

Diss. ETH No. 12928

**Theoretical Investigations on the Structural, Electronic, and  
Optical Characteristics of Functionalized Tetraethynylethenes**

A dissertation submitted to the  
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZÜRICH

for the degree of  
Doctor of Natural Sciences

Presented by  
Anouk Hilger  
Dipl. Chem. Ing. ETHZ

born 28.11.1970  
citizen of the Grand-Duchy of Luxembourg

accepted on the recommendation of  
PD Prof. Dr. Hans Peter Lüthi, examiner  
Prof. Dr. François Diederich, co-examiner

Zürich 1998

## Summary

The theoretical studies described in the present thesis outline the application of computational chemistry techniques to the field of molecular carbon-rich organic materials. The principal topic of this thesis embodies the investigations of the molecular, electronic, and optical characteristics of a series of organic molecules with a delocalized  $\pi$ -electron system that are organized around the unique all-carbon framework of tetraethynylethene (TEE). By analyzing these properties, the project aims to advance the fundamental knowledge of  $\pi$ -electron delocalization in extended acetylenic systems.

Chapter 1 briefly describes computational chemistry and the various approaches applied to the present work. Furthermore, the established significance of computational chemistry techniques as a reliable tool for the design of new compounds and for predicting properties in materials is related. In order to illustrate general design guidelines for the optimization of material properties on the basis of computational investigations, a survey of established structure-property relationships of  $\pi$ -conjugated organic molecules and polymers is then presented. Chapter 1 concludes with an overview of a series of known TEE derivatives which have been used as building blocks for carbon-rich nanometer-sized compounds.

The present study starts with the examination of the molecular structures of the neutral and reduced species of *p*-nitrophenyl substituted tetraethynylethenes (TEEs) and their 1,2-diethynylethenes (DEEs) homologues as described in Chapter 2. One of the most revealing observations from the calculations on *trans*-bis(*p*-nitrophenyl) substituted TEE is that upon reduction the system experiences considerable structural rearrangement, leading to a cumulenic/quinoid form of TEE core and phenyl rings. Most importantly, the cen-

tral bond gains significant single bond character. Further investigations on the extent of  $\pi$ -conjugation upon reduction reveal that, compared to their DEE homologues, the bis(*p*-nitrophenyl) TEE derivatives experience less structural changes on the acetylenic carbon moieties of the core linking the two substituents, but a stronger lengthening of the central bond. This behavior has been explained by the extended  $\pi$ -conjugated framework of the two-dimensional TEE architecture. Finally, the stronger tendency towards bond length alternation observed upon reduction in the *trans*- and *cis*-TEE derivatives compared to the *gem*-TEEs is ascribed to the dominance of the linear conjugation over the cross conjugation pathway.

The electrochemical and electronic properties of a series of (*p*-nitrophenyl) TEE systems are presented in Chapter 3. The experimental observation that the nitrophenyl groups behave essentially as independent redox centers conflicts with the results from the calculations, which clearly predict that the incurred charges are effectively distributed throughout the  $\pi$ -conjugated system. A possible bipolaron formation mechanism rationalizes the two opposing observations.

The dramatic structural change in *trans*-bis(*p*-nitrophenyl) substituted TEE upon reduction suggests that the torsion about the central olefinic bond, which acquires significant single bond character in the dianion, should adopt a very low value. In Chapter 4, this prediction is confirmed by the calculated low barriers to rotation. The resulting facile isomerization in the dianion has been subsequently validated experimentally by the electrochemical *cis-trans* isomerization of a model DEE derivative. Chapter 4 also includes the attempts to explain the experimentally observed *trans-cis* photochemical isomerization of TEEs substituted with electron-donating [*p*-(dimethylamino)phenyl] and/or electron-accepting (*p*-nitrophenyl) groups. Unfortunately, the expected explanation with regard to different isomerization behaviors could not be obtained from the calculated potential energy surfaces.

In Chapter 5, studies concentrate on the calculated electron affinities of a comprehensive series of modeled nitrosubstituted  $\pi$ -conjugated carbon-rich systems, formed of double bonds, triple bonds, and aromatic rings. The following guidelines for the design of novel materials with high electron affinities have crystallized out: the electron accepting nitro group, triple bonds, and a two-dimensionally conjugated framework enhance the electron affinities, whereas, interestingly, the insertion of a phenyl ring between the acceptor substituent and the  $\pi$ -conjugated carbon chain reduces the electron affinities of the

modeled compounds if the carbon chain contains at least one triple bond. However, replacement of the phenyl ring by a heteroaromatic group (thiophene and pyridine) seems to result in an increase of the electron affinities.

