTA Oligomeren (bis hin zum Hexameren), sowie zwei Polymere mit höherem Molekulargewicht, die bereits Sättigung der physikalischen Eigenschaften aufzeigten, ermöglichten anhand von UV/Vis spektroskopischen Messungen eine erste Abschätzung der ECL. Diese vorläufigen Ergebnisse zeigten, je nach Auswertungsmethode, einen Bereich von  $n = 7-10$  monomeren Einheiten. Messungen mittels Frequenzverdreifung (third harmonic generation, THG) ergaben für die ECL einen ähnlichen Wert von  $n = 10$ . Die Herstellung einer zweiten, mit Triethylsilyl-Endgruppen versehenen Serie von Oligomeren, die bis hin zum Hexadecameren reichte, war von entscheidender Bedeutung, um die interessante Lücke zwischen Oligomer- und Polymeranalyse zu schliessen und ermöglichte eine umfassende Untersuchung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen in einem Bereich, in dem bereits Sättigungseffekte zu beobachten sind. Zudem stellt das ausserordentlich gut lösliche und überraschend stabile, monodisperse Hexadecamer (16-mer) mit seinen 96 (!) linear konjugierten Kohlenstoffatomen

(16 Doppel- und 32 Dreifachbindungen) und einer Länge von 11.9 nm (gemessen zwischen den terminalen Si-Atomen) das gegenwärtig längste, durchgehend  $\pi$ -konjugierte Oligomer dar, welches nur aus Doppel- und Dreifachbindungen aufgebaut ist, keinerlei zusätzliche Stabilisierung von aromatischen Einheiten erfährt, und ein beträchtliches Potential bei der Verwendung als singulärer molekularer Draht aufweist. Während mittels Cyclo- und stationärer Voltammetrie, UV/Vis, sowie Raman Spektroskopie Konvergenz bei der vorausgesagten Länge von  $n = 10$  Monomereinheiten beobachtet wurde, ergaben THG Messungen einen wesentlich komplexeren Zusammenhang zwischen Kettenlänge und zweiter Hyperpolarisierbarkeit  $\gamma$ . Entgegen der etwa im Bereich des Dodecameren erwarteten Sättigung, zeigte die nichtlineare optische Antwort nur bis hin zum Octameren zwischen  $\gamma/n$  vs.  $n$  eine lineare Abhängigkeit. Oberhalb dieses Bereiches wurde eine signifikante Abweichung von der linearen Beziehung beobachtet. Während für das Dodecamer der  $\gamma/n$ -Wert abfiel, zeigte derjenige des Hexadecameren wiederum einen Anstieg und erreichte den bereits früher für polydisperse PTA Polymere beobachteten Sättigungswert. Abschliessend werden die Auswirkungen von elektronenschiebenden (*p*-Dimethylaminophenyl) und elektronenziehenden (*p*-Nitrophenyl) Gruppen auf die physikalischen Eigenschaften des linear  $\pi$ -konjugierten PTA Rückgrates anhand verschiedenster spektroskopischer Methoden an zwei Serien von Donor-Donor (D-D) und Acceptor-Acceptor (A-A) funktionalisierten Oligomeren untersucht, was zu einigen überraschenden und interessanten Eigenschaften führte. Im besonderen zeigte sich, dass das unerwartete nichtlineare optische Verhalten, das in der mit Triethylsilyl-Endgruppen versehenen Oligomerenreihe beobachtet wurde, in den D-D und A-A end-substituierten Serien wesentlich ausgeprägter ist.

In Kapitel 3 werden Versuche vorgestellt, neue Polymere mit einem PTA Hybridrückgrat für lineare und nichtlineare optische Anwendungen herzustellen. Eine umfassende Serie von strukturell verwandten Chromophoren wurde synthetisiert, deren  $\pi$ -konjugierte DEE Segmente über eine zentrale Brückeneinheit miteinander verbundenen sind, um eine Modulation der linearen und nichtlinearen optischen Eigenschaften zu erreichen. Die zwölf verschiedenen aromatischen Einheiten, die als zentrales Element in die neuen DEE Monomere eingebaut wurden, dienten sowohl als starre, die strukturelle Integrität erhaltende als auch den Elektronenfluss kontrollierende Brückenelemente. Diese reichen von  $\pi$ -elektronenarmen (z. Bsp. Pyridin, Pyrazin) bis hin zu  $\pi$ -elektronenreichen (z. Bsp. Furan, Thiophen) Systemen. Zusätzlich wurde, um das Ausmass der elektronischen Abschirmung beim Einbau von Metallen in das

