ETH zürich

ETH Library

Two-dimensional acetylenic scaffolding

extended donor-substituted perethynylated dehydroannulenes, charge-transfer chromophores, and cascade reactions

Doctoral Thesis

Author(s):
Kivala, Milan

Publication date:
2007

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-005565057

Rights / license:
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

This page was generated automatically upon download from the ETH Zurich Research Collection.
For more information, please consult the Terms of use.

Diss. ETH Nr. 17593

Two-Dimensional Acetylenic Scaffolding: Extended Donor-Substituted Perethynylated Dehydroannulenes, Charge-Transfer Chromophores, and Cascade Reactions

A dissertation submitted to the

ETH ZURICH

for the degree of

Doctor of Sciences

presented by

Milan Kivala

M. Sc., Institute of Chemical Technology, Prague, Czech Republic

born 10.5.1979

citizen of Czech Republic

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. François Diederich, examiner

Prof. Dr. Bernhard Jaun, co-examiner

Zurich 2007

This doctoral thesis describes an exciting journey through novel molecular architectures in two dimensions that are constructed by acetylenic scaffolding. This journey includes following milestones:

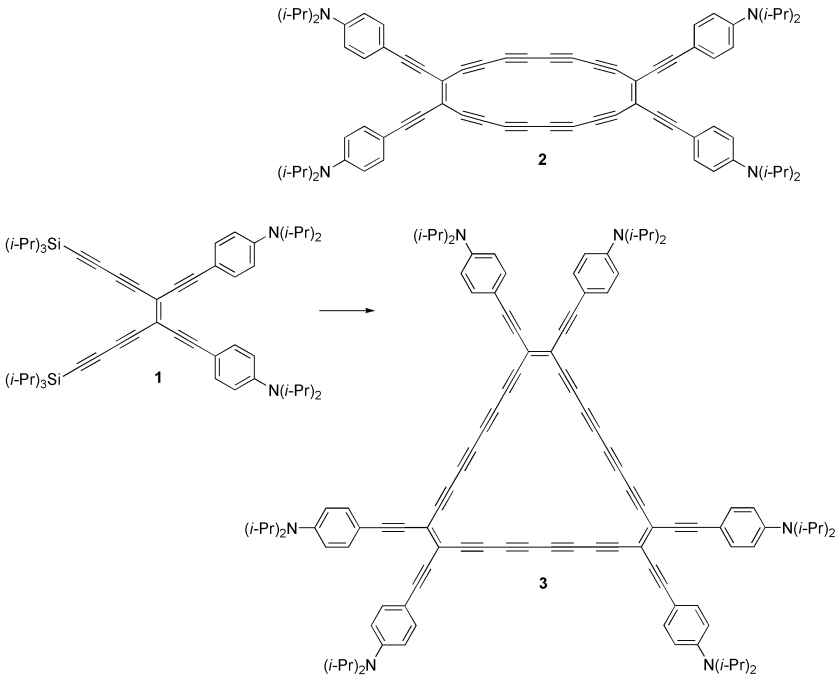
i. Synthesis and investigation of extended perethynylated dehydroannulenes featuring intense intramolecular charge-transfer (CT) interactions.
ii. Preparation and electrochemical investigation of dendritic multivalent CT chromophores acting as powerful electron reservoirs.
iii. Development of an unprecedented cascade reactions of polyynes for the construction of conjugated [AB]-type oligomers.
iv. Investigation of hitherto unexplored [2+2] cycloaddition of 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ) with alkynes giving access to a new family of non-planar CT chromphores.

In Chapter 1, a molecular construction kit for acetylenic scaffolding is introduced with an emphasis on its application to the construction of carbon-rich macrocyclic systems such as perethynylated dehydroannulenes. An overview of strong organic acceptors featuring strongly electron-withdrawing nitrile functionality (cyanocarbons) is given, followed by a survey of the most relevant investigations in this interdisciplinary field. Finally, charge-transfer chromophores incorporating powerful organic acceptors such as cyanoethynylethenes (CEEs) and 1,1,4,4-tetracyanobuta-1,3-dienes (TCBDs) are discussed.