Finally, in Chapter 6, the calculations of the optical properties of a series of nitrophenyl and nitrothienyl donor-acceptor TEEs are described. The computed electronic absorption spectra excellently reproduce the experimentally observed spectra. The optical characteristics are further analyzed as a function of substitution pattern (*trans*-, *cis*-, or *gem*-orientation of the substituents) and nature of the acceptor substituent (*p*-nitrophenyl or 2-nitrothienyl). As expected, the absorption spectra reveal a bathochromic shift of the lowest energy absorption band upon changing from a geminal cross conjugated substitution pattern to the *trans* and *cis* linearly conjugated paths, demonstrating that cross conjugation is less effective than linear conjugation. The nitrothienyl substituted TEEs absorb at lower energy compared to the nitrophenyl homologues, showing the ability of the thiophene moiety to better participate in the charge delocalization. Most importantly, the calculations can explain the observed intensities of the absorption bands. Of great interest is the second lowest lying energy absorption band of the *trans*-derivatives, which is very weak compared to the *cis*- and *gem*-systems. Analysis of the computed data reveals that the transition moments of the two singly excited configurations describing this band are oriented parallel to each other, but in opposite directions, thus cancelling each other and resulting in a negligibly small oscillator strength.

## Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Untersuchung kohlenstoffreicher Materialien mit Hilfe quantenchemischer Methoden. Im Mittelpunkt stehen dabei die molekularen, elektronischen und optischen Eigenschaften einer Reihe organischer Verbindungen der Klasse der Tetraethinylethene (TEE), die sich durch ein delokalisiertes  $\pi$ -System auszeichnen. Die Analyse dieser Charakteristika soll zu neuen Erkenntnissen über die Delokalisierung von  $\pi$ -Elektronen in erweiterten, acetylenischen Systemen führen.

Kapitel 1 beschreibt zunächst kurz das Gebiet der computergestützten Chemie und die verschiedenen Methoden, welche in dieser Arbeit angewendet wurden. Ferner wird auf die steigende Bedeutung dieser Berechnungstechniken als Werkzeug zum Design neuer Verbindungen und zur Vorhersage deren Materialeigenschaften hingewiesen. Anhand einer Zusammenstellung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen in  $\pi$ -konjugierten Molekülen und Polymeren werden anschliessend einige Strategien zum Design von Materialien mit optimalen Eigenschaften erläutert. Kapitel 1 schliesst mit einer Übersicht bekannter TEE-Derivate, welche als Bausteine in kohlenstoffreichen Nanomaterialien eingesetzt werden.

In Kapitel 2 werden die molekularen Strukturen der neutralen und reduzierten *p*-Nitrophenyl-Tetraethinylethene (TEEs) und *p*-Nitrophenyl-1,2-Diethinylethene (DEEs) untersucht. Von grossem Interesse ist die beobachtete, beträchtliche Strukturänderung im reduzierten *trans*-Bis(*p*-nitrophenyl) substituierten TEE. Die TEE-Brücke nimmt eine kumulenische und die Phenylringe nehmen eine quinoide Form an, während die mittlere Doppelbindung beträchtlichen Einfachbindungscharakter gewinnt. Weitere Untersuchungen über das Ausmass der  $\pi$ -Konjugation in den reduzierten Verbindungen ergaben, dass

die Bis(*p*-nitrophenyl)-TEE-Derivate, im Vergleich zu den entsprechenden DEEs, geringere Strukturänderungen in den acetylenischen Armen und eine längere zentrale Doppelbindung aufweisen. Dieses Verhalten wird durch die erweiterte  $\pi$ -Konjugation des zweidimensionalen TEE Chromophors erklärt. Ausserdem zeigen die reduzierten *trans*- und *cis*-TEEs grössere Strukturänderungen als die geminalen (*gem*) TEE-Derivate, was auf den höheren Wirkungsgrad der linearen Konjugation gegenüber der Kreuzkonjugation zurückzuführen ist.