konjugierte System zu untersuchen, eine Verbindung mit *trans*-Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Brücke hergestellt. Während die linearen optischen Absorptionseigenschaften durch den Einbau einer zentralen Brückeneinheit nur eine marginale Beeinflussung erfuhren, spielte für die zweite Hyperpolarisierbarkeit die Art des Distanzhalters eine wesentlich signifikantere Rolle. Im allgemeinen zeigte sich, dass Brückenelemente mit hoher Aromatizität die Nichtlinearität reduzieren, da eine ausgeprägte Lokalisierung der  $\pi$ -Elektronen auf der aromatischen Einheit stattfindet, wodurch eine elektronische Kommunikation über das ungesättigte Kohlenstoffgerüst hinweg weitgehend verhindert wird. Die Synthese von zwei polydispersen Copolymeren mit -A-B-A-B- Sequenz, die Naphthalen- und 2,3,5,6-Tetrafluorbenzoleinheiten enthalten, ergaben nur mässige Nichtlinearitäten dritter Ordnung, was wiederum auf die hohe Tendenz zur Ausbildung stark lokalisierter Zustände zurückgeführt werden kann. Die überwiegende Anzahl der neuen Verbindungen wies hohe Fluoreszenzquantenausbeuten auf, was sie zu interessanten Bausteinen für die Synthese von Polymeren für licht-emittierende Bauteile (LEDs) macht. Zudem zeigte eine Verbindung mit Pyridinbrücke bei Zugabe von Säure eine dramatische bathochrome Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums  $\lambda_{\text{max}}$ , was Perspektiven zur Verwendung in wasserstoffionen-getriebenen Schaltern oder pH Sensoren eröffnet.

Eine Studie zur photochemischen, reversiblen *trans-cis* Isomerisierung von DEEs und TEEs, die mit elektronenschiebenden (*p*-Dialkylaminophenyl) und/oder elektronenziehenden (*p*-Nitrophenyl) Gruppen substituiert sind, wird in Kapitel 4 vorgestellt. Diese Chromophore stellen, nach Stilbenen und Azobenzolen, erst die dritte Klasse derartiger Verbindungen dar, die auf ihr photochemisches Isomerisierungsverhalten hin ausführlich untersucht wurden. Es zeigte sich, dass Art und Anzahl der D/A Funktionalisierung einen signifikanten Einfluss auf die partiellen Quantenausbeuten  $\Phi_{t \rightarrow c}$  und  $\Phi_{c \rightarrow t}$  ausübt. Die totalen Quantenausbeuten in *n*-Hexan variierten in einem weiten Bereich von  $\Phi_{\text{total}} = 0.72$  für ein bis-Acceptor substituiertes TEE bis hin zu  $\Phi_{\text{total}} = 0.015$  für ein vierfach, bis-Donor, bis-Acceptor funktionalisiertes TEE Derivat. Das spezifische photochemische Verhalten dieser Chromophore, wie etwa eine starke Beziehung zwischen  $\Phi_{\text{total}}$  und der Lösungsmittelpolarität, die ausgesprochene Abhängigkeit von  $\Phi_{t \rightarrow c}$  und  $\Phi_{c \rightarrow t}$  von der Anregungswellenlänge  $\lambda_{\text{exc}}$ , als auch die Abwesenheit von jeglicher thermisch induzierbarer Isomerisierung bei 27 °C in *n*-Hexan, unterscheidet diese in eindeutiger Weise von ähnlich substituierten Stilben-derivaten. Die überwiegende Anzahl ihrer photochemischen Eigenschaften lässt sich durch das expandierte  $\pi$ -konjugierte Kohlenstoffgerüst erklären, welches arylierten



DEEs und TEEs vollständige Planarität in beiden isomeren Formen ermöglicht. Dadurch können elektronische und lösungsmittelabhängige Effekte von sterischen Einflüssen abgekoppelt studiert und quantifiziert werden. Eine Tatsache, die diese Chromophorenklasse ganz entscheidend von analog funktionalisierten Stilbenen abhebt.

Im abschliessenden Kapitel 5 wird die Synthese einer Serie von neuartigen TEMPO (2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-*N*-oxyl) Diradikalen, bei denen zwei TEMPO Einheiten an den Enden von starren, molekularen Stäben aus Acetylen- und Phenylacetyleneinheiten angebracht sind, beschrieben. Kurze synthetische Zugänge wurden für alle fünf Zielmoleküle entwickelt, deren End-zu-End Abstände entsprechend von Moleküldynamiksimulationen im Bereich von 1.4 bis 2.8 nm liegen. Die Interradikalabstände in diesen starren, linearen Verbindungen wurden mittels einer neuen Vier-Puls Version des gepulsten Doppel Elektronen-Elektronen Resonanz (DEER) Experimentes ermittelt, das es zum erstenmal ermöglichte, breite Verteilungen von Elektronen-Elektronen Abständen ohne Totzeitartefakte zu bestimmen. Die dipolaren Spektren ergaben für die Oligomere End-zu-End Abstände, die, innerhalb des experimentellen Fehlers, in sehr guter Übereinstimmung mit den berechneten, gemittelten Elektronen-Elektronen Distanzen sind. Es ist zu erwarten, dass diese neue Methode zur Bestimmung von Elektron-Elektron Abständen bis hinauf zum theoretisch vorhergesagten Limit von 8 nm weitreichende Anwendungen in biologischen und materialwissenschaftlichen Forschungsgebieten finden wird.