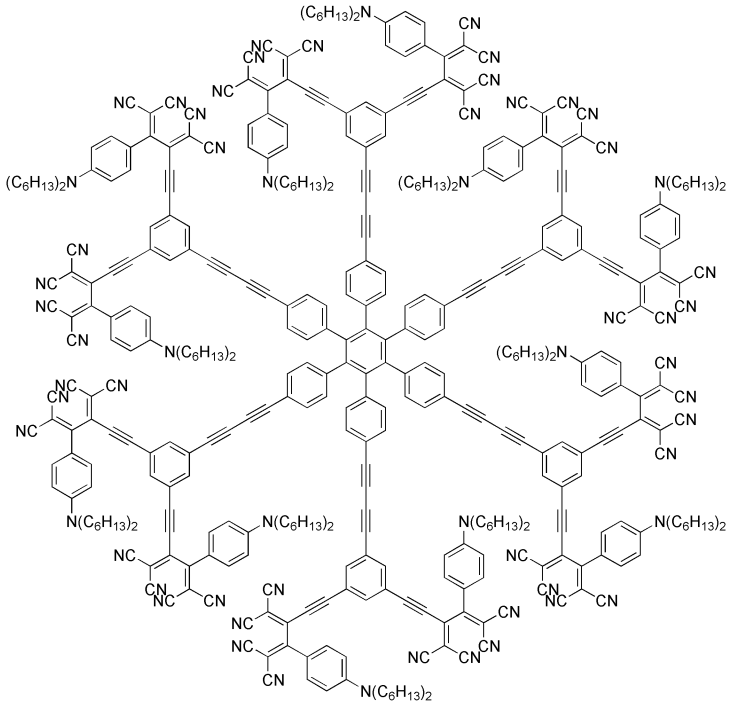
Chapter 2 presents the synthesis and properties of a family of novel perethynylated, *N*,*N*-diisopropylanilino-substituted dehydroannulenes. Starting from (*Z*)-bis(*N*,*N*-diisopropylanilino)-substituted tetraethynylethene (TEE), perethynylated octadehydro[12]- and dodecadehydro[18]annulenes were prepared by oxidative *Hay* coupling. The dodecadehydro[18]annulene bearing six peripheral *N*,*N*-diisopropylanilino substituents was characterized by X-ray crystallography. Oxidative *Hay* coupling of (*Z*)-bisdeprotected elongated building block **1**, after alkyne deprotection, afforded the unprecedented expanded hexadecadehydro[20]annulene **2** and tetracosadehydro[30]annulene **3** decorated and stabilized by peripheral electron-donating *N*,*N*-diisopropylanilino groups. UV/Vis spectroscopy furnished evidence for strong intramolecular CT interactions between the peripheral electron-donating anilino groups and the central electron-deficient cores. These interactions seem to be more effective in the $[4n + 2]$ than in the $[4n]$ π-electron

chromophores. Electrochemical studies of the newly prepared dehydroannulenes demonstrated the electron-accepting power of their all-carbon cores. Careful analysis provided indications that the antiaromatic systems are more readily reduced than the aromatic counterparts.

A novel, *N*,*N*-diisopropylaniline-substituted diplatina-dehydro[14]annulene featuring a $[Cu_2(\mu\text{-Cl})]$ bridge within the macrocyclic framework was prepared. Despite much effort, the exact nature of this bimetallic complex still remains elusive.



Chapter 3 reports on the application of [2+2] cycloaddition between tetracyanoethenene (TCNE) and donor-substituted alkynes, followed by electrocyclic ring opening of the initially formed cyclobutenes, to the construction of dendrimer-type, multivalent CT chromophores that are capable of taking up an exceptional number of electrons under electrochemical conditions, thereby acting as a type of molecular batteries. TCNE addition, having the character of a "click"-reaction, afforded dendrimer-like TCBD derivatives such as **4** in an excellent yield of 86%.



4

Detailed electrochemical investigation revealed general redox characteristics of multivalent donor-substituted TCBDs.

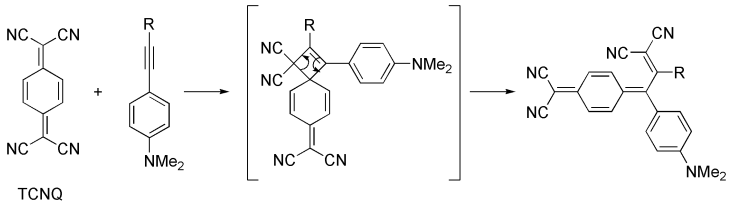
i. All *N*,*N*-dialkylanilino moieties in the multivalent systems are oxidized in a single reversible multi-electron transfer, denoting that they all behave as independent redox centers. As an example, dendritic **4** is oxidized in a unique 12-electron transfer step at +0.89 V.

ii. Each TCBD moiety accommodates two electrons. Consequently, a large number of reversible electron uptakes, centered on the dicyanovinyl units, are observed. For example, dendritic **4** with twelve TCBD moieties accepts 24 electrons in two reversible 12-electron reduction steps within an exceptionally narrow potential range between –0.70 V and –1.10 V.