In Kapitel 3 werden die elektrochemischen und elektronischen Eigenschaften einiger (*p*-Nitrophenyl)-TEE-Systeme vorgestellt. Die Reduktionspotentiale des ersten und zweiten Reduktionsschrittes sind identisch, was auf eine fehlende Kommunikation zwischen Nitrophenylgruppen hindeutet. Die Berechnungen hingegen zeigen deutlich, dass die Ladungen in der reduzierten Verbindung gleichmässig über das ganze  $\pi$ -System verteilt sind. Diese zwei gegenüberstehenden Betrachtungen werden durch einen Bipolaronmechanismus in Einklang gebracht.

Die erheblichen Strukturänderungen im reduzierten, *trans*-Bis(*p*-nitrophenyl)-substituierten TEE deuten auf eine leichte Rotation um die sich bildende zentrale Einfachbindung im Dianion hin. Diese Vorhersage wird in Kapitel 4 durch die berechneten niedrigen Rotationsbarrieren bestätigt. Die freie Drehbarkeit um die zentrale Bindung in der reduzierten Form wurde anschliessend elektrochemisch in der *cis-trans*-Isomerisierung einer DEE-Modellverbindung demonstriert. Versuche zur Erklärung des experimentell beobachteten photochemischen *trans-cis*-Isomerisierungsverhaltens von TEEs, die mit elektronenschiebenden [*p*-(Dimethylamino)phenyl]- und/oder elektronenziehenden (*p*-Nitrophenyl)-Gruppen substituiert sind, werden auch in Kapitel 4 vorgestellt. Die berechneten Energiepotentialkurven konnten leider die unterschiedlichen Isomerisierungsverhalten nicht erklären.

Kapitel 5 konzentriert sich auf die Studie der Elektronenaffinitäten einer repräsentativen Serie von nitrosubstituierten  $\pi$ -konjugierten kohlenstoffreichen Systemen, welche aus Doppelbindungen, Dreifachbindungen und aromatischen Ringen gebildet wurden. Folgende Richtlinien für den Entwurf von neuartigen Materialien mit hoher Elektronenaffinität sind aus den Berechnungen hervorgegangen: die elektronenziehende Nitrogruppe, Dreifachbindungen und ein zweidimensional konjugiertes Baugerüst erhöhen die Elektronenaffinität, wogegen die Einführung von Phenylringen zwischen dem Akzeptor und der konjugierter Kohlenstoffkette, die Elektronenaffinität der entworfenen Ver-

bindungen verringert, falls die Kohlenstoffkette mindestens eine Dreifachbindung enthält. Werden die Phenylringe durch heterozyklische Segmente (Thiophen und Pyridin) ersetzt, scheint eine Zunahme der Elektronaffinität zu erfolgen.

Im abschliessenden Kapitel 6 werden die optischen Eigenschaften einer Serie von Nitrophenyl- und Nitrothienyl-TEE-Derivaten mit Donor-Akzeptor-Eigenschaften beschrieben. Die berechneten Absorptionsspektren stimmen hervorragend mit den experimentell beobachteten überein. Die optischen Eigenschaften werden als Funktion des Substitutionsmusters (*trans*-, *cis*-, oder geminale Orientierung der Substituenten) und des Akzeptor-Typs (*p*-Nitrophenyl- oder 2-Nitrothienylgruppe) untersucht. Wie erwartet, zeigen die *trans*- und *cis*-linear-konjugierten Verbindungen gegenüber den geminal-kreuzkonjugierten eine bathochrome Verschiebung der energetisch tiefstliegenden Absorptionsbanden. Diese Beobachtung zeigt deutlich die geringere  $\pi$ -Elektronendelokalisierung durch Kreuzkonjugation. Die Nitrothienyl-TEE-Derivate absorbieren bei tieferer Energie als die nitrophenylierten Systeme. Dies deutet darauf hin, dass der Thiophenring eine bessere Ladungsverteilung ermöglicht. Die Berechnungen konnten auch die beobachteten Intensitäten der Absorptionbanden erklären. Bei den *trans*-Derivaten weist die energetisch zweittiefstliegende Bande gegenüber den *cis*- und *gem*-Verbindungen eine sehr geringe Intensität auf. Die Analyse der berechneten Daten ergab, dass die Übergangsmomente der zwei Konfigurationen, welche diese Bande bilden, parallel, aber in entgegengesetzter Richtung liegen. Sie heben sich daher auf und formen eine Bande mit äusserst kleiner Oszillatorstärke.