Furthermore, we found C≡C bonds adjacent to the electron-accepting TCBD units to be activated for the [2+2] cycloaddition to the strong electron donor tetrathiafulvalene (TTF). This result led to the construction of a new class of conjugated [AB]-type oligomers via a cascade of sequential TCNE/TTF additions to end-capped polyynes, controlled by the electronic properties of the reacting C≡C bonds. In this cascade, 1,2-di(1,3-dithiol-2-ylidene)ethane fragments are the donor parts activating adjacent triple bonds for TCNE

addition, whereas TCBD moieties provide the activation for TTF addition. This research culminated in a one-pot, eight-step, five-component domino reaction, with the formation of a single product.

Chapter 4 describes the synthesis of a series of novel donor-acceptor molecules, featuring intense low-energy intramolecular charge-transfer bands, by hitherto unexplored regioselective [2+2] cycloaddition between 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ) and *N*,*N*-dialkylanilino-substituted alkynes. The electronic properties of these non-planar CT chromophores were investigated by means of UV/Vis spectroscopy and cyclic voltammetry (CV) as well as rotating disc voltammetry (RDV).



In dieser Doktorarbeit wird eine aufregende Reise durch neuartige zweidimensionale Molekülarchitekturen, basierend auf Acetylengerüsten, beschrieben. Dabei werden folgende Meilensteine beschritten:

i. Synthese und Untersuchung ausgedehnter perethinylierter Dehydroannulene mit dem Fokus auf starken intramolekularen Charge-Transfer-(CT)-Wechselwirkungen.

ii. Darstellung und elektrochemische Untersuchung dendritischer multivalenter CT-Chromophore, welche als leistungsstarke Elektronen-Reservoirs fungieren.

iii. Entwicklung einer bislang beispiellosen Kaskadenreaktion von Polyinen für die Konstruktion konjugierter [AB]-Oligomere.

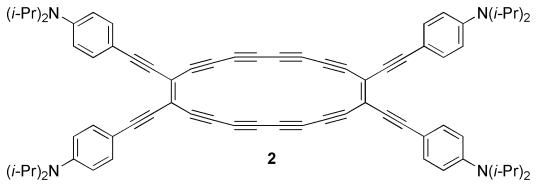
iv. Untersuchung einer bisher unerforschten [2+2]-Cycloaddition von 7,7,8,8-Tetracyanchinodimethan (tetracyanoquinodimethane, TCNQ) mit Alkinen, welche einen Zugang zu einer neuen Klasse nicht-planarer CT-Chromophore eröffnet.

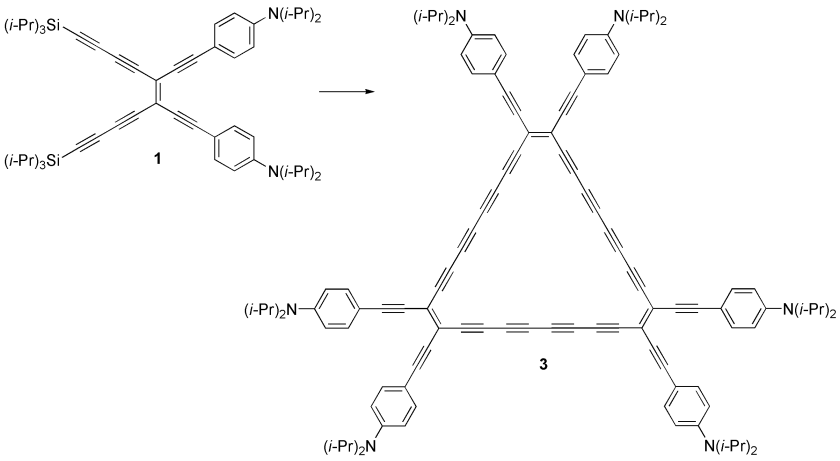
In Kapitel 1 wird ein molekularer Bausatz für Acetylengerüste mit Schwerpunkt auf der Verwendung in der Konstruktion kohlenstoffreicher Makrocyclen, wie perethinylierte Dehydroannulene, eingeführt. An eine Übersicht über starke organische Akzeptoren mit Betonung auf der stark elektronenziehenden Nitrilfunktion (Cyankohlenstoffe) schliesst sich eine Zusammenfassung über die wichtigsten Untersuchungen auf diesem interdisziplinärem Gebiet an. Abschliessend werden Charge-Transfer-Chromophore diskutiert, welche leistungsstarke organische Akzeptoren wie Cyanoethinylethene (CEE) und 1,1,4,4-Tetracyanobuta-1,3-diene (TCBD) enthalten.

Die Synthese und Eigenschaften einer Gruppe neuer perethinylierter *N*,*N*-Diisopropylanilin-substituierter Dehydroannulene werden in Kapitel 2 vorgestellt. Ausgehend von (*Z*)-Bis(*N*,*N*-diisopropylanilin)-substituiertem Tetraethinylethen (TEE) wurden mittels oxidativer *Hay*-Kupplung perethinylierte Octadehydro[12]- und Dodecadehydro[18]annulene hergestellt. Das Dodecadehydro[18]annulen mit sechs peripheren *N*,*N*-Diisopropylanilin-Substituenten wurde mit Hilfe einer Röntgenkristallstruktur charakterisiert. Oxidative *Hay*-Kupplung von zweifach entschütztem Baustein **1** liefert die beispiellosen Verbindungen Hexadecadehydro[20]annulen **2** und Tetracosadehydro[30]annulen **3**, welche mit peripheren

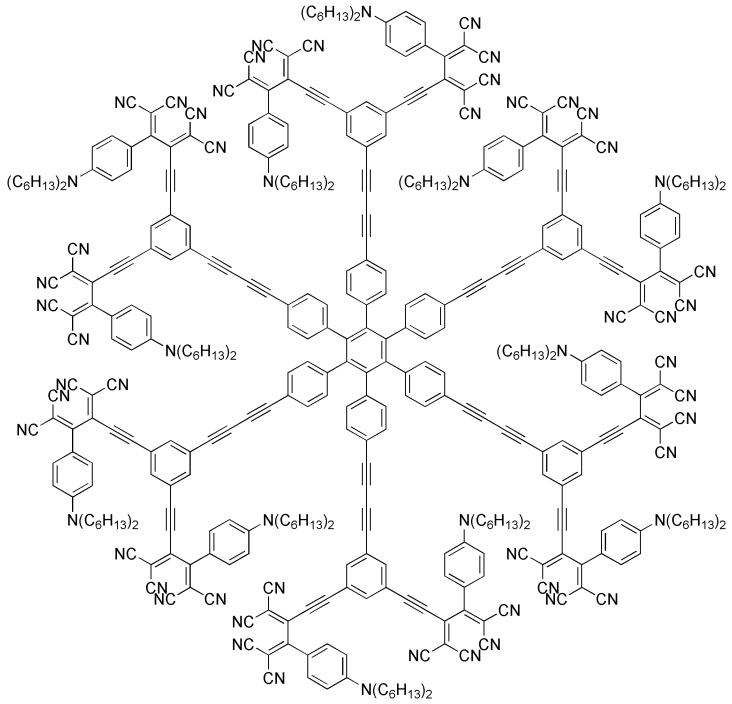
elektronenschiebenden *N*,*N*-Diisopropylanilin-Gruppen versehen sind und damit stabilisiert werden. UV/Vis-Spektroskopie erbringt den Beweis für starke intramolekulare CT-Wechselwirkungen zwischen den peripheren Anilin-Gruppen und dem zentralen elektronenarmen Kern. Diese Wechselwirkung scheint bei Chromophoren mit [4*n* + 2] π-Elektronen ausgeprägter zu sein als bei jenen mit [4*n*] π-Elektronen. Elektrochemische Studien der neuentwickelten Dehydroannulene demonstrieren das Vermögen der kohlenstoffreichen Kerne zur Elektronenaufnahme. Eine sorgfältige Analyse führt zur Annahme, dass antiaromatische Systeme leichter reduziert werden können als aromatische.

Ein neues *N*,*N*-Diisopropylanilin-substituiertes Diplatin-dehydro[14]annulen mit einer $[Cu_2(\mu\text{-Cl})]$-Brücke im makrocyclischen Gerüst wurde hergestellt. Trotz intensiver Bemühungen konnte die exakte Struktur dieses bimetallischen Komplexes nicht geklärt werden.





Kapitel 3 beschreibt die [2+2]-Cycloaddition zwischen Tetracyanethen (TCNE) und donor-substituierten Alkinen, gefolgt von elektrocyclischer Ringöffnung des zunächst gebildeten Cyclobutens. Sie findet Anwendung in der Konstruktion dendrimerer, multivalenter CT-Chromophore, welche in der Lage sind, eine ausserordentliche Anzahl an Elektronen aufzunehmen und somit als molekulare Batterien zu fungieren. Die Addition von TCNE, die den Charakter einer Click-Reaktion zeigt, liefert dendrimere TCBD-Derivate wie **4** in ausgezeichneter Ausbeute von 86%.



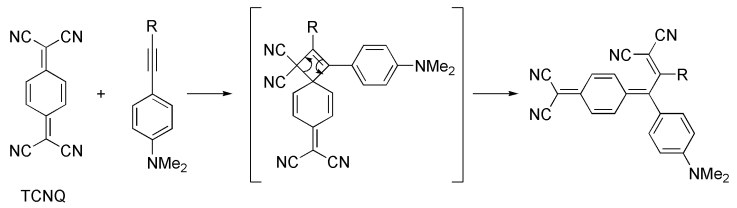
4

Detaillierte elektrochemische Untersuchungen verdeutlichten das allgemeine Redox-Verhalten multivalenter, donor-substituierter TCBDs.

i. Alle *N*,*N*-Dialkylanilin-Gruppen eines multivalenten Systems werden in einem einzigen reversiblen Multielektronen-Transfer oxidiert, wobei sie jeweils ein einzelnes unabhängiges Redoxzentrum darstellen. Dendritisches **4** wird z. B. in einem einzigen 12-Elektron-Transfer bei +0.89 V oxidiert.

ii. Jede TCBD-Einheit nimmt zwei Elektronen auf. Demzufolge wird eine grosse Anzahl an reversiblen Elektronen-Aufnahmen, lokalisiert an den Dicyanvinyl-Einheiten, beobachtet. So nimmt z. B. dendritisches **4** mit zwölf TCBD-Gruppen 24 Elektronen in zwei reversiblen 12-Elektron-Reduktionsschritten in einem ausserordentlich schmalen Potentialbereich zwischen –0.70 V und –1.10 V auf.

Des Weiteren stellten wir fest, dass C≡C-Bindungen in Nachbarschaft zu elektronenziehenden TCBD-Einheiten für eine [2+2]-Cycloaddition mit dem ausgeprägten Elektronendonor Tetrathiafulvalen (TTF) aktiviert sind. Dieses Ergebnis führte zur Konstruktion einer neuen Klasse konjugierter [AB]-Oligomere über eine Kaskade von abwechselnden TCNE/TTF-Additionen an endständig geschützte Polyine, kontrolliert durch

die elektronischen Eigenschaften der reagierenden C≡C-Bindungen. In dieser Abfolge agieren die 1,2-Di(1,3-dithiol-2-yliden)ethan-Fragmente als Donoren und aktivieren die benachbarten Dreifachbindungen für die Addition von TCNE, während die TCBD-Einheiten die Aktivierung für die TTF-Addition verursachen. Diese Untersuchungen gipfeln in einer achtstufigen Eintopf-Dominoreaktion, in der ein einziges Produkt gebildet wird.

Kapitel 4 beschreibt die Synthese einer Serie von Donor-Akzeptor-Molekülen mittels bislang unerforschter regioselektiver [2+2]-Cycloaddition zwischen 7,7,8,8-Tetracyanchinodimethan (7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane, TCNQ) und *N*,*N*-Dialkylanilin-substitutierten Alkinen, gefolgt von einer Ringöffnung des dabei gebildeten Cyclobutens. Insbesondere werden die intensiven intramolekularen Charge-Transfer-Banden diskutiert. Die elektronischen Eigenschaften dieser nicht-planaren CT-Chromophore wurden mittels UV/Vis-Spektroskopie, cyclischer Voltammetrie (CV) sowie Voltammetrie mit rotierender Scheibenelektrode (RSV) untersucht.